

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

Vorgelegt von
M.Sc. Sebastian Kazarski
aus Brandenburg an der Havel

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2019

Neuere Ballonmessungen zur Photochemie und der Menge an stratosphärischem Brom

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Pfeilsticker
PD. Dr. Michael Höpfner

Zusammenfassung

Halogene wie Chlor und Brom sind signifikant an stratosphärischen Ozonabbauprozessen beteiligt. Dabei ist die Bromkonzentration in der Stratosphäre zwar etwa 167-fach geringer als die Konzentration von Chlor, Brom ist pro Atom jedoch 60-65 mal effizienter im Abbau von Ozon. Obwohl seit Ende der 90-er Jahre eine Abnahme von (anorganischem) stratosphärischem Brom beobachtet wird, trägt es aktuellsten Studien zufolge zu einem globalen Ozonverlust von etwa 1/3 bei. In der unteren Stratosphäre der niedrigen Breiten kann es sogar bis zu 50% des Ozonverlusts verursachen.

In dieser Arbeit wird das stratosphärische Bromsystem anhand ballongestützter Himmelsstreu-lichtmessungen von Brommonoxid (BrO) unter Verwendung der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) Methode analysiert. Dabei ermöglichen Strahlungstransportrekonstruktionen in Kombination mit Inversionsverfahren und Simulationen des dreidimensionalen chemischen Transportmodells SLIMCAT die Ableitung von BrO Konzentrationen als Funktion der Höhe. Für die im Spätsommer 2014 analysierte fünf Jahre alte Luft der mittleren Breiten lässt sich daraus das anorganische stratosphärische Brom (Br_y) bzw. das gesamte Brom in der Stratosphäre zu 21.4 ± 4.8 ppt bestimmen.

Weitere Untersuchungen befassen sich mit dem photochemischen Tagesgang des Bromsystems. Hierzu werden BrO DOAS Messungen mit Modellstudien eines eindimensionalen photochemischen Modells verglichen, um die Umwandlung von BrO in das nächtliche Reservoirgas Bromnitrat (BrONO_2) sowie dessen Rückreaktion anhand der Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ respektive der Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ zu quantifizieren. Die Ergebnisse weisen dabei ein $1.5 (+0.8 - 0.4)$ mal größeres $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis auf, als es mit photochemischen Parametern der aktuellsten Jet Propulsion Laboratory (JPL)-Zusammenstellung erwartet wird. Diese Beobachtungen implizieren eine Verschiebung der Zusammensetzung im Bromsystem zu mehr BrO bzw. weniger BrONO_2 .

Abstract

Halogens such as chlorine and bromine are an important control on stratospheric ozone depletion processes. Although the bromine concentration is about 167 times smaller than the concentration of chlorine in the stratosphere, bromine is of particular interest due to its 60-65 times larger per-atom efficiency in depleting ozone. Even though a decrease in (inorganic) stratospheric bromine is observed since the late 90s, most recent studies suggest a contribution to global ozone loss of about 1/3. However, in the lower stratosphere of low latitudes, it can even cause up to 50% of ozone loss.

In this thesis, the stratospheric bromine system is analysed by balloon-borne scattered skylight measurements of bromine monoxide (BrO) using the Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) method. Radiative transfer modelling in combination with inversion methods and simulations of the three-dimensional chemical transport model SLIMCAT allow for the retrieval of BrO concentrations as a function of altitude. The inorganic stratospheric bromine (Br_y) or rather the total bromine in the stratosphere is estimated to be 21.4 ± 4.8 ppt for the five-year-old mid-latitude air probed in late summer 2014.

Further investigations address the photochemical diurnal cycle of the bromine system. To this end, BrO DOAS measurements are compared to one-dimensional photochemical model simulations. This allows to analyse the conversion of BrO into the night-time reservoir gas bromine nitrate (BrONO_2) and its back reaction by the reaction rate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ and the photolysis rate $J(\text{BrONO}_2)$, respectively. The results show a $1.5 (+0.8 - 0.4)$ times larger $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ ratio than expected with photochemical parameters of the most recent Jet Propulsion Laboratory (JPL) compilation. These observations imply a shift of the partitioning to more BrO and less BrONO_2 in the bromine system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hintergrund und theoretische Überlegungen	5
2.1	Stratosphärische Chemie	5
2.1.1	Ozon	5
2.1.2	Brom	8
2.1.3	Stratosphärischer Bromhaushalt	10
2.2	Strahlungstransport der Atmosphäre	15
2.2.1	Radiometrische Größen	15
2.2.2	Interaktion von solarer Strahlung mit Materie	17
2.2.3	Strahlungstransportgleichung	21
2.3	Methodik	23
2.3.1	Beobachtungsgeometrien	23
2.3.2	Differentielle optische Absorptionsspektroskopie	25
2.3.3	Strahlungstransportmodellierung	30
2.3.4	Berechnung der Referenzsäulendichte SCD ₀	32
2.3.5	Inversionsmethoden	33
3	Ballonkampagne	39
3.1	Timmins Ballonflug	39
3.1.1	Nutzlast der Ballongondel	41
3.2	Mini-DOAS Instrument	43
3.3	Charakterisierung des Mini-DOAS Instruments	48
4	Datenauswertung	59
4.1	DOAS Analyse	59
4.1.1	Himmelsstreulichtmessungen	60
4.1.2	Ergebnisse und Unsicherheiten der DOAS Analyse	63
4.1.3	Messungen von direktem Sonnenlicht	67
4.2	Strahlungstransportmodellierung	67
4.3	Bestimmung der Referenzsäulendichten	71
4.4	Bestimmung von Vertikalprofilen	72
5	Ergebnisse und Diskussion	75
5.1	Vertikalprofile	75
5.1.1	O ₃ und NO ₂	75
5.1.2	BrO	79
5.2	Anorganisches stratosphärisches Brom	81
5.3	J(BrONO ₂)/k _{BrO+NO₂} Verhältnis	84
5.3.1	Unsicherheiten der Reaktionsparameter J(BrONO ₂) und k _{BrO+NO₂}	84
5.3.2	Gemessene und modellierte SCDs der Sonnenaufgangsmessungen von O ₃ , NO ₂ und BrO	85

5.3.3	Analyse der Photochemie und Bestimmung des J(BrONO ₂)/k _{BrO+NO₂} Verhältnisses	87
6	Schlussfolgerung und Ausblick	91
	Anhang	97
A	Ergänzende Abbildungen	97
B	Ergänzungen zum Mini-DOAS Instrument	99
C	Ergänzungen zur Strahlungstransportmodellierung	103
	Publikationen	109
	Literatur	111

Kapitel 1

Einleitung

Ozon (O_3) zählt zu einem der wichtigsten Spurengase in der Erdatmosphäre. Etwa 90% des gesamten atmosphärischen Ozons bildet in der Stratosphäre (zwischen 10-16 und 50 km) die sogenannte Ozonschicht. Sie absorbiert zellschädigende solare ultraviolette (UV) Strahlung (mit Wellenlängen unter 380 nm) aufgrund der charakteristischen Absorptionsbanden der Ozonmoleküle. Somit ist eine intakte stratosphärische Ozonschicht von elementarer Bedeutung für die menschliche Gesundheit und das Ökosystem der Erde (Cornu, 1879; Hartley, 1880). Ferner besitzt O_3 Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich und ist aus diesem Grund auch ein Treibhausgas (Houghton u. a., 2001).

Mitte der siebziger Jahre wurde festgestellt, dass langlebige anthropogene Verbindungen wie Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFCs engl. chlorofluorocarbons) und Halone Chlor- und Bromatome freisetzen, die stratosphärisches Ozon über katalytische Zyklen abbauen können (Molina u. a., 1974; Wofsy u. a., 1975). Besonders alarmierend war die unerwartete Entdeckung des Ozonlochs, d. h. des nahezu vollständigen Ozonverlustes über der Antarktis im antarktischen Frühling 1985 (Farman u. a., 1985). Dieses Phänomen beruhte zum Teil auf den ansteigenden Konzentrationen von reaktiven Halogenen wie Chlor und Brom in der Stratosphäre. Entscheidend war jedoch die Umwandlung von chlorhaltigen stabilen Reservoirverbindungen auf Oberflächen polarer stratosphärischer Wolken. Diese heterogenen Reaktionen setzten reaktive ozonschädigende Radikale frei, die zum signifikanten Ozonverlust beitrugen (Crutzen u. a., 1986; Solomon u. a., 1986).

Als Folge der jährlichen Rückkehr des Ozonlochs auf der Südhalbkugel wurde 1987 das Montreal Protokoll für Substanzen, die die Ozonschicht abbauen, verabschiedet. Es ist 1989 offiziell in Kraft getreten und beinhaltet erste Richtlinien, um die Produktion und Emission von wesentlichen anthropogenen Ozonabbau-substanzen (ODSs engl. ozone depleting substances) wie Halogenquellgasen (CFCs, Methylbromid (CH_3Br) und bromhaltige Halone) zu reduzieren. Seitdem wurde das Protokoll in darauffolgenden Jahren durch weitere Änderungen gezielt ergänzt und angepasst (London (1990), Kopenhagen (1992), Wien (1995), Montreal (1997), Peking (2000), Montreal (2007), Kigali (2016)). Mit Hilfe dieser Vorschriften konnte ein kontinuierlicher Rückgang der Emissionen von ODSs seit der gemessenen Höchstwerte (um 1990) verzeichnet werden. Insbesondere CFCs wurden effektiv durch Verbindungen mit einem sehr geringen Ozonabbaupotential (ODP engl. ozone depletion potential), wie z. B. teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HCFCs engl. hydrochlorofluorocarbons), ersetzt. Folglich konnte auch eine weitere Zunahme des Abbaus von stratosphärischem Ozon verhindert werden (WMO, 2019). Ein Zeitpunkt für die vollständige Erholung der Ozonschicht und somit die Rückkehr zu Konzentrationsniveaus von vor 1980 wird von Klimamodellen für Mitte des einundzwanzigsten Jahrhunderts prognostiziert (Chipperfield u. a., 2017).

Neben Chlor ist Brom besonders entscheidend für den Abbau von Ozon (Wofsy u. a., 1975). Es besitzt pro Atom ein 60-65 mal höheres ODP als Chlor und trägt heutzutage mit mindestens 1/3 zum Ozonverlust bei (WMO, 2019). Trotz des beobachteten Rückgangs von langlebigen anthropogenen bromhaltigen organischen Quellgasen (SGs engl. source gases) wie CH_3Br und Halonen (größtenteils $CBrClF_2$ und $CBrF_3$), lieferten diese SGs im Jahr 2016 weiterhin einen

Beitrag von 9.1 ppt (etwa 46% des stratosphärischen Broms). Weitere 5.5 ppt (28% des stratosphärischen Broms) stammten von natürlichem CH_3Br . Die Quellgaszusammensetzung wird durch sogenannte sehr kurzlebige Substanzen (VSLs engl. very short-lived species) mit Lebenszeiten < 0.5 Jahren und Mischungsverhältnissen von typischerweise 5 ppt vervollständigt (WMO, 2019). VSLs werden vorwiegend von Plankton oder Makroalgen produziert und über Ozeanen ausgeschieden. Dazu zählen Verbindungen wie Bromoform (CHBr_3), Dibrommethan (CH_2Br_2) und Bromchlorkohlenwasserstoffe. In Regionen mit effizienter Konvektion (u. a. in Tropen und Westwindzonen) gelangen SGs von der Erdoberfläche über die Troposphäre und Tropopause in die Stratosphäre. Abhängig von ihrer Lebenszeit werden sie dort durch photochemische Reaktionen in anorganische Produktgase (PGs engl. product gases) zersetzt. Geringe Konzentrationen von PGs können auch bereits in der Troposphäre durch Oxidation von VSLs bzw. Dehalogenierung von Seesalz entstehen (Schmidt u. a., 2016) und anschließend als PGs in die Stratosphäre eintreten (WMO, 2019). Die genaue Zusammensetzung der VSLs aus Quell- und Produktgasen unterliegt jedoch zahlreichen Unsicherheiten (Fernandez u. a., 2014; Schmidt u. a., 2016; Werner u. a., 2017; Wales u. a., 2018). Aufgrund des großen Anteils von biogen produzierten SGs ($> 50\%$), ist es ferner ungewiss, wie sich dieser Anteil in einem zukünftigen Klima verändern wird.

Bromhaltige PGs formen anorganisches stratosphärisches Brom ($\text{Br}_y = \text{Br} + \text{BrO} + \text{BrONO}_2 + \text{HOBr} + \text{BrCl} + \text{HBr} + 2\text{Br}_2$) und stehen schließlich für katalytische Zyklen in der Stratosphäre zur Verfügung. Höchste Mischungsverhältnisse von Br_y wurden um die Jahrtausendwende beobachtet. Seitdem ist ein negativer Trend ersichtlich, der zwischen 2004-2014 eine Abnahme von 0.16 ± 0.07 ppt pro Jahr aufwies. Für 2016 wurde daraus ein Mischungsverhältnis von anorganischem stratosphärischem Brom zwischen 19-20 ppt abgeleitet (WMO, 2019). Diese Ergebnisse beruhen auf boden-, flugzeug-, und ballongestützten Messungen des Halogenradikals Brommonoxid (BrO) im UV-A Spektralbereich unter Anwendung der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) Methode (z. B. Harder u. a., 1998; Harder u. a., 2000; Pfeilsticker u. a., 2000; Fitzenberger u. a., 2001; Weidner u. a., 2005; Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b; Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008; Kreytcy u. a., 2013; Werner u. a., 2017) sowie auf weiteren Ballonmessungen von BrO im Submillimeter-Spektralbereich (Stachnik u. a., 2013). Die Bestimmung von Br_y aus ballongestützten Messungen von stratosphärischem BrO wird als anorganische Methode bezeichnet. Bislang haben Messungen von Direktlicht die höchste Präzision von spektralen BrO Signaturen demonstriert (Dorf u. a., 2006b). Dennoch lag der Fehler auf stratosphärisches Br_y nicht unter 12%. Ferner konnten BrO Konzentration auch erfolgreich (aber unsicherer) aus Messungen von gestreutem Himmelslicht abgeleitet werden (Weidner u. a., 2005; Kreytcy u. a., 2013). Alternativ zu der anorganischen Methode ist die organische von großer Bedeutung. Dabei werden Konzentrationen aller verfügbaren SGs (und PGs) in der Tropopause gemessen und anschließend aufsummiert (Wamsley u. a., 1998; Pfeilsticker u. a., 2000; Sturges u. a., 2000; Brinckmann u. a., 2012; Sala u. a., 2014; Navarro u. a., 2015; Werner u. a., 2017; Wales u. a., 2018). Im Jahr 2016 lieferten CH_3Br und Halone in ihrer Summe einen organischen Beitrag von $\text{Br}_y^{\text{CH}_3\text{Br} + \text{Halone}} = 14.6 \pm 0.2$ ppt. VSLs machten einen weiteren Anteil von $\text{Br}_y^{\text{VSLs}} = 5 \pm 2$ ppt aus (WMO, 2019). Diese Ergebnisse sind konsistent mit denen der anorganischen Methode, wenn auch der Beitrag von VSLs eine große Unsicherheit aufwies. Wales u. a. (2018) haben in weiteren Untersuchungen jedoch von kleineren Unsicherheiten berichtet, nämlich $\text{Br}_y^{\text{VSLs}} = 5 \pm 1$ ppt. Aufgrund der gegebenen Unsicherheiten sind Langzeitstudien essentiell für die Interpretation von Br_y -Trends. Außerdem ist der Vergleich von organischen mit anorganischen Ergebnissen von großer Bedeutung, um die Beiträge zum Bromgehalt der Stratosphäre verlässlich quantifizieren und mögliche Veränderungen im Zuge des Klimawandels besser verstehen zu können.

Anorganisches stratosphärisches Brom unterliegt außerdem einem photochemischen Tagesgang (Lary, 1996; Lary u. a., 1996). BrO liefert mit 60-70% den größten Beitrag zum anorganischen Brom während des Tages. Bromnitrat (BrONO_2) dominiert dagegen in der Nacht mit einem Anteil von 90%. Beim Sonnenuntergang reagiert BrO mit Stickstoffdioxid (NO_2) über die Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ zu BrONO_2 . Während des Sonnenaufgangs wird BrONO_2 wieder über die Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ in BrO photolysiert. In der Zusammenstellung der reaktionskinetischen Daten des Jet Propulsion Laboratory (JPL) werden große Unsicherheiten auf die Reaktionsrate (mit einem Faktor von 1.47 bei $T = 220$ K) und Photolyserate (mit einem Faktor von 1.4) angegeben (Sander u. a., 2011; Burkholder u. a., 2015). Die Unsicherheit auf $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ folgt aus der Extrapolation von Labormessungen der Reaktionsrate bei höheren Temperaturen. Der Fehler auf $J(\text{BrONO}_2)$ resultiert aus der Unsicherheit des Absorptionswirkungsquerschnitts $\sigma(\text{BrONO}_2)$ für Wellenlängen über 300 nm. Insbesondere Kreycy u. a. (2013) haben das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis zum ersten Mal anhand von ballongestützten BrO Messungen analysiert und signifikant höhere Werte von $1.7 (+0.4 - 0.2) \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{JPL}}$ bei $T = 220$ K berichtet. Dies bedeutet einerseits eine langsamere Abnahme von BrO während des Sonnenuntergangs. Andererseits jedoch auch eine schnellere Formation von BrO beim Sonnenaufgang. Aufgrund der gegebenen Unsicherheiten ist es besonders für photochemische Modelle von elementarer Bedeutung, diese wissenschaftliche Fragestellung weiter zu erörtern.

Der Fokus dieser Arbeit liegt (i) auf der Bestimmung von stratosphärischem Br_y unter Verwendung der anorganischen Methode und (ii) auf der Untersuchung der Photochemie des Bromsystems, um ein weiteres $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis abschätzen zu können. Dazu wurden Spektren im UV/sichtbaren Spektralbereich mittels eines neuen ballongetragenen Instruments unter Anwendung der Direktsonnenlicht- und Himmelsstreulichtgeometrie aufgenommen. Der Ballonflug wurde vom 7. bis 8. September 2014 durchgeführt und von der Stadt Timmins (49°N, Ontario, Kanada) gestartet. Mit Hilfe der DOAS Methode (Platt u. a., 1979) werden Spektren auf spektrale Signaturen von BrO, NO_2 und O_3 untersucht. Strahlungstransportsimulationen, Inversionsmethoden und Zusatzinformation aus einem eindimensionalen photochemischen Boxmodell (Sinnhuber u. a., 2005) und einem dreidimensionalen chemischen Transportmodell (Chipperfield, 1999; Chipperfield, 2007) erlauben die Untersuchung des photochemischen Bromsystems als Funktion der Höhe.

Diese Dissertation ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 wird ein grundlegender Überblick über die stratosphärische Chemie von Ozon und Brom gegeben. Als weitere Themenblöcke beinhaltet es die wichtigsten theoretischen Überlegungen, um die angewendeten Methoden zu verstehen. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Ballonkampagne und der ausführlichen Charakterisierung des Balloninstruments. In Kapitel 4 werden die aufgenommenen Daten ausgewertet und analysiert. Kapitel 5 umfasst die Diskussion der Ergebnisse, die Berechnung von Br_y sowie die Abschätzung des $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses. Abschließend wird eine Schlussfolgerung und ein Ausblick im letzten Kapitel gegeben.

Kapitel 2

Hintergrund und theoretische Überlegungen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die wesentlichen Aspekte der stratosphärischen Chemie von Ozon und Brom, des Strahlungstransportes für stratosphärische Ballonmessungen und der angewendeten Methoden zur Identifikation von Spurengasen gegeben. Das erste Unterkapitel 2.1 fasst die relevante stratosphärische Photochemie zusammen. In Unterkapitel 2.2 wird der Strahlungstransport mit Bezug auf stratosphärische Messungen von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht diskutiert. Das letzte Unterkapitel 2.3 befasst sich mit der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) Methode, der Strahlungstransportmodellierung, sowie den Inversionsverfahren, um Konzentrationen und Volumenmischungsverhältnisse als Funktion der Höhe bestimmen zu können.

2.1 Stratosphärische Chemie

Im ersten Abschnitt 2.1.1 dieses Unterkapitels werden die grundlegenden Mechanismen vorgestellt, die die natürliche Ozonkonzentration in der Stratosphäre steuern. Einflüsse durch anthropogene Quellen werden insbesondere anhand von bromhaltigen Halogenen diskutiert. Die Photochemie des Bromsystems, sowie dessen Unsicherheiten werden in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Der letzte Abschnitt 2.1.3 beschäftigt sich mit dem aktuellen Forschungsstand der organischen Quellgase und des anorganischen stratosphärischen Bromhaushalts.

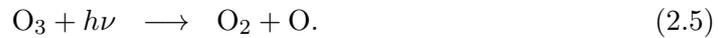
2.1.1 Ozon

Erstmalige Beobachtungen der Ozonschicht erfolgten in den zwanziger Jahren anhand von solaren UV Spektren (Dobson u. a., 1926). Eine erste Theorie zur Bildung und Zerstörung von stratosphärischem Ozon wurde 1930 von Sydney Chapman präsentiert (Chapman, 1930). Sie wird als Chapmanmechanismus bezeichnet und basiert nur auf Reaktionen von O_3 mit Sauerstoffverbindungen. Demnach entsteht die Ozonschicht durch Photolyse von molekularem Sauerstoff (O_2). O_2 wird durch Absorption von UV Photonen mit Wellenlängen ($\lambda \leq 242$ nm) in zwei Sauerstoffatome (O) aufgespalten, die sich im Triplett-Grundzustand $O(^3P)$ befinden. Sie formen anschließend über drei-Körper-Reaktionen mit O_2 , Ozon:



Der Abbau von Ozon erfolgt durch erneute Photolyse. Aufgrund der schwächeren molekularen Bindungen in Ozon- als in Sauerstoffmolekülen sind für diese Reaktion energieärmere Photonen

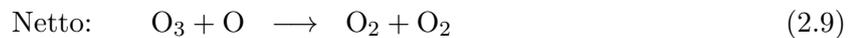
($\lambda < 1122$ nm) verantwortlich. Neben O_2 entstehen auch Sauerstoffatome im angeregten Singlett-Zustand $O(^1D)$, die durch Stöße jedoch rasch in den Grundzustand relaxieren:



Da die Sauerstoffatome über Reaktion 2.2 wieder mit O_2 zu O_3 reagieren können, geht Ozon erst durch die Reaktion mit O endgültig verloren:

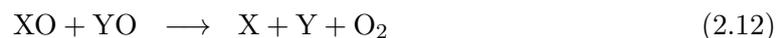


Die Reaktionen 2.2-2.5 laufen auf viel kleineren Zeitskalen ab als die Reaktionen 2.1 und 2.6. Somit lässt sich ein schneller Reaktionszyklus zwischen O und O_3 und ein langsamer zwischen O_2 und $O + O_3$ definieren. Um die Ozonkonzentration aus der Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Zyklen berechnen zu können, ist es üblich den schnellen Reaktionszyklus in einer chemischen Familie $O_x = O_3 + O(^1D) + O(^3P)$ zusammenzufassen (Chapman, 1930). Dadurch ist die Lebenszeit der gesamten Familie signifikant höher als die der einzelnen Verbindungen. Mit dem Chapmanmechanismus kann die Abhängigkeit von stratosphärischen Ozonkonzentrationen als Funktion der Höhe qualitativ erklärt werden. Jedoch sind die berechneten maximalen Konzentrationen (bei Höhen von etwa 25 km) einen Faktor 2 größer als beobachtet. In den fünfziger Jahren wurde klar, dass Ozon nicht nur durch Sauerstoffverbindungen abgebaut wird. Stattdessen tragen katalytische Zyklen mit Radikalen wie OH (Bates u. a., 1950), NO (Crutzen, 1970; Johnston, 1971), Cl (Molina u. a., 1974) and Br (Wofsy u. a., 1975) zusätzlich zum Ozonabbau bei. Diese Reaktionen laufen über:



ab, in denen X das jeweilige Radikal beschreibt. Katalytische Zyklen sind sehr effizient im Abbau von Ozonkonzentrationen, weil jedes Radikal über Reaktion 2.8 erneut für einen weiteren Ozonabbauzyklus zur Verfügung steht. Somit hat bereits eine geringe Konzentration eines Katalysators X einen großen Einfluss auf die Ozonkonzentration. Besonders Cl und Br Atome können tausende (typischerweise 10^3 - 10^5) Ozonmoleküle zersetzen, bevor sie in ein inaktives Reservoirgas umgewandelt werden (z. B. Lary, 1997; WMO, 2019).

Ein weiterer Typ von katalytischen Zyklen beinhaltet keine Reaktionen mit atomarem Sauerstoff, sondern schließt verschiedene chemische Familien von Katalysatoren wie $X = OH$ und $Y = Cl$, $X = OH$ und $Y = Br$ oder $X = Br$ und $Y = Cl$ mit ein:



Der relative Beitrag der verschiedenen Zyklen zum Ozonabbau hängt stark von der Höhe ab (Abb. 2.1 (a)). Bis zu einer Höhe von 25 km dominiert besonders der $HO_x = H + OH + HO_2$ Zyklus. Daneben liefert der kombinierte Zyklus aus $ClO_x = Cl + ClO + 2 Cl_2O_2$ und $BrO_x = Br + BrO$ den zweitgrößten Beitrag bis 18 km. Zwischen 25 und 44 km ist $NO_x = NO + NO_2$ von größter

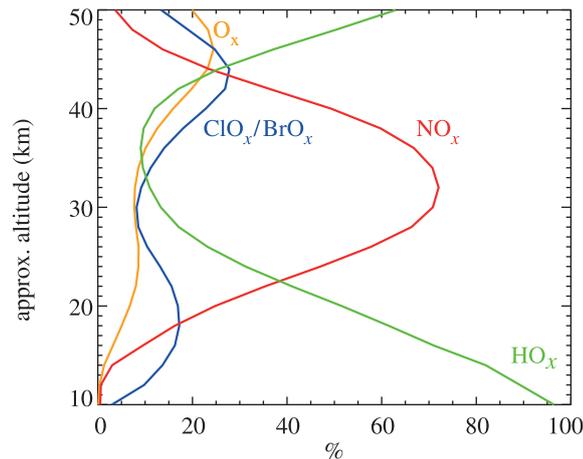


Abbildung 2.1: Relative globale mittlere Ozonverlustraten durch katalytische Zyklen als Funktion der ungefähren Höhe (engl. approx. altitude). Die Ozonverlustraten basieren auf dem zweidimensionalen NOCAR-Modell, das mit Quellgaskonzentrationen für das Jahr 2000 initialisiert wurde (Portmann u. a., 2012).

Bedeutung. Bei etwa 45 km überwiegt der $\text{ClO}_x + \text{BrO}_x$ Zyklus, wobei über 46 km wieder der HO_x Zyklus den größten Einfluss zeigt. Bei dem $\text{ClO}_x + \text{BrO}_x$ Zyklus ist jedoch zu beachten, dass er für Höhen unter 25 km besonders durch die Konzentration von BrO_x bestimmt wird. Dies resultiert aus der höhenabhängigen Konzentrationsverteilung von BrO_x (s. Abschnitt 2.1.2) und der im Vergleich zu ClO_x höheren Ozonabbaueffizienz (z. B. Brasseur u. a., 2012; Portmann u. a., 2012). Deshalb ist der Anteil von bromhaltigen SGs und schließlich das anorganische stratosphärische Brom (Br_y) entscheidend für den Ozonabbau (s. Abschnitt 2.1.3 und WMO, 2019).

Die diskutierten relativen Beiträge der katalytischen Zyklen zum Ozonabbau gelten jedoch überwiegend für die extratropische Stratosphäre. In den beiden Polarregionen existieren besondere meteorologische Bedingungen (wie beispielsweise sehr niedrige Wintertemperaturen in der unteren Stratosphäre), wodurch sogenannte polare stratosphärische Wolken (PSCs engl. polar stratospheric clouds) bei Temperaturen $\leq -78^\circ \text{C}$ entstehen können (WMO, 2014). Heterogene Reaktionen in Verbindung mit PSCs führen dabei zu einem signifikanten Anstieg des Ozonabbaus durch ClO_x und BrO_x (z. B. Molina u. a., 1987; Brasseur u. a., 1990; Hanson u. a., 1994; Douglass u. a., 2014). Als Folge kommt es insbesondere in der Antarktis zum vollständigen Abbau von Ozon und dem *Ozonloch*.

Zur Veranschaulichung des Ozonverlustes in Polarregionen zeigt Abbildung 2.2 gemittelte vertikale Ozonprofile von ballongestützten Messungen über (a) der Antarktis (am Südpol 90°S) und (b) der Arktis (in Ny-Ålesund 79°N). Die gemittelten Profile umfassen dabei Beobachtungen über einen Zeitraum von einem Jahr respektive von bis zu 25 Jahren. Insbesondere Messungen in der Antarktis (Bild (a)) demonstrieren zwischen 1990-2013 einen (fast) vollständigen Ozonverlust in der Stratosphäre im Vergleich zu Messungen von vor der Entdeckung des Ozonlochs (zwischen 1962-1971). Der vollständige Abbau von Ozon konnte zum Beispiel am 9. Oktober 2006 für Höhen zwischen 15-20 km beobachtet werden. In der Arktis (Bild (b)) weisen Langzeit-Beobachtungen zwischen 1989-2014 dagegen keinen Ozonverlust auf. Nur vereinzelte Profile wie beispielsweise vom 29. März 1996 und 1. April 2011 zeigen eine signifikante Zerstörung der Ozonschicht. Aufgrund der höheren Temperaturen und der geringeren Stabilität des arktischen Polarwirbels, ist die Ozonabnahme dabei viel geringer als in der Antarktis, obwohl ähnliche Konzentrationen von reaktiven Halogenen vorherrschen (für weitere Details s. z. B. WMO, 2019).

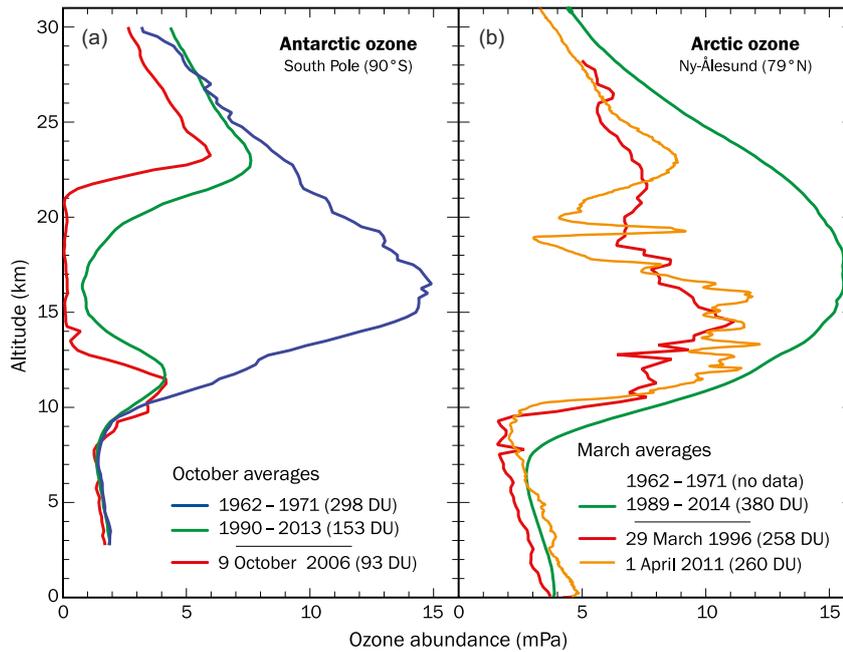
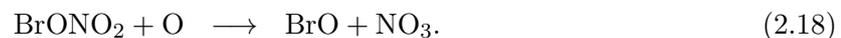
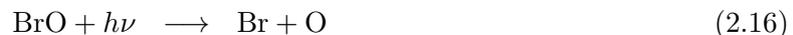
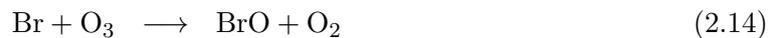


Abbildung 2.2: Ballongestützte Langzeitmessungen von polarem Ozon über (a) der Antarktis am Südpol (engl. south pole) 90°S im Oktober (engl. october) und (b) der Arktis in Ny-Ålesund 79°N im März (engl. march). Die gemessenen Ozonmengen (engl. ozone abundances) in mPa sind als Funktion der Höhe (engl. Altitude) aufgetragen, wobei sie auf gemittelten (engl. averages) vertikalen Profilen der angegebenen Zeitintervalle beruhen. Die Abbildung wurde entnommen aus WMO (2014).

2.1.2 Brom

Bromhaltige SGs (wie Halone und Methylbromid CH_3Br) werden durch Reaktionen mit OH, $\text{O}(^1\text{D})$ oder durch Photolyse in reaktive anorganische Verbindungen wie BrO_x transformiert (Wofsy u. a., 1975; Lary, 1996). In der Stratosphäre unterliegen die BrO_x Radikale anschließend einer schnellen BrO/Br Umwandlung gemäß dem katalytischen Zyklus (Reaktionen 2.7-2.9) und weiteren Reaktionen:



Obwohl BrO nur eine kurze Lebenszeit (von wenigen Sekunden) besitzt, trägt es während des Tages mit bis zu 70% zum gesamten anorganischem Brom bei. Ermöglicht wird dies durch die sehr schnell ablaufende Reaktion von Bromatomen mit Ozonmolekülen (Reaktion 2.14). Die bedeutendsten Senken von BrO sind die Photolyse (Reaktion 2.16) und Reaktionen mit NO (Reaktion 2.17), NO_2 (Reaktion 2.21) und ClO (Reaktion 2.20). Aufgrund des Tageszyklus den das Br_y -Systems ausweist, werden BrO Konzentrationen mit Eintritt der Dämmerung schnell abgebaut und in sogenannte stabile Reservoirverbindungen wie hypobromige Säure (HOBr), Bromchlorid (BrCl) und Bromnitrat (BrONO_2) umgewandelt. Im Detail laufen die Reaktionen

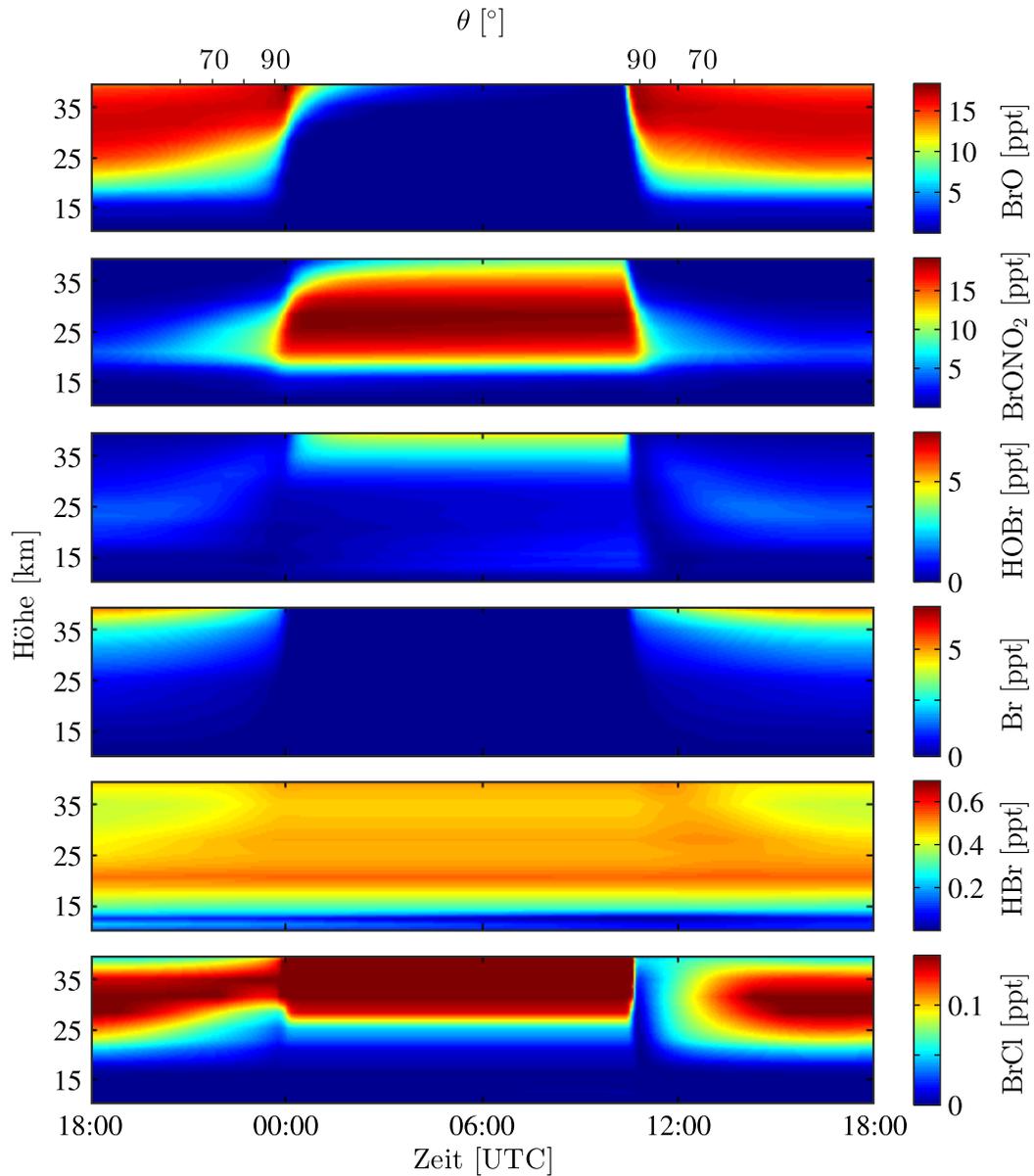
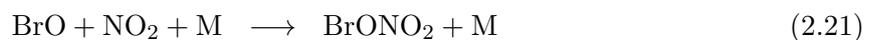
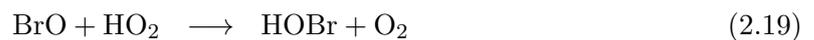


Abbildung 2.3: Simulierter Tagesgang von Volumenmischungsverhältnissen der Verbindungen des Br_y -Systems als Funktion der Höhe, Universalzeit und dem Sonnenzenitwinkel θ . Die Simulation beruht auf dem eindimensionalen photochemischen Boxmodell (Sinnhuber u. a., 2005) und umfasst die Zeitspanne des Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014. Der simulierte Tagesgang von Konzentrationen ist in Abb. A.2 im Anhang A zu finden.

in Kombination mit HO_2 , ClO , NO_2 und CH_2O ab:



$BrONO_2$ ist die wichtigste bromhaltige Reservoirverbindung, weil sie das größte Reservoir für aktive Bromverbindungen (BrO_x) in der extratropischen Stratosphäre beim Sonnenuntergang

bildet. BrONO_2 kann ferner mit kalten Schwefelsäureaerosolen heterogen zu HOBr reagieren (Erle u. a., 1998). Beim Sonnenaufgang wird BrONO_2 und HOBr zügig über die Reaktionen 2.23-2.24 bzw. Reaktion 2.25 photolysiert, denn die photolytische Lebensdauer beträgt nur einige hundert Sekunden. Dabei wird für BrONO_2 die erste Reaktion mit einer Quantenausbeute von 85% favorisiert (Burkholder u. a., 2015). Im Fall von HOBr erfolgt die Photolyse (oberhalb von 28 km) schneller als für BrONO_2 , da es eine photochemische Lebensdauer zwischen einigen Minuten und wenigen Sekunden besitzt (Lary, 1996; s. a. Abb. 2.3 und Abb. A.2 im Anhang A). Insgesamt werden BrO_x Radikale aus den folgenden Photolyseprozessen oder im Fall von HBr , durch Reaktion mit OH freigesetzt:

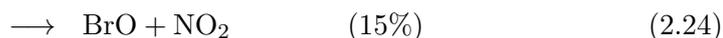


Abbildung 2.3 zeigt den Tageszyklus von Volumenmischungsverhältnissen (VMRs engl. volume mixing ratios) der Verbindungen des Br_y -Systems als Funktion der koordinierten Universalzeit (UTC engl. universal time) und Höhe. Die VMRs basieren dabei auf Rechnungen des verwendeten photochemischen 1D-Boxmodells (Sinnhuber u. a., 2005) für den Tag des Ballonfluges. Zur weiteren Veranschaulichung ist auf der obersten x-Ordinate der Sonnenzenitwinkel θ aufgetragen. BrO und BrONO_2 sind die grundlegenden Verbindungen des Br_y -Systems, weil sie zum einen die mit Abstand größten Beiträge zu Br_y liefern. Zum anderen wandeln sie sich während des Sonnenauf- und Sonnenuntergangs über Reaktion 2.21 respektive 2.24 ineinander um. Deshalb repräsentieren die Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ und die Photolyserate¹ $J(\text{BrONO}_2)$ die relevanten Größen für die quantitative Beschreibung des Br_y -Systems². Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Reaktions- und Photolyserate bedeutende Unsicherheiten aufweisen (Burkholder u. a., 2015). Als Folge kann es im Bromsystem zu einer Verschiebung der BrO und BrONO_2 Verteilung kommen. Die Untersuchung der Photochemie anhand der Ballonmessungen des Ballonfluges von Timmins erfolgt in Kapitel 5.3.3. Dabei werden ferner die Unsicherheiten der Reaktions- und Photolyserate diskutiert, welche in der aktuellsten JPL-Zusammenstellung von Burkholder u. a. (2015) aufgeführt werden.

2.1.3 Stratosphärischer Bromhaushalt

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die grundlegenden chemischen Reaktionen von (anorganischen) Halogenverbindungen mit Ozon dargestellt, die zum stratosphärischen Ozonverlust führen. Im Folgenden wird der aktuelle Forschungsstand der bromhaltigen Quellgase (SGs engl. source gases) und des daraus folgenden anorganischen stratosphärischen Broms (Br_y) präsentiert. Die bromhaltigen Quellgase werden hauptsächlich nach Eintritt in die Stratosphäre in

¹Die Photolyserate entspricht dem Photolyseratenkoeffizient $J(\text{BrONO}_2)$ (auch bekannt als Photolysefrequenz (Saiz-Lopez u. a., 2004; Roedel u. a., 2011; Chipperfield u. a., 2015).

²Da beim Sonnenaufgang ein Teil des Br_y -Systems in Form von HOBr vorliegt und schneller als BrONO_2 photolysiert wird (s. Abb. 2.3 und Abb. A.2 im Anhang A), liefern BrO Messungen besonders für Höhen unterhalb von 17 km und großen Sonnenzenitwinkeln ($> 90^\circ - 88^\circ$) nur eine bedingte Information über $J(\text{BrONO}_2)$ (Kreycy, 2012; Kreycy u. a., 2013). BrO Messungen des Sonnenaufgangs in dieser Arbeit (s. Kapitel 5.3.3) erfolgten bei Sonnenzenitwinkeln $\leq 86.7^\circ$. Somit sollte der Einfluss auf Mischungsverhältnisse von BrO durch die Photolyse von HOBr vernachlässigbar sein.

anorganische bromhaltige Produktgase (PGs engl. product gases) umgewandelt und stehen dort (durch Bildung von Br_y) für den katalytischen Zyklus BrO_x ($= \text{Br} + \text{BrO}$) zur Verfügung. Für Details zu weiteren Quellgasen katalytischer Zyklen wie beispielsweise ClO_x ($= \text{Cl} + \text{ClO} + 2\text{Cl}_2\text{O}_2$) und IO_x ($= \text{I} + \text{IO}$) wird auf WMO (2019) verwiesen.

Brom ist von besonderem Interesse, da es (auf Atombasis) ein etwa 60-65 mal höheres Ozonabbaupotential als Chlor aufweist und zu einem globalen Ozonverlust von etwa 1/3 beiträgt (WMO, 2019). In der Stratosphäre beträgt die Konzentration von Brom jedoch nur etwa 0.6% der Chlorkonzentration. Bromhaltige Quellgase lassen sich in drei Gruppierungen unterteilen: Methylbromid (CH_3Br), Halone (Brom-Fluorkohlenwasserstoffe) wie Halon-1211 (CClBrF_2), Halon-1301 (CBrF_3), Halon-2402 ($\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$) und Halon-1202 (CBr_2F_2) sowie sehr kurzlebige bromhaltige Substanzen (VSLs, engl. very short-lived species) wie z. B. Bromoform (CHBr_3) und Dibromomethan (CH_2Br_2). Die (relativen) Beiträge der SGs zum stratosphärischen Brom (s. Abb. 2.4) und weitere wichtige Eigenschaften werden im Folgenden näher diskutiert.

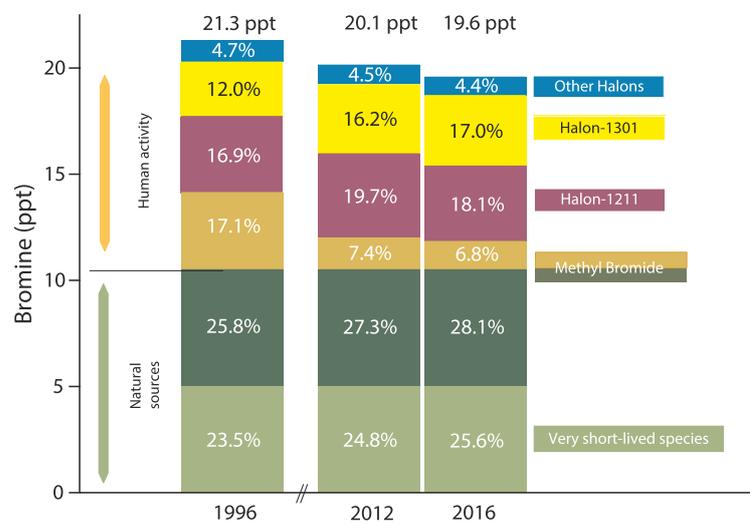


Abbildung 2.4: Mischungsverhältnisse der bromhaltigen Quellgase und relative Beiträge zum stratosphärischen Brom im Jahr 1996, 2012 und 2016. Sehr kurzlebige bromhaltige Verbindungen (VSLs, engl. very short-lived species) und der Großteil von Methylbromid (CH_3Br , engl. methyl bromide) haben natürliche Quellen (engl. natural sources). Der verbleibende Teil von CH_3Br und Halonen (engl. halons) ist dagegen auf anthropogene Quellen (durch menschliches Handeln engl. human activity) zurückzuführen. Die Kategorie „andere Halone (engl. other halons)“ repräsentiert die Summe aus Halon-1202 und Halon-2402. Von 1996-2016 haben sich Mischungsverhältnisse der VSLs im Rahmen der Genauigkeiten nicht verändert. Das Bild ist entnommen aus WMO (2019).

Methylbromid nahm im Jahr 2016 den zweitgrößten Anteil der Quellgase des stratosphärischen Broms mit 6.8 ppt (34.9%) ein und besitzt eine atmosphärische Lebenszeit von 0.8 Jahren (s. Abb. 2.4). Etwa 1.3 ppt sind dabei auf anthropogene Quellen (wie beispielsweise Pestizide und weitere Chemikalien in der Landwirtschaft) zurückzuführen. Der Großteil mit 5.5 ppt (28.1% des stratosphärischen Broms) ist jedoch natürlichen Ursprungs (und gelangt z. B. aus Ozeanen und terrestrischen Ökosystemen oder bei der Verbrennung von Biomassen in die Atmosphäre). Das höchste mittlere Mischungsverhältnis von CH_3Br wurde zwischen 1996-1998 erreicht und betrug 9.2 ± 0.8 ppt (Butler u. a., 1999; Montzka u. a., 2003). Bis zum Jahr 2015 kam es zu einer Abnahme von 2.6 ppt auf insgesamt 6.6 ppt, wobei zwischen 2015 und 2016 ein erneuter Anstieg von maximal 0.2 ppt pro Jahr beobachtet werden konnte (WMO, 2019). 2016 ergab sich daher ein Mischungsverhältnis von 6.8 ppt. Die Abnahme resultierte dabei aus der kontrollierten

Reduktion von anthropogenen Ausstößen durch das Montreal Protokoll (und dessen Erweiterungen von London (1990), Kopenhagen (1992), Wien (1995), Montreal (1997), Peking (2000), Montreal (2007) und Kigali (2016)). Als Folge konnte ferner der anfängliche größte Anteil der anthropogenen SGs in Bezug auf das stratosphärische Brom von 3.6 ppt (im Jahr 1996) auf 1.3 ppt (im Jahr 2016) gesenkt werden (s. Abb. 2.4 und WMO, 2019).

Halone gehören zu den Quellgasen mit den längsten atmosphärischen Lebenszeiten von 2-72 Jahren. Sie beruhen ausschließlich auf anthropogenen Quellen (wie z. B. Chemikalien in Feuerlöschern) und trugen im Jahr 2016 mit 7.7 ppt (39.5%) am meisten zu stratosphärischem Brom bei (s. Abb. 2.4). 2016 lieferten insbesondere Halon-1211 und Halon-1301 die größten Anteile mit 3.5 ppt (18.1%) bzw. 3.3 ppt (17%), wobei Halon-2402 und Halon-1202 nur einen gemeinsamen Anteil von 0.9 ppt (4.4%) einnahmen. Im Gegensatz zu CH_3Br erreichten die mittleren Mischungsverhältnisse der Halone erst zwischen 2007-2008 ihr Maximum von insgesamt 8.5 ppt. Seitdem kann eine Abnahme verzeichnet werden, die bis zum Jahr 2016 0.8 ppt betrug (WMO, 2019). Die Abnahme resultiert dabei aus dem Rückgang von Halon-1211, Halon-2402 und Halon-1202. Für Halon-1301 ist hingegen seit Messbeginn ein Anstieg zu beobachten, der sich zwischen 2012 und 2016 von 0.03 ± 0.01 auf < 0.01 ppt pro Jahr reduziert hat (WMO, 2019).

Chemical and Dynamical Processes Affecting VSLs

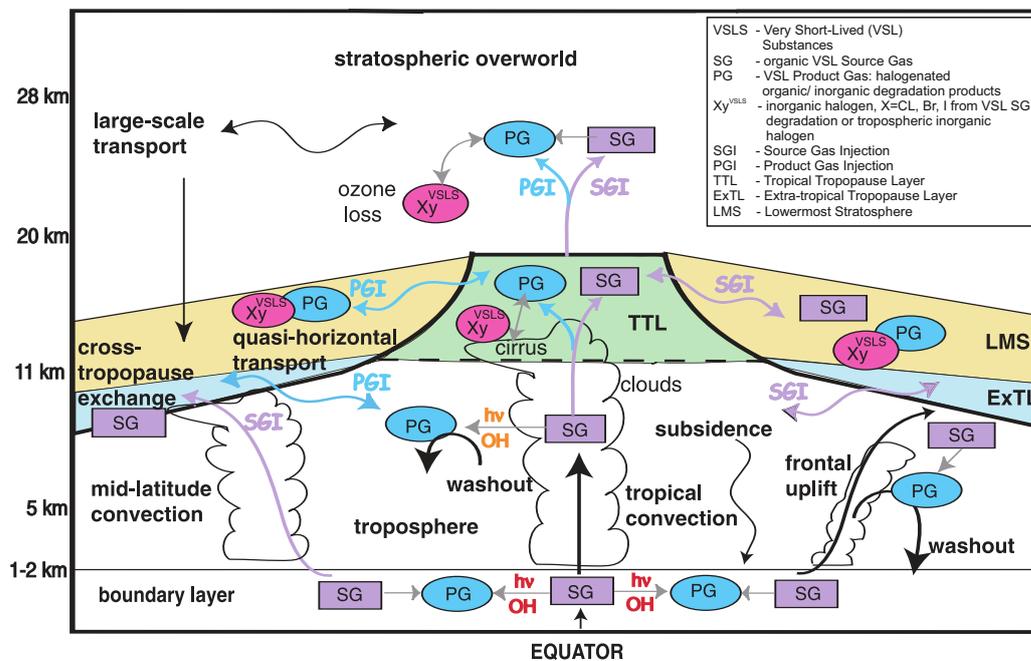


Abbildung 2.5: Grundlegende chemische und dynamische Prozesse der sehr kurzlebigen organischen Quellgase (VSLs), die während des Transports von der Erdoberfläche in die Stratosphäre auftreten. Quellgase (SGs) können dabei durch sogenannte Quellgasinjektion (SGI) die Stratosphäre erreichen und dort in anorganische Produktgase (PGs) umgewandelt werden. Alternativ können SGs auch bereits in der Troposphäre (insbesondere in der tropischen Tropopause (TTL engl. tropical tropopause layer)) in PGs übergehen und daher als PGs als Produktgasinjektion (PGI) die Stratosphäre eintreten. PGs können ferner durch Dehalogenierung von Seesalz in der Troposphäre entstehen und über die PGI in die Stratosphäre eintreten (Schmidt u. a., 2016). Weitere Abkürzungen sind der Legende zu entnehmen. Ferner handelt es sich bei der Zeichnung um eine aktualisierte Darstellung aus WMO (2007) (Abb. 2-2) durch K. S. Law (Service d'Aéronomie/CNRS, Frankreich) und P. H. Haynes sowie R. A. Cox (Universität Cambridge, England).

Sehr kurzlebige bromhaltige Substanzen (VSLs) weisen die kürzesten atmosphärischen Lebenszeiten von unter 6 Monaten auf. Sie werden beispielsweise von Plankton und Seealgen in Ozeanen gebildet und haben im Jahr 2016 durchschnittlich mit 5 ppt (25.6%) zu stratosphärischem Brom beigetragen (s. Abb. 2.4). Ihr Transport von der Erdoberfläche in die Stratosphäre unterliegt zahlreichen chemischen und dynamischen Prozessen (s. Abb. 2.5). VSLs können dabei in Form der ursprünglichen Quellgase die Stratosphäre erreichen. Dieser Prozess wird als sogenannte Quellgasinjektion (SGI engl. source gas injection) bezeichnet. Sofern sie jedoch durch Photolyse oder chemische Reaktionen mit dem Hydroxyl-Radikal OH frühzeitig in die PGs umgewandelt werden, treten sie bereits als anorganische Bromverbindungen in die Stratosphäre ein. In diesen Fall wird von der sogenannten Produktgasinjektion (PGI engl. product gas injection) gesprochen. Einen weiteren Beitrag zur PGI können PGs liefern, die durch Dehalogenierung von Seesalz in der Troposphäre entstehen (Schmidt u. a., 2016). Der erfolgreiche Transport von sehr kurzlebigen Quellgasen in die Stratosphäre kann ferner beispielsweise durch Auswaschprozesse sowie die heterogene Aufnahme an Aerosol- und Wolkentröpfchen in der Troposphäre verhindert werden. Aktuellste Studien liefern einen Beitrag von 2.2 (0.8–4.2) ppt durch SGI und weitere 2.7 (1.7–4.2) ppt durch PGI (WMO, 2019). Insgesamt werden somit Mischungsverhältnisse von 5 (3–7) ppt durch VSLs berichtet, die im Vergleich zu älteren Ergebnissen (5 (2–8) ppt im Jahr 2014) ein geringeres Unsicherheitsintervall aufweisen. Im Gegensatz zu anthropogenen Quellgasen werden VSLs nicht durch Vorgaben des Montreal Protokolls kontrolliert (WMO, 2019). Die wichtigsten Eigenschaften der bromhaltigen Quellgase sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der bromhaltigen Quellgasen im Jahr 2016. Dazu zählen die mittleren Mischungsverhältnisse, die relativen Änderungen der mittleren Mischungsverhältnisse zwischen 2015–2016, die Lebenszeiten und die Ozonabbaupotentiale (ODPs engl. ozone depletion potentials). Das jeweilige ODP wird dabei relativ zum chlorhaltigen Quellgas CFC-11 angegeben, welches ein ODP von 1 besitzt. Alle Werte beruhen auf WMO (2019) (Tabelle 1-1 und A-1).

Quellgas	Mischungsverhältnis [ppt]	rel. Änderung zwischen 2015–2016 [ppt]	rel. Änderung zwischen 2015–2016 [%]
Methyl bromide (CH ₃ Br)	6.8	+0.2	+2.5
Halon-1211 (CBrClF ₂)	3.6	-0.1	-2.9
Halon-1301 (CBrF ₃)	3.3	±0.0	±0.0
Halon-2402 (CBrF ₂ CBrF ₂)	0.42	-0.01	-1.88
Halon-1202 (CBr ₂ F ₂)	0.01	-0.001	-6.7
Br-VSLs (z. B. CHBr ₃ , CH ₂ Br ₂)	5	? ¹	? ¹

Lebenszeit [Jahre]	Ozonabbaupotential
0.8	0.6
16	6.9–7.7
72	15.2–19.0
2.5	1.7
< 0.5	sehr klein ¹

¹ Angaben sind sehr unsicher.

Das anorganische stratosphärische Brom entspricht der Summe der anorganischen bromhaltigen Produktgase, die in der Stratosphäre aus den vollständig umgewandelten Quellgasen folgen. Br_y lässt sich deshalb grundlegend entweder (1) durch Aufsummation von allen bromhaltigen Quellgasen (z. B. Wamsley u. a., 1998; Pfeilsticker u. a., 2000; Brinckmann u. a., 2012; Sala u. a., 2014; Navarro u. a., 2015) oder (2) durch Messung von stratosphärischen BrO Konzentrationen

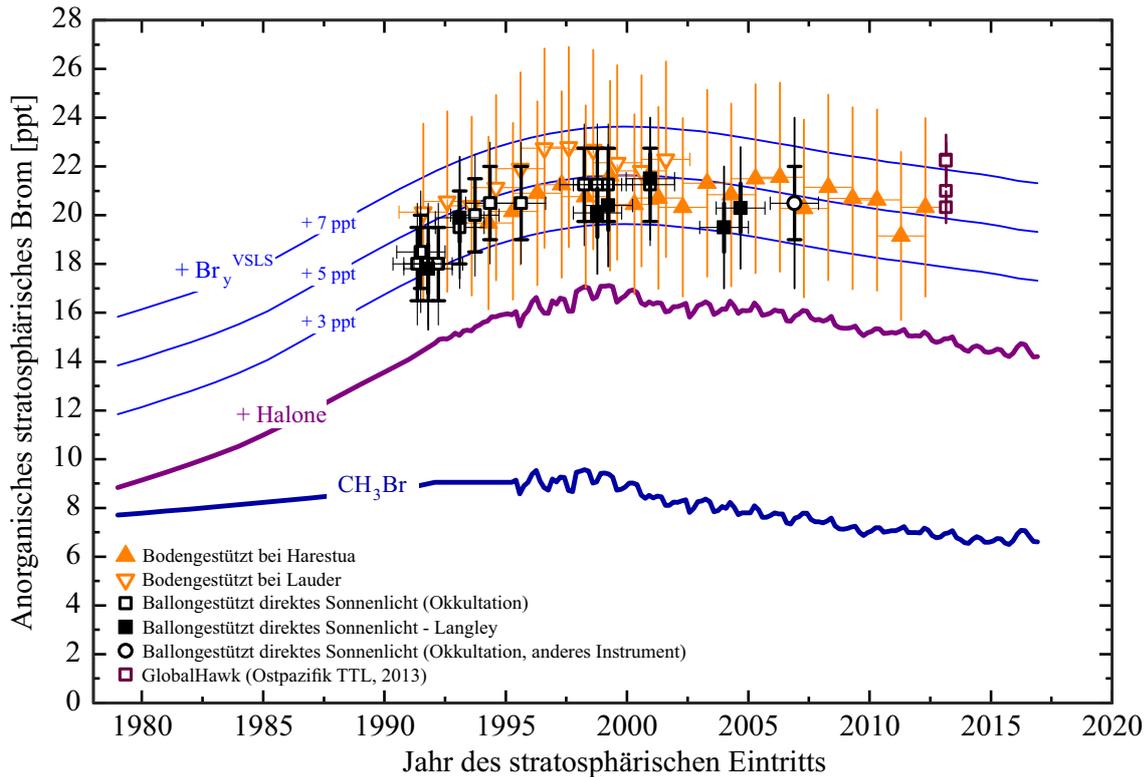


Abbildung 2.6: Anorganisches stratosphärisches Brom (Br_y) als Funktion des Zeitpunktes, an dem die untersuchten Luftmassen in die Stratosphäre eingetreten sind (Jahr des stratosphärischen Eintritts). Beobachtungen folgen aus ballongestützten (schwarze, schwarz-weiße Quadrate und schwarz-weißer Kreis; Aktualisierung von Dorf u. a. (2006b) und WMO (2014)) sowie aus bodengestützten DOAS Messungen von stratosphärischem BrO (orange und orange-weiße Dreiecke; Aktualisierung von Sinnhuber u. a., 2002; Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008). Dabei werden für das Br_y aus bodengestützte Studien Jahresmittel der gemessenen Mischungsverhältnisse bei Harestua (60°N) und Lauder (45°S) verwendet. Weitere Beobachtungen von Br_y beruhen auf flugzeuggestützten DOAS Messungen von BrO in der tropischen Tropopausenregion (s. violett-weiße Vierecke; Werner u. a., 2017). Für alle Messungen beschreiben die dünnen Fehlerbalken jeweils die gesamte Unsicherheit. Im Fall der ballongestützten Ergebnisse repräsentieren die dicken Fehlerbalken außerdem die spektrale Messungenauigkeit. Die (dicke) blaue und violette Linie zeigt den Langzeittrend von CH_3Br ($\text{Br}_y^{\text{CH}_3\text{Br}}$, Butler u. a., 1999; Montzka u. a., 2003; Carpenter u. a., 2014) respektive von der Summe aus CH_3Br und den Halonen ($\text{Br}_y^{\text{CH}_3\text{Br}+\text{Halone}}$, Butler u. a., 1999; Fraser u. a., 1999; Montzka u. a., 2003; Carpenter u. a., 2014). Die dünnen blauen Linien charakterisieren das daraus folgende Br_y durch Beiträge der bromhaltigen VLSL ($\text{Br}_y^{\text{VLSL}}$) von 3,5 oder 7 ppt. Da alle Quellgase in der Troposphäre gemessen wurden, entspricht der Messzeitpunkt dem „Jahr des stratosphärischen Eintritts“. Für stratosphärische Messungen erfolgt die Berechnung aus der Differenz zwischen Messzeitpunkt und Luftalter der untersuchten Luftmassen. Die Abbildung wurde entnommen aus WMO (2019).

und anschließender Ausnutzung des modellierten Quotienten von Br_y/BrO bestimmen (s. Kapitel 5.2 und z. B. Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b; Dorf u. a., 2008; Millán u. a., 2012; Stachnik u. a., 2013; Kreyccy u. a., 2013)). Als weitere Möglichkeit (3) können BrO Konzentrationen aus

(niedrigeren) Atmosphärenschichten verwendet werden, in denen die Umwandlung der SGs noch nicht vollständig ist. Für die richtige Berechnung von Br_y (mittels des Br_y/BrO Verhältnisses) müssen in diesem Fall zusätzlich die Beiträge der verbleibenden SGs berücksichtigt werden (Werner u. a., 2017; Wales u. a., 2018; WMO, 2019).

Abbildung 2.6 zeigt Langzeitmessungen von Br_y , die sich über die letzten 25 Jahre erstrecken. Sie sind in Abhängigkeit des Zeitpunktes, an dem die untersuchten Luftmassen in die Stratosphäre eingetreten sind, aufgetragen. Der Eintrittszeitpunkt wird dabei als *Jahr des stratosphärischen Eintritts* bezeichnet und berücksichtigt den zeitabhängigen Transport der Luftmassen innerhalb der Stratosphäre. Er ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Zeitpunkt der jeweiligen Messung und dem mittleren stratosphärischen Luftalter der untersuchten Luftmassen. Die Ergebnisse von Br_y beruhen hauptsächlich auf ballon- (z. B. Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b; Stachnik u. a., 2013; Kreycy u. a., 2013; Carpenter u. a., 2014) und bodengestützten (z. B. Sinnhuber u. a., 2002; Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008) Messungen von stratosphärischem BrO (s. schwarze und schwarz-weiße Vierecke bzw. orange und orange-weiße Dreiecke in Abb. 2.6). Weitere Ergebnisse folgen aus flugzeuggestützten BrO Studien in der tropischen Tropopausenregion (s. violett-weiße Vierecke)³ (Werner u. a., 2017). Anfang der 90er-Jahre konnten die geringsten Mischungsverhältnisse von 19.5 (15-24) ppt beobachtet werden. Darauf folgte bis etwa 1998 ein Anstieg auf maximale Mischungsverhältnisse von 22 (17-27) ppt. Seitdem wird ein negativer Trend verzeichnet, der zwischen 2004-2014 0.16 ± 0.07 ppt pro Jahr betrug. Als Folge lässt sich ein Br_y von 19-20 ppt für stratosphärische Eintrittszeitpunkte der Luftmassen im Jahr 2016 prognostizieren (WMO, 2019).

Der Langzeittrend von Br_y ist ferner kompatibel mit Messungen der bromhaltigen Quellgase. Dabei weist die Summe aus CH_3Br und Halonen (s. violette Linie in Abb. 2.6) ebenfalls das maximale Mischungsverhältnis im Jahr 1998 auf. Es betrug 16.9 ± 0.2 ppt und nimmt seitdem ab. Zwischen 2000-2016 konnte eine konstante Abnahme von 0.15 ± 0.10 ppt pro Jahr beobachtet werden, woraus 14.6 ± 0.2 ppt für Mitte 2016 folgten. Mit Berücksichtigung der VSLS ($\text{Br}_y^{\text{VSLS}}$) von 5 (3-7) ppt ergibt sich insgesamt ein Br_y von 19.6 (17.6-21.6) ppt aus der Aufsummation bromhaltiger Quellgase (s. dünne blaue Linien in Abb. 2.6).

2.2 Strahlungstransport der Atmosphäre

In diesem Unterkapitel werden die grundlegenden Prozesse des Strahlungstransports in der Erdatmosphäre erläutert. Abschnitt 2.2.1 beginnt mit den radiometrischen Größen und Erkenntnissen über das solare Spektrum. In Abschnitt 2.2.2 wird die Wechselwirkung der solaren Strahlung mit Atomen und Molekülen diskutiert. Im letzten Abschnitt 2.2.3 wird die sogenannte Strahlungstransportgleichung (RTE engl. radiative transfer equation) eingeführt. Mit ihr lässt sich der Transport von Energie (bzw. Photonen) durch ein Medium unter Berücksichtigung aller physikalischen Prozesse beschreiben.

2.2.1 Radiometrische Größen

Um direktes Sonnenlicht und Himmelsstreulicht auf spektrale Signaturen von Spurengasen untersuchen zu können, müssen radiometrische Größen eingeführt werden. Mit ihnen lassen sich

³Mischungsverhältnisse von Br_y basieren dabei auf Methode (3). Sie sind 2 (1-3) ppt größer, als Mischungsverhältnisse, die aus dem negativen Trend von Br_y mit -0.16 ± 0.07 ppt pro Jahr (unter Berücksichtigung von Methode (2)) zu erwarten sind. Ursachen für die größeren Mischungsverhältnisse sind bis zum jetzigen Zeitpunkt unklar. Ob sie beispielsweise auf einen Anstieg von Mischungsverhältnissen der VSLS in der Tropopausenregion oder unteren Stratosphäre zurückzuführen sind, muss in zukünftigen Studien untersucht werden.

die Eigenschaften der detektierten elektromagnetischen Strahlung quantifizieren.

Nach beispielsweise Petty (2006) wird die Strahlungsenergie dR_λ , die in der Zeit dt in einem Spektralbereich ($d\lambda$, $d\lambda + d\lambda$) aus einem Raumwinkel $d\Omega$ (mit SI Einheiten von Steradian [sr]) durch eine Oberfläche dA strömt, als *spektrale Strahldichte* (engl. spectral radiance) bezeichnet. Sie ist definiert über die Relation:

$$I_\lambda = \frac{d^4 R_\lambda}{dt d\lambda dA \cos(\theta) d\Omega} \quad \text{Einheit : } \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ nm sr}} \right], \quad (2.28)$$

in der θ den Winkel zwischen einfallendem Lichtstrahl und der Flächennormalen von dA bezeichnet. Ferner kann $d\Omega$ in Kugelkoordinaten durch $d\phi d\theta \sin(\theta)$ ausgedrückt werden. Mit Projektion auf das Erdkoordinatensystem ist θ auch bekannt als der Sonnenzenit- und ϕ als der Azimutwinkel. Die spektrale Strahldichte ist die elementare Messgröße für die experimentelle und theoretische Beschreibung von Strahlungstransportprozessen. Zur Messung von I_λ im UV/sichtbaren Spektralbereich werden in dieser Arbeit Gitterspektrometer eingesetzt (s. Kapitel 2.3).

Weitere Integration der spektralen Strahldichte über die halbe Hemisphäre liefert die *spektrale Bestrahlungsstärke* oder *spektrale Strahlungsflussdichte* (engl. spectral irradiance):

$$E_\lambda \equiv \int_{2\pi} d\Omega I_\lambda \cos(\theta) \quad (2.29)$$

$$= \int_{2\pi} d\phi \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} d\theta \sin(\theta) I_\lambda \cos(\theta) \quad \text{Einheit : } \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ nm}} \right]. \quad (2.30)$$

Sie beschreibt die Strahlungsenergie, die pro Zeit und Spektralbereich von einer Einheitsfläche emittiert wird oder auf diese fällt. Deshalb kann die spektrale Bestrahlungsstärke auch durch die Gleichung:

$$E_\lambda = \frac{d^3 R_\lambda}{dt d\lambda dA} = \frac{d^2 \Phi}{d\lambda dA} \quad \text{Einheit : } \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ nm}} \right], \quad (2.31)$$

ausgedrückt werden. Darin beschreibt $d\Phi$ den Strahlungsfluss in Watt [W]. E_λ wird beispielsweise verwendet, um den Energietransfer für plan-parallele atmosphärische Problemstellungen zu analysieren (z. B. Petty, 2006, Kapitel 8.2 oder Wendisch u. a., 2012).

Abschließend ist der sogenannte *spektrale aktinische Fluss* (engl. spectral actinic flux) von Bedeutung. Mit Hilfe dieser Größe lässt sich die für photochemische Reaktionen zur Verfügung stehende Strahlungsenergie und somit der Photolyseratenkoeffizient bzw. die Photolyserate (auch bekannt als Photolysefrequenz) J in $[\text{s}^{-1}]$ bestimmen (z. B. Saiz-Lopez u. a., 2004; Roedel u. a., 2011; Chipperfield u. a., 2015 oder Brasseur u. a., 2012, Kapitel 4.7, Gleichung 4.113). Der spektrale aktinische Fluss wird durch Integration der spektralen Strahldichte über die gesamte Einheitskugeloberfläche berechnet (Petty, 2006; Wendisch u. a., 2012):

$$F_\lambda = \int_{4\pi} d\Omega I_\lambda \quad \text{Einheit : } \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ nm}} \right] \quad (2.32)$$

$$= c \cdot u_\lambda. \quad (2.33)$$

u_λ definiert dabei die spektrale Energiedichte und c die Lichtgeschwindigkeit.

Solare Strahlung wird in guter Näherung durch die spektrale Strahlungsflussdichte eines schwarzen Körpers bei einer Temperatur T von etwa 5800 K beschrieben (Petty, 2006). Abbildung 2.7 zeigt die spektrale Strahlungsflussdichte als Funktion der Wellenlänge eines idealen schwarzen Körpers (bei $T = 6000$ K), sowie die der extra- und terrestrischen solaren Strahlung. Zwischen 200-1100 nm weist das extraterrestrische Spektrum charakteristische Absorptionslinien auf. Diese Linien stammen von Photonenabsorptionsereignissen in der Photosphäre der Sonne und werden

als die sogenannten Fraunhoferlinien bezeichnet (Fraunhofer, 1817; Kirchhoff, 1860a; Kirchhoff, 1860b). In der Erdatmosphäre führen schließlich stark wellenlängenabhängige Absorptions- und Streuprozesse zu einer Extinktion der solaren Strahlung. Zur Absorption tragen vorwiegend O_3 , O_2 , Wasserdampf (H_2O) sowie Kohlenstoffdioxid (CO_2) Moleküle bei.

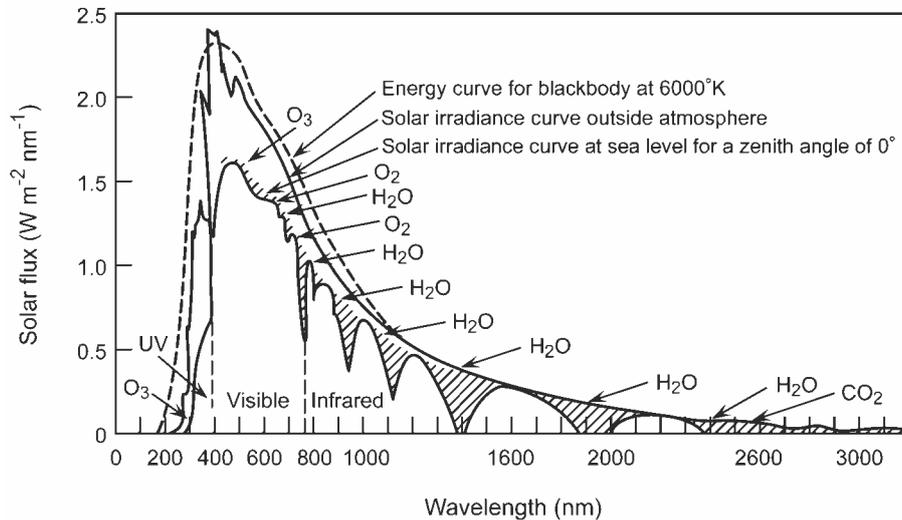


Abbildung 2.7: Extraterrestrische und abgeschwächte spektrale Strahlungsflussdichte (engl. solar flux bzw. solar irradiance) als Funktion der Wellenlänge (engl. wavelength). Spurengase wie O_3 , H_2O , CO_2 und O_2 , die zur Absorption von solarer Strahlung beitragen, sind durch die jeweiligen schraffierten Bereiche gekennzeichnet. Die gestrichelte Linie repräsentiert das Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers bei $T = 6000\text{ K}$ (Howard u. a., 1961).

2.2.2 Interaktion von solarer Strahlung mit Materie

Elektromagnetische (EM) Strahlung kann in der Atmosphäre absorbiert, emittiert oder gestreut werden. Absorptions- und Emissionsprozesse basieren auf intermolekularen Energieübergängen in Atomen oder Luftmolekülen. Streuprozesse wie Rayleigh-, Raman- oder Miestreuung treten an Luftmolekülen respektive Aerosol- oder Wolkenpartikeln auf. Dabei hängt die Art des Prozesses von dem Verhältnis zwischen der Streuteilchengröße mit Radius r und Wellenlänge λ der einfallenden EM Strahlung ab. Da in dieser Arbeit ballongestützte Absorptionsspektren mittels der DOAS Methode untersucht werden, ist in diesem Fall nur der UV und sichtbare Spektralbereich von näherem Interesse. Außerdem beziehen sich die Messungen überwiegend auf die Stratosphäre, in der keine Wolken- und nur ein vernachlässigbarer Anteil von Aerosolpartikeln vorhanden ist (s. a. Kapitel 4.2 und z. B. Deutschmann u. a., 2011). Somit dominieren in diesen Höhenregionen Rayleigh-Streuprozesse. Im Folgenden werden die relevanten Phänomene (wie Rayleigh- und Raman-Streuprozesse sowie molekulare Absorptionseffekte) aufgeführt, um den gegebenen Strahlungstransport der Ballonmessungen beschreiben zu können. Für Streueffekte an Aerosol- oder Wolkenpartikeln wird auf die Literatur verwiesen (z. B. Petty, 2006, Kapitel 11; Wendisch u. a., 2012 Kapitel 4).

Rayleigh Streuung

Rayleigh Streuung beschreibt elastische Streuprozesse von EM Strahlung an Luftmolekülen (wie z. B. O_2 oder N_2) deren Dimension viel kleiner ist als die der einfallenden Strahlung ($r \ll \lambda$).

Das gestreute Licht beruht dabei auf emittierter Dipolstrahlung eines Moleküls, das von der einfallenden EM Welle angeregt wurde. Die Streueffizienz hängt deshalb von der Oszillationsfrequenz eines Dipols ab. Für sphärische Teilchen kann sie durch den Streuwirkungsquerschnitt beschrieben werden (Miles u. a., 2001):

$$\sigma_{cross,R} = \frac{8\pi^3\alpha^2}{3\epsilon_0^2\lambda^4} \quad \text{Einheit : } [\text{cm}^2]. \quad (2.34)$$

Darin repräsentiert α die Polarisierbarkeit des streuenden Teilchens und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Besonders auffällig ist die starke Wellenlängenabhängigkeit mit λ^{-4} , die eine favorisierte Streuung von kurzwelligem Licht impliziert. Von weiterem Interesse ist die Winkelverteilung zwischen einfallender und gestreuter Strahlung. Sie wird durch die sogenannte Phasenfunktion $p(\theta)$ in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ beschrieben. Für unpolarisiertes Licht folgt (Miles u. a., 2001):

$$p(\theta) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2(\theta)). \quad (2.35)$$

Mit größter Wahrscheinlichkeit werden EM Wellen also unter einem Streuwinkel von $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 180^\circ$ gestreut.

Raman Streuung

Ramanstreuung beschreibt inelastische Streuprozessen an Molekülen (Raman, 1928). Dabei wird Energie zwischen der einfallenden EM Strahlung (bzw. dem Photon) und dem Streumolekül ausgetauscht. Als Folge kommt es zum einen zu einer Änderung des Rotations- oder Rotations-Vibrationszustands des Moleküls. Zum anderen besitzt die emittierte EM Welle eine um diese Energiedifferenz veränderte Energie. Aufgrund der Kombination aus elastischen und inelastischen Streubeiträgen weist die gestreute EM Strahlung die charakteristische Rayleighlinie umgeben von eng beieinander liegenden Ramanlinien auf (z. B. Demtröder, 2016, Kapitel 10.1.4). Für Messungen von gestreutem Himmelslicht führt Ramanstreuung zu einer Änderung der optischen Dicke der Fraunhoferlinien. Dieses Phänomen wird als der sogenannte *Ring Effect* bezeichnet (Grainger u. a., 1962).

Absorption elektromagnetischer Strahlung von Atomen und Molekülen

Durch Absorption von Photonen können Atome und Moleküle von ihrem aktuellen Zustand in einen angeregten überführt werden. Dabei muss die Energie des Photons der Energiedifferenz ΔE zwischen zwei Energieniveaus entsprechen. In Atomen sind typische Übergänge von elektronischer Natur. Sie treten bei Photonenenergien in der Größenordnung von > 1 eV auf, die Wellenlängen λ aus dem sichtbaren und dem UV Spektralbereich entsprechen. Die Energieniveaus können für wasserstoffähnliche Atome in guter Näherung durch die Rydberg-Formel

$$E_n = -R_R \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.36)$$

beschrieben werden. Darin bezeichnet R_R die Rydberg-Energie mit 13.6 eV, Z die Anzahl der Protonen des Atoms und n ($= 1, 2, \dots$) die Hauptquantenzahl. Für die Energiedifferenz ΔE_{el} zwischen zwei Energieniveaus folgt daraus: $\Delta E_{el} = \hbar\omega$. Dabei ist $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und ω die (Licht-)Kreisfrequenz des absorbierten Photons (z. B.

Demtröder, 2016; Fließbach, 2005; Petty, 2006).

In Molekülen gibt es neben elektronischen Übergängen noch weitere diskrete Energieübergänge, die als Vibrations- und Rotationsübergänge bekannt sind. Grund hierfür ist die im Vergleich zu Atomen höhere Anzahl von Freiheitsgraden. Vibrationsübergänge treten auf, wenn die Energie des Photons zwischen 10^{-2} und 10^0 eV liegt. Diese Energien werden durch Wellenlängen aus dem nahen und thermischen Infrarotbereich (1-50 μm) abgedeckt. Für ein zweiatomiges Molekül können Vibrationsübergänge aus niedrigen Anregungszuständen (mit Vibrationsquantenzahlen $\nu \sim 0, 1, 2$) in brauchbarer Näherung mit dem Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators beschrieben werden. Zur Quantifizierung von Übergängen in höhere Schwingungsniveaus muss jedoch ein anharmonischer Oszillator betrachtet werden. Die Anharmonizität resultiert zum einen aus der Dissoziation des Moleküls für große Abstände der schwingenden Atome und zum anderen aus der starken Repulsion für sehr kleine Atomabstände. Zur Beschreibung wird typischerweise das sogenannte *Morse-Potential* verwendet (s. a. Abb. 2.8 (b)), wonach sich die Energieniveaus mit Vibrationsquantenzahl ν ($= 0, 1, 2, \dots$) gemäß:

$$E_\nu = \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4D_e} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.37)$$

berechnen lassen. Dabei charakterisiert \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, D_e die Dissoziationsenergie, ω_0 die Kreisfrequenz der Grundschiwingung ($\nu = 0$), k die Federkonstante des interatomaren bindenden Potentials und μ die reduzierte Masse des Moleküls. Auffällig ist unter Berücksichtigung von Gleichung 2.37, dass die Abstände der Energieniveaus (ΔE_{vib}) nicht wie im Fall der harmonischen Näherung (s. erster Term der Gleichung) mit $\hbar\omega_0$ konstant bleiben, sondern (aufgrund des anharmonischen Anteils, s. zweiter Term der Gleichung) proportional zu ν^2 abnehmen (z. B. Demtröder, 2016; Fließbach, 2005; Petty, 2006).

Für Rotationsübergänge werden Photonen mit der vergleichsweise geringsten Energie benötigt. Sie liegt zwischen 10^{-4} - 10^{-3} eV und entspricht Wellenlängen $\lambda > 50 \mu\text{m}$. Energien von Rotationsniveaus können näherungsweise anhand des Modells eines starren Rotators berechnet werden. Sie hängen von der Quantisierung des Drehimpulses mit Rotationsquantenzahl J ($= 0, 1, 2, \dots$) sowie dem Trägheitsmoment Θ des Moleküls ab:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2\Theta} (J(J+1)). \quad (2.38)$$

Für die quantisierte Rotationsenergie zwischen zwei Übergängen ergibt sich somit: $\Delta E_{rot} = E_{J+1} - E_J = 2Bh(J+1)$. Dabei beschreibt h das Planck'sche Wirkungsquantum und $B = h/(8\pi^2\Theta)$ die Rotationskonstante in Abhängigkeit des Trägheitsmoments. (z. B. Demtröder, 2013b; Demtröder, 2016; Hertel u. a., 2010).

Aufgrund der Eigenschaft $\Delta E_{rot} < \Delta E_{vib} < \Delta E_{el}$ beschreiben Vibrations- und Rotationsübergänge die Grob- bzw. Feinstruktur von elektronischen Absorptionsspektren. Die genaue Aufspaltung der Vibrationsbanden und Rotationslinien unterliegt dabei Auswahlregeln (z. B. Petty, 2006, Kapitel 9.2). Für einen festen elektronischen Zustand sind Vibrations- und Rotationsübergänge erlaubt, sofern die Bedingungen $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ und $\Delta J = \pm 1$ erfüllt sind. Dabei charakterisiert $\Delta J = 1$ den sogenannten R-Zweig und $\Delta J = -1$ den P-Zweig. Übergänge mit $\Delta J = 0$ werden als Q-Zweig bezeichnet. Letzterer zählt für lineare Oszillatoren zu einem verbotenen Übergang und taucht deshalb nicht in entsprechenden Spektren auf. Im Fall von elektronischen Übergängen lauten die Auswahlregeln für Vibrations- und Rotationsübergänge $\Delta\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ und $\Delta J = \pm 1$.

Von weiterer Bedeutung ist die Wahrscheinlichkeit mit der ein Photon bei einem erlaubten Übergang absorbiert wird. Dieser Zusammenhang ist über den Einsteinkoeffizienten der Absorption verknüpft (z. B. Hertel u. a., 2017, Kapitel 4). Die charakteristischen Absorptionseigenschaften eines Atoms oder Moleküls werden in der Spektroskopie durch den sogenannten Absorptionswirkungsquerschnitt (engl. absorption cross section) σ beschrieben. Er ist ein Maß für die Absorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Wellenlänge (z. B. Hertel u. a., 2017, Kapitel 5.2.2) und aufgrund der genau determinierten Position der Absorptionsbanden bzw. -linien für jedes Molekül einzigartig.

Abschließend werden typische Energieübergänge im UV und sichtbaren Spektralbereich anhand des zweiatomigen Moleküls BrO diskutiert. Hierzu dient der BrO Absorptionswirkungsquerschnitt von Wilmouth u. a. (1999) bei einer Temperatur von 228 K, welcher später (in Kapitel 4) für die Analyse der gemessenen Spektren verwendet wird. Er ist in Abbildung 2.8 (a) als Funktion der Wellenlänge dargestellt und beschreibt die Vibrationsübergänge (ν', ν'') des elektronischen Übergangs $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$. Die verschiedenen Absorptionsbanden charakterisieren dabei die elektronischen Vibrationsübergänge, welche von dem niedrigsten Vibrationsenergieniveau $\nu'' = 0$ des elektronischen Grundzustands X in ein Vibrationsenergieniveau ν' des ersten elektronisch

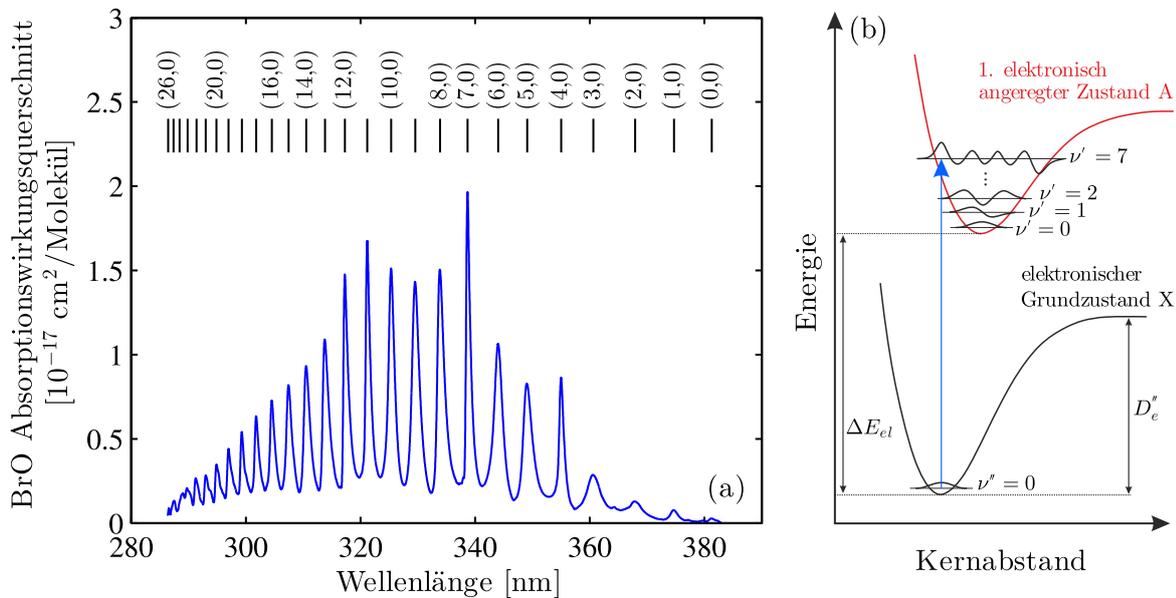


Abbildung 2.8: (a) BrO Absorptionswirkungsquerschnitt als Funktion der Wellenlänge für die Vibrationsübergänge (ν', ν'') des elektronischen Übergangs $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ bei einer Temperatur von 228 K (Wilmouth u. a., 1999). Vibrationsübergänge treten dabei von dem niedrigsten Vibrationsenergieniveau $\nu'' = 0$ des elektronischen Grundzustands X in Vibrationsenergieniveaus $\nu' = 0$ bis $\nu' = 26$ des ersten elektronisch angeregten Zustands X auf (s. a. Bild (b)). (b) Schematische Darstellung des Elektronenvibrationsübergangs (7,0) anhand der Potentialkurven (die beispielsweise mit dem Morse-Potential beschrieben werden können) für die genannten elektronischen Zustände des BrO Moleküls. Für den (7,0) Übergang ist der Absorptionswirkungsquerschnitt am größten, weil dieser Übergang aufgrund der Kompatibilität der Vibrations-Wellenfunktionen am wahrscheinlichsten ist. Zusätzlich ist die Dissoziationsenergie D'_e (des Grundzustands) sowie die Energiedifferenz ΔE_{el} der elektronischen Zustände eingezeichnet.

angeregten Zustands A erfolgen (s. a. Abb. 2.8 (b)). Insgesamt können 27 Übergänge (mit $\nu' = 0$

bis $\nu' = 26$) beobachtet werden, wobei die Energiedifferenz $\Delta E_{\nu',\nu''}$ zwischen zwei Energieniveaus eines Übergangs (aufgrund des anharmonischen Potentials) als Funktion der Energie abnimmt. Dabei ist $\Delta E_{\nu',\nu''}$ gleich der Summe aus ΔE_{el} und $E_{\nu'} - E_{\nu''}$ (s. a. Gleichung 2.37).

Der Absorptionswirkungsquerschnitt für die Wellenlänge eines elektronischen Vibrationsübergangs (bzw. die Stärke einer Absorptionsbande) lässt sich mit dem sogenannten *Franck-Condon-Prinzip* erklären (z. B. Demtröder, 2013b; Demtröder, 2016; Hertel u. a., 2010). Hierbei wird angenommen, dass sich der Abstand der Atomkerne des Moleküls während des sehr schnellen elektronischen Übergangs nicht ändert. Als Folge ist der Übergang nur dann wahrscheinlich, wenn die Vibrationswellenfunktionen für den Anfangs- und Endzustand eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen. Die größte Übergangswahrscheinlichkeit folgt somit für einen vertikalen Übergang (s. Abb. 2.8 (b)). Im Fall von BrO beschreibt der Vibrationsübergang (7,0) einen vertikalen Übergang, weil er den größten Absorptionswirkungsquerschnitt (bzw. die stärkste Absorptionsbande) aufweist (s. Abb. 2.8 (a)). Der genaue Übergang zwischen den Vibrationsenergieniveaus wird anhand des blauen Pfeils in Abbildung 2.8 (b) veranschaulicht. Neben den elektronischen Vibrationsübergängen treten natürlich auch Rotationsübergänge auf, die qualitativ eine feine Struktur jeder Absorptionsbande beschreiben. Aufgrund der zu geringen spektralen Auflösung (0.4 nm) ist diese Feinstruktur (in Abb. 2.8 (a)) jedoch nicht zu erkennen. Bezogen auf die Linienform der Vibrationsbanden führt die Feinstruktur ferner nur zu einer sehr geringen Änderung.

Für die Analyse von Spurengasen im UV und sichtbaren Spektralbereich (unter Verwendung der DOAS Methode und dem Einsatz von Gitterspektrometern) liegen typische spektrale Auflösungen bei ≥ 0.5 nm (s. Kapitel 3.2 und z. B. Platt u. a., 2008). Aus diesem Grund wird für weitere Details zu Rotationsübergängen bei elektronischen Übergängen auf die Literatur verwiesen (z. B. Demtröder, 2016, Kapitel 9; Hertel u. a., 2010, Kapitel 15).

2.2.3 Strahlungstransportgleichung

Die Strahlungstransportgleichung (RTE) beinhaltet alle physikalischen Prozesse, die die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in der Erdatmosphäre beeinflussen. Im Detail beschreibt sie die Änderung dI_λ der einfallenden spektralen Strahldichte I_λ nach Durchdringen einer infinitesimalen Atmosphärenschicht ds . Die RTE lässt sich somit über vier Grundterme formulieren: Abschwächung von I_λ durch Absorptions- und Streuprozesse, sowie Zunahme von I_λ durch Emissions- und Streuprozesse in die Ausbreitungsrichtung der spektralen Strahldichte (z. B. Petty, 2006; Wendisch u. a., 2012). Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dI_\lambda}{ds} &= -\frac{dI_\lambda^{abs}}{ds} - \frac{dI_\lambda^{streu,a}}{ds} + \frac{dI_\lambda^{emis}}{ds} + \frac{dI_\lambda^{streu,b}}{ds} \\ &= -\sigma_{cross,A} n_A I_\lambda - (\sigma_{cross,R} n_R + \sigma_{cross,M} n_M) I_\lambda + \sigma_{cross,A} n_A P_\lambda + \\ &\quad \frac{(\sigma_{cross,R} n_R + \sigma_{cross,M} n_M)}{4\pi} \int d\phi' d\theta' \sin(\theta') p(\phi, \theta; \phi', \theta') I_\lambda(\phi', \theta'). \end{aligned} \quad (2.39)$$

In der RTE bezeichnet σ_{cross} den jeweiligen Wirkungsquerschnitt der Absorption (A), Rayleigh- (R) oder Miestreueung (M). n repräsentiert die Teilchendichte (bzw. Konzentration) der verfügbaren Moleküle bei jeweils einem der genannten Prozesse. Ferner werden Emissionsprozesse über das Planck'sche Strahlungsgesetz P_λ beschrieben. Im letzten Term gibt die Phasenfunktion $p(\phi, \theta, \phi', \theta')$ die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Photon aus Richtung (ϕ', θ') in die Richtung (ϕ, θ) gestreut werden kann. Unter Verwendung der Relation $\beta_\lambda = \sigma_{cross} \cdot n$ lässt sich der

Absorptions- und Streukoeffizient zu $\beta_{\lambda,A}$ respektive $\beta_{\lambda,S} = \beta_{\lambda,R} + \beta_{\lambda,M}$ definieren. Aus der Summe beider Koeffizienten folgt der Extinktionskoeffizient $\beta_{\lambda,e}$. Somit vereinfacht sich Gleichung 2.39 zu:

$$\frac{dI_{\lambda}}{ds} = -\beta_{\lambda,e} I_{\lambda} + \beta_{\lambda,A} P_{\lambda} + \frac{\beta_{\lambda,S}}{4\pi} \int d\phi' d\theta' \sin(\theta') p(\phi, \theta; \phi', \theta') I_{\lambda}(\phi', \theta'). \quad (2.40)$$

Eine brauchbare analytische Lösung der RTE lässt sich nur für spezielle Randbedingungen berechnen. Deshalb werden im Allgemeinen numerische Verfahren angewendet, die in sogenannten Strahlungstransportmodellen (RTMs engl. radiative transfer models), wie z. B. SIRO (Oikarinen u. a., 1999; Loughman u. a., 2004), SCIATRAN (Rozanov u. a., 2000; Rozanov, 2001; Rozanov u. a., 2001) oder McArtim (Deuschmann u. a., 2011) zum Einsatz kommen. In allen RTMs wird die RTE für eine sphärische Atmosphäre gelöst. Diese Bedingung ist essentiell für die Simulation von spektralen Strahldichten, die unter kleinen Winkeln mit Bezug zum Horizont beobachtet werden. Für ballongestützte Messungen von Himmelsstreulicht liegen die Winkel typischerweise in einem Bereich von -5 bis 0.5° . In dieser Arbeit wird das Monte-Carlo-RTM McArtim für die Simulation von Himmelsstreulicht verwendet. Für Simulationen von direktem Sonnenlicht kommt dagegen das Modell DAMF (Schulte, 1996) zum Einsatz. Da in diesem Fall keine Emissions- und Streuprozesse für die Zunahme von I_{λ} auftreten, wird in DAMF eine vereinfachte RTE für eine brechende und sphärische Atmosphäre gelöst. Sie besteht nur aus dem ersten Term der rechten Seite der Gleichung 2.40.

2.3 Methodik

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten experimentellen und theoretischen Methoden erläutert, um aus gemessenen Spektren von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht Konzentrationen von Spurengasen ableiten zu können. Das Unterkapitel beginnt mit der Beschreibung der Beobachtungsgeometrien, mit denen direktes Sonnenlicht und Himmelsstreulicht während des Ballonfluges gemessen wird (Abschnitt 2.3.1). Anschließend wird die DOAS Methode und der sogenannte DOAS-Fit in Abschnitt 2.3.2 diskutiert. Dies liefert die sogenannten differentiellen schrägen Säulendichten, die in Verbindung mit der Referenzsäulendichte (s. Abschnitt 2.3.4), die schrägen Säulendichten ergeben. Weitere Erläuterungen umfassen die Berechnung von Luftmassenfaktoren mittels Strahlungstransportmodellen in Abschnitt 2.3.3. Die Luftmassenfaktoren erlauben mit Hilfe von Inversionsmethoden die Ableitung von Vertikalprofilen aus den gemessenen schrägen Säulendichten. Hierfür werden im letzten Abschnitt 2.3.5 zwei Inversionsmethoden vorgestellt. Dazu zählt die Maximum-a-posteriori- und Tikhonov-Phillips-Regularisierungsmethode.

2.3.1 Beobachtungsgeometrien

Während des Ballonfluges werden spektrale Strahldichten beim Ballonaufstieg, dem Sonnenuntergang und dem Sonnenaufgang gemessen. Dabei muss für die Aufnahme von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht zwischen verschiedenen Beobachtungsgeometrien unterschieden werden. Zur Messung von direktem Sonnenlicht wurde bei vergangenen Ballonflügen ein DOAS Instrument mit einem sogenannten Sonnenfolger verwendet (z. B. Ferlemann u. a., 1998; Harder u. a., 1998; Bösch u. a., 2001; Dorf u. a., 2006a; Butz u. a., 2006). Das Teleskop des Instrumentes ist auf die Mitte der Sonnenscheibe gerichtet und folgt kontinuierlich ihrer Position. Es erlaubt die Messung von Photonen, die sich auf direktem Weg von der Sonne zum Instrument bewegen. Das bei diesem Ballonflug verwendete Mini-DOAS Instrument verfügt über keinen Sonnenfolger. Stattdessen wird eine Streuscheibe permanent von Sonnenlicht bestrahlt und dem Sonnenstand durch Drehung der Ballongondel gefolgt (s. Kapitel 3). Für die Messung von Himmelsstreulicht kommen Teleskope zum Einsatz, die unter verschiedenen Winkeln in Bezug zum Horizont ausgerichtet werden. Diese Winkel werden auch als Elevationswinkel α bezeichnet und charakterisieren die Sichtlinie (LOS engl. line-of-sight) durch die Atmosphäre. Sie definieren ferner die sogenannte *Limb*-Beobachtungsgeometrie, die für zahlreiche flugzeug- und ballongestützte Messungen in der Vergangenheit eingesetzt wurde (z. B. Ferlemann u. a., 1998; Harder u. a., 1998; Weidner u. a., 2005; Prados-Roman u. a., 2011; Großmann, 2014; Hüneke, 2016; Werner u. a., 2017). Die Anzahl der Photonen, die durch Streuprozesse (an Luftmolekülen, Wolken- und Aerosolpartikeln, oder der Erdoberfläche) in die LOS gelangt, trägt schließlich zur gemessenen spektralen Strahldichte bei.

Die verschiedenen Beobachtungsgeometrien sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Während des Ballonaufstiegs wird direktes Sonnenlicht unter einer Sichtlinie zwischen Sonne und Instrument beobachtet (s. Abb. 2.9 (a)). Die Sichtlinie wird dabei durch die Ballonhöhe z und dem Sonnenzenitwinkel am Ballon θ_B beeinflusst. Für Messungen beim Sonnenuntergang und dem Sonnenaufgang befindet sich der Ballon bei seiner (näherungsweise) maximalen Flughöhe z_m . In diesem Fall hat nur der Sonnenstand (also der Sonnenzenitwinkel) einen Einfluss auf die Sichtlinie und die detektierten Photonen (s. Abb. 2.9 (b)).

Im Fall von Himmelsstreulicht wird beim Ballonaufstieg ein konstanter Elevationswinkel von -0.5° verwendet (s. Abb. 2.9 (c)). Dieser Winkel gewährleistet die längsten Sichtlinien und somit die höchste Sensitivität von Himmelsstreulichtmessungen in Kombination mit der DOAS Methode (s. Abschnitt 2.3.3). Messungen beim Sonnenunter- und Sonnenaufgang erfolgen ebenfalls bei maximaler Flughöhe des Ballons. Zur Bestimmung von vertikalen Profilen werden dabei jeweils

verschiedene Elevationswinkel (zwischen -5° bis 0.5°) von den Teleskopen angefahren (s. Abb. 2.9 (d)). Die vertikale Höhe jeder Sichtlinie in Abhängigkeit eines Winkels lässt sich über die Tangentenhöhe z_t berechnen. Sie ist definiert als diejenige Höhe, die dem kleinsten Abstand der LOS zur Erdoberfläche entspricht (Burrows u. a., 2011; Gottwald u. a., 2011). Für kleine Tangentenhöhen liegen die letzten Streupunkte (der in die Sichtlinie gestreuten Photonen) näher am Beobachter als für größere Tangentenhöhen (Pukite u. a., 2008). Dies liegt an der abnehmenden Konzentration von Luftmolekülen mit der Höhe und somit höheren Effizienz von Rayleigh-Streuung, aber auch an der möglichen Gegenwart von Wolken in der Troposphäre (Kaiser u. a., 2004; Petty,

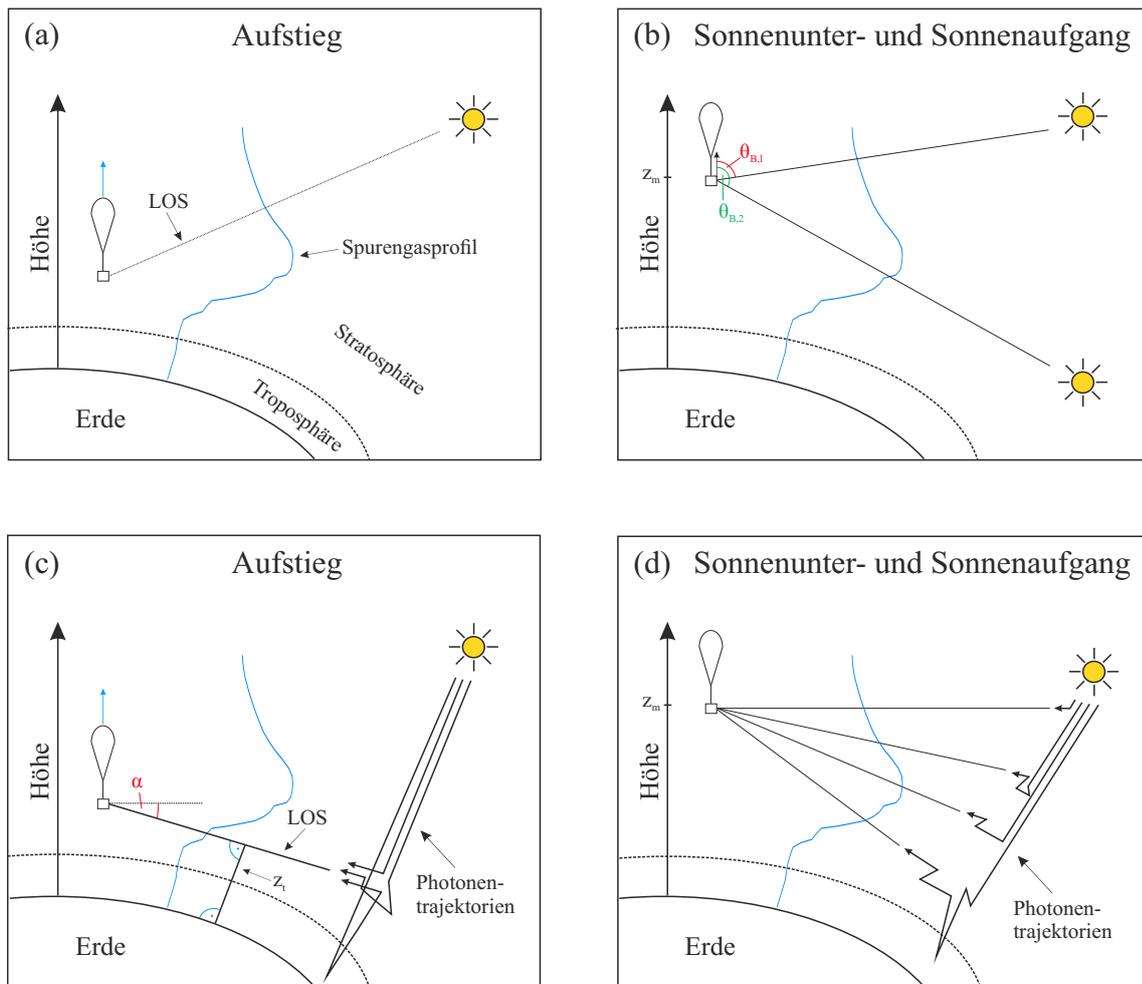


Abbildung 2.9: Verwendete Beobachtungsgeometrien zur Messung von direktem Sonnenlicht (a), (b) und Himmelsstreulicht (c), (d) beim Ballonaufstieg und beim Sonnenunter- und Sonnenaufgang. Für Messungen des direkten Sonnenlichts wird dem Sonnenstand gefolgt. Dabei werden nur (ungestreuete) Photonen in einer direkten Sichtlinie (LOS) zwischen Sonne und Instrument detektiert. Die LOS wird durch die Ballonhöhe z und den Sonnenzenitwinkel am Ballon θ_B beeinflusst. Sonnenunter- und Sonnenaufgangsmessungen erfolgen bei maximaler Flughöhe des Ballons z_m in Abhängigkeit von θ_B . Himmelsstreulichtmessungen werden während des Aufstiegs bei einem konstanten Elevationswinkel relativ zum Horizont mit Tangentenhöhe z_t aufgenommen (c). Beim Sonnenunter- und Sonnenaufgang erfolgt die Messung unter Verwendung von verschiedenen Elevationswinkeln bei konstanter Höhe z_m (d). Die Photonentrajektorien beschreiben mögliche Lichtwege der Photonen, die in die jeweilige LOS gestreut werden.

2006; Pukite u. a., 2008).

2.3.2 Differentielle optische Absorptionsspektroskopie

Die DOAS Methode beruht auf dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz (Platt u. a., 2008), das unter Vernachlässigung der additiven Emissions- und Streuterme aus der RTE (Gleichung 2.40) folgt:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[- \int_L ds \beta_e(\lambda, s, p, T) \right]. \quad (2.41)$$

Es beschreibt die Extinktion einer anfänglichen spektralen Referenz-Strahldichte $I_0(\lambda)$ entlang des Weges L . In der Atmosphäre resultiert die Extinktion aus Absorptionsprozessen durch Spurengase und aus Streuprozessen an Luftmolekülen oder Aerosolpartikeln. Der Extinktionskoeffizient $\beta_e(\lambda, s, p, T)$ in Gleichung 2.41 lässt sich somit als die Summe aus den Konzentrationen $n_i(s)$ und den (druck- bzw. temperaturabhängigen) Absorptionswirkungsquerschnitten $\sigma_i(\lambda, p, T)$ der Spurengasmoleküle i sowie aus den Streuprozessen $\beta_S(\lambda, s)$ formulieren:

$$\beta_e(\lambda, s, p, T) = \sum_i \sigma_i(\lambda, p, T) \cdot n_i(s) + \beta_S(\lambda, s). \quad (2.42)$$

Das Ziel der DOAS Methode ist die Definition einer Größe, aus der die Molekülkonzentrationen (entlang des Lichtweges) abgeleitet werden können. Da Spurengase hoch- und niedrigfrequente spektrale Eigenschaften aufweisen, wird dazu der jeweilige Absorptionswirkungsquerschnitt in beide Komponenten aufgespalten (s. Abb. 2.10 (a)). Die hochfrequente Komponente $\sigma_{d,i}$ beschreibt die sogenannten *differentiellen* und schwachen Absorptionsstrukturen von Molekülen im UV/sichtbaren Spektralbereich. Niedrigfrequente und sogenannte breitbandige Absorptionsstrukturen $\sigma_{b,i}$ sind dagegen charakteristisch für stark absorbierende Moleküle (wie beispielsweise O_3 für Wellenlängen < 330 nm) und für die Extinktion durch Streuprozesse. Für den Absorptionswirkungsquerschnitt folgt somit:

$$\sigma_i = \sigma_{d,i} + \sigma_{b,i}. \quad (2.43)$$

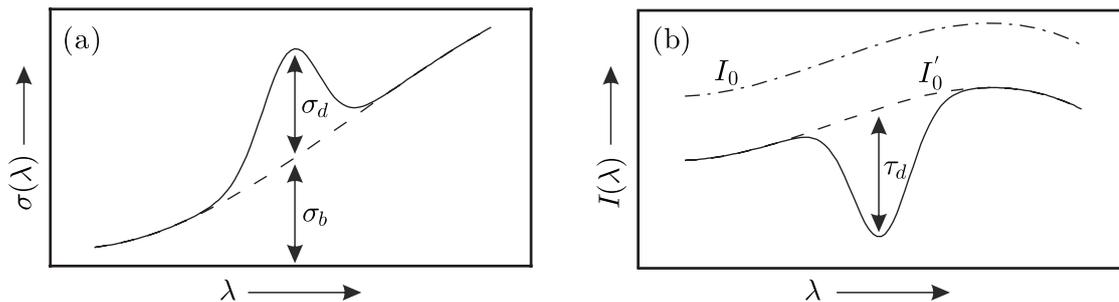


Abbildung 2.10: Bild (a) zeigt die Aufteilung des Absorptionswirkungsquerschnitts als Funktion der Wellenlänge λ in die differentielle und breitbandige Komponente mit σ_d respektive σ_b . In Bild (b) wird die differentielle optische Dichte τ_d in Abhängigkeit von der Wellenlänge illustriert, die sich aus Gleichung 2.46 ergibt. Das Spektrum $I'_0(\lambda)$ enthält dabei $I_0(\lambda)$ und die breitbandigen Strukturen (Platt u. a., 2008).

Das Einsetzen der Ausdrücke 2.42 und 2.43 in Gleichung 2.41 resultiert anschließend in einem modifizierten *Lambert-Beer'schen* Gesetz:

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \cdot \exp \left[- \int_L ds \sum_i \sigma_{d,i}(\lambda, p, T) \cdot n_i(s) \right], \quad (2.44)$$

in dem $I'_0(\lambda)$ das ursprüngliche Referenzspektrum $I_0(\lambda)$ und alle breitbandigen Strukturen enthält:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[- \int_L ds \sum_i \sigma_{b,i}(\lambda, p, T) \cdot n_i(s) + \beta_S(\lambda, s) \right]. \quad (2.45)$$

Dies erlaubt die gezielte Analyse von schwach absorbierenden Spurengasen, in dem ihre Absorptionsstrukturen von den breitbandigen isoliert werden. Unter der Annahme einer optisch dünnen Atmosphäre sowie der Unabhängigkeit der Absorptionswirkungsquerschnitte $\sigma_{d,i}(\lambda, p, T)$ von Druck, Temperatur und somit vom Lichtweg, folgt aus dem Exponenten von Gleichung 2.44 die differentielle optische Dichte τ_d (s. Abb. 2.10 (b)) zu⁴:

$$\tau_d(\lambda) = \ln \left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \cong \sum_i \sigma_{d,i}(\lambda) \cdot \int_L ds n_i(s). \quad (2.46)$$

Der verbleibende Integralterm dieser Gleichung definiert die sogenannte schräge Säulendichte (SCD engl. slant column density):

$$SCD_i = \int_L ds n_i(s) \quad \text{Einheit : } \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (2.47)$$

Sie beschreibt die Konzentration eines schwach absorbierenden Moleküls i integriert entlang des Lichtweges. Bei der Verwendung der DOAS Methode für atmosphärische Messungen von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht ist das Verständnis des Ausdrucks *differentiell* besonders wichtig. Für $I_0(\lambda)$ in $I'_0(\lambda)$ wird nämlich typischerweise ein in der Atmosphäre selbst gemessenes Absorptionsspektrum als Fraunhofer-Referenzspektrum gewählt, das noch einen residuellen Anteil der differentiellen Strukturen enthält. Aus diesem Grund setzt sich die schräge Säulendichte (SCD) aus einem differentiellen Anteil $dSCD$ (der mit Hilfe der DOAS Methode bestimmt wird) und dem in dem Fraunhofer-Referenzspektrum enthaltenen Anteil SCD_0 zusammen:

$$SCD = dSCD + SCD_0. \quad (2.48)$$

Die SCD_0 wird auch als die sogenannte schräge Referenzsäulendichte bezeichnet. Ihre Berechnung basiert im Fall von Messungen des direkten Sonnenlichts auf der Langley Methode (Abschnitt 2.3.4). Für Messungen von Himmelsstreulicht muss sie dagegen aus a priori Informationen abgeleitet werden (Abschnitt 2.3.4). Um die maximal mögliche differentielle optische Dichte messen zu können ist es demnach essentiell die SCD_0 so klein wie möglich zu halten. Mit Bezug auf ballongestützte Messungen wird das Fraunhofer-Referenzspektrum $I_0(\lambda)$ deshalb bei maximaler Flughöhe des Ballons und kleinstmöglichem Sonnenzenitwinkel aufgenommen. $I_0(\lambda)$ garantiert somit den vergleichsweise geringsten Anteil an Absorption im Vergleich zu verbleibenden gemessenen Spektren.

⁴Der Einfluss der limitierten Auflösung des Gitterspektrometers auf die differentielle optische Dichte wird im nächsten Abschnitt (S. 27) diskutiert.

Um die DOAS Methode auf gemessene Spektren anwenden zu können, wird die DOAS-Fit-Routine verwendet. Sie basiert auf der Methode der kleinsten Quadrate (Rodgers, 2000), die in einem nicht-linearen Levenberg-Marquardt Algorithmus (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963) implementiert wird. Darin wird der Logarithmus eines gemessenen Spektrums $\ln[I(\lambda)]$ bestmöglich durch eine Modellfunktion $F(\lambda)$ approximiert. Die Modellfunktion lässt sich somit durch Auflösen von Gleichung 2.46 nach $\ln[I(\lambda)]$ und Verwendung von Gleichung 2.45 ausdrücken durch:

$$F(\lambda) = \ln[I_0(\lambda)] - \left(\sum_i b_i \cdot \sigma_{d,i}(\lambda) + P_B(\lambda, c_j) \right). \quad (2.49)$$

Sie enthält das gemessene logarithmierte Fraunhofer-Referenzspektrum $\ln[I_0(\lambda)]$ und die Absorptionswirkungsquerschnitte $\sigma_{d,i}(\lambda)$ von allen sich in der Sichtlinie befindlichen Spurengasmolekülen. Zusätzlich wird der Exponent aus Gleichung 2.45 durch ein Polynom $P_B(\lambda, c_j)$ eines Grades j ausgedrückt, mit dem sich die breitbandigen Strukturen beschreiben lassen (Platt u. a., 2008, Kapitel 8.3.1). Für die optimale Approximation von $\ln[I(\lambda)]$ wird jeder Absorptionswirkungsquerschnitt mit dem Fitparameter b_i sowie das Polynom mit dem Fitparameter c_j skaliert, sodass der quadratische Ausdruck:

$$\sum_{\lambda} \left| \ln[I(\lambda)] - \left(\ln[I_0(\lambda)] - \sum_i b_i \cdot \sigma_{d,i}(\lambda) - P_B(\lambda, c_j) \right) \right|^2 \rightarrow 0 \quad (2.50)$$

(für berücksichtigte Wellenlängen λ) minimal wird. Bei erreichtem Minimum entspricht b_i schließlich der dSCD des Spurengases i (z. B. Kühl u. a., 2008; Platt u. a., 2008).

Die Differenz zwischen $\ln[I(\lambda)]$ und der Modellfunktion charakterisiert ferner das Residuum der Fit-Komposition. Reststrukturen im Residuum weisen im Idealfall eine statistische Zufallsverteilung des Photonengeräusches auf. In der Praxis können jedoch auch systematische Strukturen auftauchen. Sie beruhen auf Verschiebungen der verschiedenen Absorptionswirkungsquerschnitte und $\ln[I(\lambda)]$ als Funktion der Wellenlänge in Bezug auf $\ln[I_0(\lambda)]$. Ursachen sind beispielsweise ungenaue Absorptionswirkungsquerschnitte, nicht berücksichtigte Spurengase entlang der Sichtlinie und deshalb fehlende Absorptionswirkungsquerschnitte im DOAS-Fit, Einflüsse von Temperatur und Druck auf das Spektrometer oder die Näherungen der DOAS Methode wie Druck- und Temperaturunabhängigkeit der Absorptionswirkungsquerschnitte. Die nicht-lineare Komponente des DOAS-Fit-Routine erlaubt teilweise eine Kompensation dieser Störeffekte durch das gezielte Verschieben, Stauchen bzw. Strecken von $I(\lambda)$ und $\sigma_{d,i}(\lambda)$. Diese Fitparameter sollten jedoch klein sein und Werte von < 0.1 nm aufweisen (z. B. Dorf, 2005). Für die Ausführung der DOAS-Fit-Routine wird in dieser Arbeit die Software DOASIS verwendet (Kraus, 2004). Detaillierte Überlegungen über den DOAS-Fit können in (Platt u. a., 2008, Kapitel 8.3.1) nachgeschlagen werden.

Korrekturen für die DOAS-Fit-Routine

Um systematische Strukturen zu minimieren, müssen in der diskutierten DOAS-Fit-Routine weitere Effekte berücksichtigt werden. Dazu zählt zum einen die limitierte Auflösung des verwendeten Gitterspektrometers. Sie wird vorwiegend durch die Eigenschaften des Gitters definiert. Dadurch weist das aufgenommene Spektrum eine, im Vergleich zur hoch aufgelösten solaren spektralen Strahldichte $I(\lambda)$, reduzierte Auflösung auf. Mathematisch wird dieser Effekt durch die Faltung des hoch aufgelösten Spektrums mit der Instrumentenfunktion $H(\lambda)$ des Gitterspektrometers über $I^*(\lambda) = I(\lambda) * H(\lambda)$ beschrieben (Platt u. a., 2008). Aufgrund der Faltung ist die Linearisierung von Gleichung 2.46 im DOAS-Fit jedoch nur unter Annahme einer optisch

dünnen Atmosphäre mit $\tau_d(\lambda) \ll 1$ möglich. Dabei sollten optische Dichten maximal 10^{-1} betragen (Platt u. a., 2008; Puķīte u. a., 2016). Für die Zielspurengase in dieser Arbeit (wie O_3 , NO_2 und BrO) ist diese Bedingung erfüllt, da τ_d typischerweise zwischen 10^{-4} und 10^{-1} liegt (s. a. Kapitel 4).

In Bezug auf die Absorptionseffekte muss die Auflösung analog durch Faltung mit $H(\lambda)$ angepasst werden, sofern sie nicht mit dem verwendeten Gitterspektrometer aufgenommen wurden. Dies ist in dieser Arbeit der Fall, dabei werden die verwendeten Absorptionseffekte nach der Faltung mit $\sigma_{d,i}^*(\lambda)$ bezeichnet. Weitere Effekte (die für die Analyse der aufgenommenen Spektren relevant sind) können als Zusatzterme in der Modellfunktion in DOASIS berücksichtigt werden und sind im Folgenden aufgelistet. Abschließend ist zu beachten, dass die Notation mit (*) nur in diesem Kapitel zur Veranschaulichung verwendet wird. Im restlichen Teil der Arbeit wird zur Vereinfachung darauf verzichtet.

Ring Spektrum

Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert führt Rotationsramanstreuung zu einer Veränderung der optischen Dichte der Fraunhoferlinien in Himmelsstreulichtspektren (Lampel u. a., 2015). Um diesen Effekt in dem DOAS-Fit zu kompensieren, wird zusätzlich ein sogenanntes *Ringspektrum* $I_R(\lambda)$ berücksichtigt. Nach Bussemer (1993) folgt das Ringspektrum aus dem Verhältnis zwischen einem Raman- und dem gemessenen Fraunhofer-Referenzspektrum. Das Ramanspektrum wird dabei unter Berücksichtigung der atmosphärischen Konzentrationen von N_2 und O_2 mittels $I_0^*(\lambda)$ bestimmt (Bussemer, 1993; Chance u. a., 1997). In dieser Arbeit wird die Berechnung von $I_R(\lambda)$ mit der Software DOASIS durchgeführt.

Solarer I_0 -Effekt

Der solare I_0 -Effekt beschreibt Reststrukturen von Fraunhoferlinien, die durch das logarithmierte Verhältnis zwischen $I^*(\lambda)$ und $I_0^*(\lambda)$ (in Gleichung 2.46) nicht vollständig eliminiert werden. Dieser Effekt resultiert aus der limitierten Auflösung von Gitterspektrometern, weil Fraunhofermit Absorptionslinien von Spurengasen überlappen können (Aliwell u. a., 2002). Da ferner die Absorptionseffekte Labormessungen mit Lichtquellen ohne Fraunhoferlinien unterliegen, müssen sie korrigiert werden. Die Modifizierung beinhaltet die Abbildung des I_0 -Effekts auf die Absorptionseffekte. Dies erfolgt durch Normierung der jeweiligen spurengasabhängigen differentiellen optische Dichte $\tau_{d,i}^*(\lambda)$ auf die entsprechende SCD_i (Aliwell u. a., 2002, Gleichung A3). Die Korrektur wird ebenfalls mittels der DOASIS Software durchgeführt.

Polynom des Instrumentenstreulichtes

Instrumentelles Streulicht resultiert aus reflektiertem Licht an Oberflächen von nicht perfekten optischen Komponenten innerhalb eines Spektrometers (s. a. Kapitel 3.3). Im Spektrum kann es mit einem Offset zur detektierten spektralen Strahldichte beitragen. Nach (Platt u. a., 2008, Kapitel 8.7.2) ist der Offsetterm $O(\lambda)$ proportional zu $1/(I^*(\lambda))^h$. Dies folgt aus der Taylorentwicklung des Logarithmus von Gleichung 2.46 unter der Annahme von kleinen Streulichtbeiträgen zu den Messsignalen. Der Offsetterm kann als zusätzliches Polynom vom Grad h in die Modellfunktion des DOAS-Fits integriert werden. In dieser Arbeit wird ein Polynom vom Grad 1 verwendet, da Streulichtbeiträge klein sind (s. Kapitel 3.3).

Temperaturabhängigkeit der differentiellen Absorptionseffekte

Einen weiteren Einfluss auf den DOAS-Fit hat die Temperaturabhängigkeit der differentiellen Absorptionseffekte von Absorbern im UV/sichtbaren Spektralbereich. Sie folgt

aus der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit der molekularen Vibrations- und Rotationsenergieniveaus sowie der Dopplerverbreiterung der elektronischen Vibrationsbanden (z. B. Demtröder, 2016). Diese Effekte resultieren in einer möglichen Änderung der Stärke sowie der Breite und Form der Absorptionsbanden von $\sigma_{d,i}(\lambda)$. Für den DOAS-Fit bedeutet eine Änderung der Absorptionsbandenstärke, eine Änderung des Fit-Parameters b_i und somit der dSCD. Die Änderung der Breite und Form des Absorptionswirkungsquerschnitts kann dagegen zu systematischen Strukturen im Residuum führen und die Identifikation von betrachteten Absorbieren signifikant erschweren oder sogar verhindern (Platt u. a., 2008).

In dieser Arbeit werden die differentiellen Absorptionswirkungsquerschnitte von O_3 (Serdyuchenko u. a., 2014; Orphal, 2003), NO_2 (Vandaele u. a., 2003), O_4 (Greenblatt u. a., 1990), H_2O (Rothman u. a., 2012) und BrO (Wilmouth u. a., 1999; s. a. Kapitel 2.2.2) verwendet. Die Temperaturabhängigkeit von $\sigma_{d,i}(\lambda)$ wird im Folgenden anhand des differentiellen Absorptionswirkungsquerschnitts von BrO kurz veranschaulicht. Für $\sigma_{d,i}(\lambda, T)$ der restlichen Spurengase wird auf die Literatur verwiesen.

Abbildung 2.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnitts von BrO $\sigma_d(T)$ für das Vibrationsband (7,0) des elektronischen Übergangs $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$. Die verschiedenen Literaturwerte basieren dabei auf Messungen von Wahner u. a. (1988), Wilmouth u. a. (1999), Gilles u. a. (1997), Fleischmann u. a. (2004), Cox u. a. (1982) und Orlando u. a. (1991), die bei einer Halbwertsbreitenaufösung der Absorptionslinie von 0.4 nm verglichen werden. Für unabhängig voneinander gemessene $\sigma_{d,i}(\lambda)$ (s. Umrandung durch Kreise in Abb. 2.11) erlaubt die Berücksichtigung des gewichteten Mittelwertes die aussagekräftigste Abschätzung der Temperaturabhängigkeit. Für einen Anstieg der Temperatur von 220 auf 300 K, lässt sich dem-

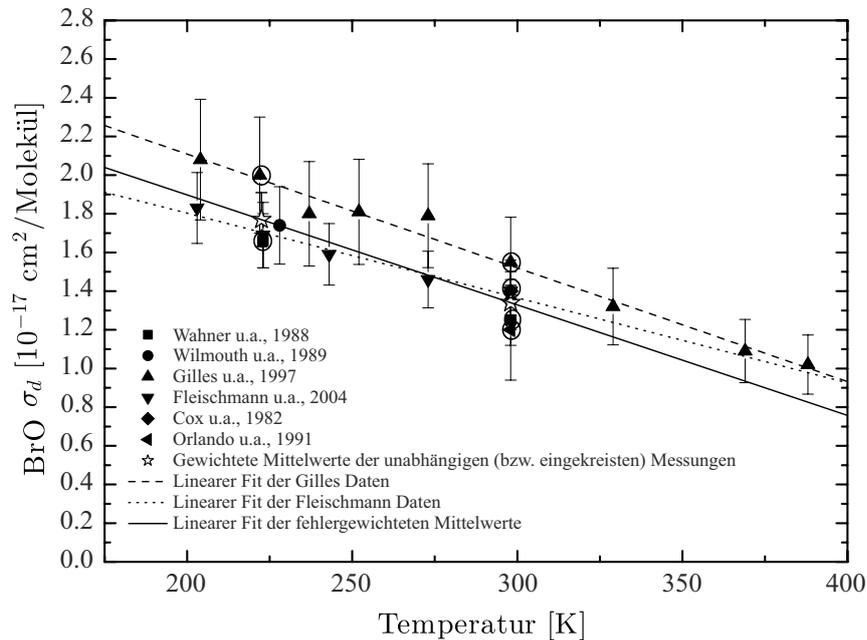


Abbildung 2.11: Temperaturabhängigkeit des differentiellen Absorptionswirkungsquerschnitts von BrO $\sigma_d(T)$. Die aufgetragenen Werte entsprechen experimentellen Daten von Wahner u. a. (1988), Wilmouth u. a. (1999), Gilles u. a. (1997), Fleischmann u. a. (2004), Cox u. a. (1982) und Orlando u. a. (1991) für das Vibrationsband (7,0) des elektronischen Übergangs $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ bei 338.3 nm mit einer Halbwertsbreite (FWHM engl. full width half maximum) von 0.4 nm. Die eingekreisten Datenpunkte repräsentieren unabhängig voneinander durchgeführte Messungen.

nach eine Abnahme des Absorptionswirkungsquerschnitt um etwa 25% identifizieren. Insgesamt weist er eine negative Temperaturabhängigkeit auf.

Aufgrund des Temperaturgradienten in der Atmosphäre durchdringen die Sichtlinien Atmosphärenschichten mit verschiedenen Temperaturen. Somit besteht auch das detektierte Spektrum aus einer Überlagerung von Absorptionsbeiträgen, die bei verschiedenen Temperaturen erfolgt sind. Um temperaturabhängige Strukturen im Residuum des DOAS-Fits zu minimieren werden deshalb mindestens zwei Absorptionswirkungsquerschnitte bei verschiedenen Temperaturen für das betrachtete Spurengas berücksichtigt (Platt u. a., 2008). Dabei sollte das Temperaturintervall aller Atmosphärenschichten abgedeckt werden, die von den gemessenen spektralen Strahldichten durchdrungen wurden. Da mehrere Absorptionswirkungsquerschnitte eines Spurengases bei verschiedenen Temperaturen eine sehr ähnliche Wellenlängenabhängigkeit und somit hohe Korrelation aufweisen, müssen sie linear unabhängig voneinander sein. Dies erfolgt mittels sogenannten Orthogonalisierungsverfahren (Schwarz, 2011). In dieser Arbeit wird für die untere Grenze des Temperaturintervalls ein Absorptionswirkungsquerschnitt mit niedrigster Temperatur der durchleuchteten Atmosphäre (von etwa $T = 220$ K) verwendet. Ein zweiter Absorptionswirkungsquerschnitt bei maximaler Temperatur der durchleuchteten Atmosphäre (typischerweise $T = 298$ K) repräsentiert schließlich die obere Grenze, wobei er gegen den ersten mit Hilfe von DOASIS orthogonalisiert wird.

2.3.3 Strahlungstransportmodellierung

Damit Konzentrationen eines Spurengases mit Hilfe der Inversionsverfahren (s. Abschnitt 2.3.5) aus den gemessenen SCDs bestimmt werden können, müssen zunächst die (zu den SCDs) beitragenden Lichtwege (s. Gleichung 2.46) quantifiziert werden. Dies erfolgt mit Hilfe der sogenannten Luftmassenfaktoren (AMFs engl. air mass factors). Sie erlauben die Verknüpfung der gemessenen SCDs mit einer Modellgröße, die proportional zu den Spurengaskonzentrationen ist. Der AMF wird als das Verhältnis von gemessener SCD und der sogenannten vertikalen Säulendichte (VCD engl. vertical column density) gemäß:

$$AMF = \frac{SCD}{VCD}, \quad (2.51)$$

ausgedrückt⁵ (z. B. Perliski u. a., 1993; Wagner u. a., 2007; Platt u. a., 2008). Dabei beschreibt die VCD die vertikal integrierte Spurengaskonzentration. Der Luftmassenfaktor charakterisiert einen Gewichtungsfaktor, welcher die effektive Länge des Lichtweges durch die Erdatmosphäre definiert. Für Inversionsverfahren ist der AMF in dieser Form jedoch ungünstig, da eine benötigte Höhenabhängigkeit fehlt (s. Abschnitt 2.3.1). Aus diesem Grund werden hierfür die sogenannten Luftmassenfaktoren pro Atmosphärenschicht (BoxAMFs) betrachtet. Der BoxAMF K_l beschreibt das Verhältnis der partiellen SCD (BoxSCD) zu der partiellen VCD (BoxVCD) für eine Atmosphärenschicht (bzw. Box) l der Höhe z_l . Innerhalb dieser Atmosphärenschicht kann er somit als das Verhältnis zwischen der effektiven Länge des Lichtweges und der Höhe z_l (dieser Schicht) interpretiert werden. Aus der Summe der partiellen Säulendichten über alle betrachteten Atmosphärenschichten N folgt in Anlehnung an Gleichung 2.51 der (gesamte) AMF zu:

⁵Ferner lässt sich der AMF auch durch $\ln(I_0/I) / \tau_v$ darstellen. Dabei beschreibt I und I_0 die spektrale Strahldichte mit bzw. ohne das betrachtete Spurengas. τ_v charakterisiert das Produkt aus Absorptionswirkungsquerschnitt sowie vertikaler Säulendichte des Spurengases und wird als vertikale optische Dichte bezeichnet (Perliski u. a., 1993; Wagner u. a., 2007; Pukite u. a., 2008; Burrows u. a., 2011).

$$AMF = \frac{\sum_{l=1}^N K_l \cdot \text{BoxVCD}_l}{\sum_{l=1}^N \text{BoxVCD}_l}, \quad (2.52)$$

wobei die jeweilige BoxSCD mittels der jeweiligen BoxAMF gewichteten BoxVCD ausgedrückt wird (z. B. Wagner u. a., 2007; Pukite u. a., 2008; Deutschmann u. a., 2011; Burrows u. a., 2011).

Im Fall von Messungen des direkten Sonnenlichts lassen sich die BoxAMFs beispielsweise (für Sonnenzenitwinkel $\theta < 70^\circ$) mit Hilfe der (planparallelen geometrischen) Relation $\sim 1/\cos(\theta)$ berechnen. Dies folgt aus dem Strahlungstransport, bei dem nur die Sichtlinie zwischen Sonne und Beobachter betrachtet wird (s. a. Abschnitt 2.2.3 und 2.3.1). Für größere Sonnenzenitwinkel muss zusätzlich die Sphärizität der Atmosphäre sowie die Brechung des Lichts zwischen den Atmosphärenschichten berücksichtigt werden. Hierzu dient das Programm DAMF (Schulte, 1996). Im Fall von Messungen von Himmelsstreulicht tragen dagegen (einzeln und vielfach) gestreute Photonen zum gemessenen Signal und somit zu den BoxAMFs bei. Aufgrund der Komplexität dieses physikalischen Problems werden für die Berechnung der BoxAMFs Strahlungstransportmodelle (RTMs) eingesetzt. Dazu dient in dieser Arbeit das RTM McArtim (Monte Carlo Atmospheric Radiative Transfer Inversion Model, Deutschmann u. a., 2011), welches die Strahlungstransportgleichung (Gleichung 2.40) für spektrale Strahldichten in einer sphärischen Atmosphäre unter Berücksichtigung von Refraktion löst. Das Grundprinzip beruht auf einem *backward* Monte Carlo Ansatz, in dem die Wechselwirkungsprozesse der Photonen mit Materie (wie Steu- und Absorptionsprozesse) durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen beschrieben werden. Dies erlaubt die Modellierung von Photonentrajektorien, aus denen spektrale Strahldichten und

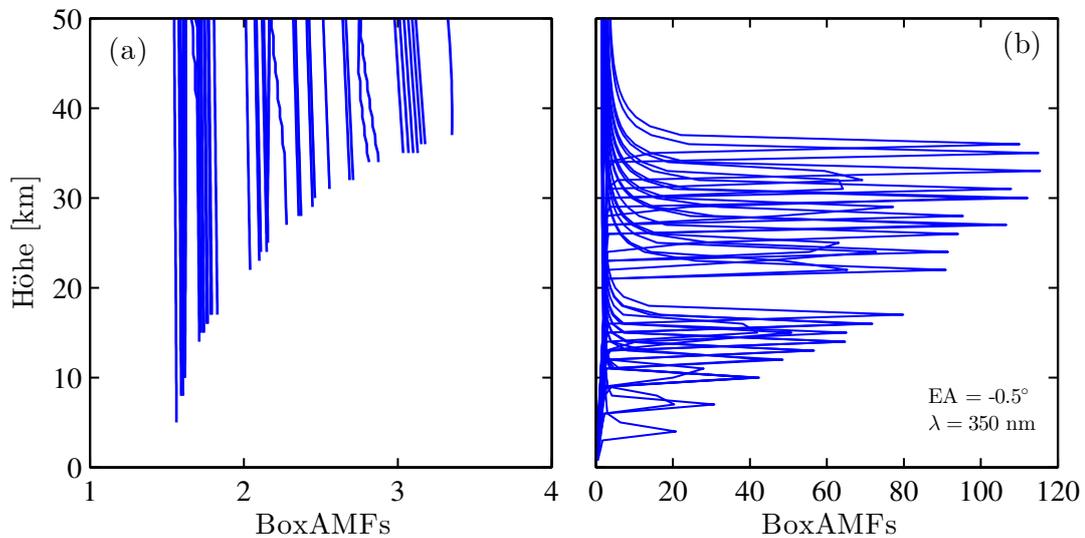


Abbildung 2.12: *BoxAMFs als Funktion der Höhe von (a) direkten Sonnenlicht- und (b) Himmelsstreulichtmessungen des Ballonaufstiegs. Die Messungen folgen dabei aus dem Messkanal des UV Spektralbereichs, wobei die Himmelsstreulichtmessungen mit einem konstanten Elevationswinkel (EA) von -0.5° (in Limb-Beobachtungsgeometrie) aufgenommen wurden. Für direktes Sonnenlicht werden die BoxAMFs mit dem Programm DAMF (Schulte, 1996) berechnet. Im Fall von Himmelsstreulicht erfolgt die Berechnung mit McArtim (Deutschmann u. a., 2011). Zusätzlich wird dazu eine Wellenlänge von 350 nm betrachtet (für Details der Eingabeparameter in McArtim s. Tabelle C.6 im Anhang C). In beiden Fällen wird eine konstante Höhe der Atmosphärenschichten von 1 km verwendet.*

schließlich BoxAMFs abgeleitet werden können (für weitere Details s. Deutschmann u. a., 2011).

Modellierte BoxAMFs für direkte Sonnenlicht- und Himmelsstreulichtmessungen des Ballonaufstiegs sind in Abbildung 2.12 (a) bzw. (b) als Funktion der Höhe dargestellt. Dabei wird für die Höhe jeder Atmosphärenschicht 1 km angenommen. Die BoxAMFs der Messungen von direktem Sonnenlicht werden maximal nahe der jeweiligen Ballonposition mit Werten zwischen 1.5 und 3.2 (s. Abb. 2.12 (a)). Für Höhen (bzw. Atmosphärenschichten) unter der Ballonposition sind die BoxAMFs jedoch 0, da nur Licht der oberen Hemisphäre zu den Lichtwegen beiträgt. Im Fall von Himmelsstreulichtmessungen wird ein konstanter Elevationswinkel des Teleskops von -0.5° verwendet. BoxAMFs erreichen dabei ihren maximalen Wert entlang der Sichtlinie, wobei dieser von der optischen Dichte der Atmosphäre abhängt. Die Zunahme der BoxAMFs für steigende Tangentenhöhen resultiert dabei insbesondere aus der abnehmenden Effizienz der Rayleigh-Streuung und somit zunehmenden Weglänge der Photonen als Funktion der Höhe. Für eine Wellenlänge des UV Spektralbereichs von beispielsweise 350 nm ergeben sich somit maximale BoxAMFs von 115 (s. Abb. 2.12 (b)). Da die BoxAMFs in diesem Fall auf eine Atmosphärenschicht mit einer Höhe von 1 km bezogen werden, beträgt die effektive Länge des Lichtweges 115 km. Für Messungen im sichtbaren Spektralbereich folgen aufgrund der verringerten Rayleigh-Streuung ($\propto \lambda^{-4}$) größere BoxAMFs. Somit ist die Atmosphäre für diese Wellenlängen transparenter und es können vergleichsweise weiter entfernte Luftmassen untersucht werden (Kaiser u. a., 2004; Petty, 2006; Pukite u. a., 2008).

2.3.4 Berechnung der Referenzsäulendichte SCD_0

In diesem Abschnitt wird auf die Berechnung der Referenzsäulendichte SCD_0 eingegangen. Die SCD_0 lässt sich für Himmelsstreulichtmessungen mittels der BoxAMFs modellieren. Für Messungen von direktem Sonnenlicht folgt sie aus der Langley Methode.

Vorwärtsmodellierung von SCDs

Im Allgemeinen lässt sich jede gemessene SCD eines Spurengases unter Ausnutzung des Zählers von Gleichung 2.52 vorwärtsmodellieren (Pukite u. a., 2008; Deutschmann u. a., 2011). Für eine einzelne SCD folgt:

$$SCD = \sum_{l=1}^N K_l \cdot n_l \cdot z_l. \quad (2.53)$$

Dabei bezeichnet K_l den BoxAMF, n_l die konstante Konzentration und z_l die Höhe der Atmosphärenschicht l . Die $BoxVCD_l$ aus Gleichung 2.52 wurde hierbei durch das Produkt aus n_l und z_l ausgedrückt. Insgesamt wird über N betrachtete Atmosphärenschichten summiert. Für Himmelsstreulichtmessungen kann die Referenzsäulendichte SCD_0 nur mittels dieser Gleichung berechnet werden. Eine wahrheitsgetreue SCD_0 beruht dabei auf einem validierten Strahlungstransport, sowie einem Konzentrationsprofil, das bestenfalls gleichzeitig mit den DOAS Spektren gemessen wurde. Dafür werden insbesondere sogenannte in-situ Messungen bevorzugt, da sie Konzentrationen mit höchster Präzision liefern. Andernfalls muss auf Ergebnisse von chemischen Modellrechnungen aus CTMs wie zum Beispiel SLIMCAT (Chipperfield, 1999; Chipperfield, 2007) zurückgegriffen werden. Dies ist in dieser Arbeit für Aufstiegsmessungen von NO_2 und BrO der Fall. Für Sonnenuntergangs- und Sonnenaufgangsmessungen basieren Vorhersagen dieser Spurengase auf Rechnungen eines eindimensionalen photochemischen Boxmodells (Sinnhuber u. a., 2005).

Langley Methode

Mit Hilfe der Langley Methode (Langley, 1904) lässt sich die SCD_0 für Messungen des direkten Sonnenlichts bestimmen. Dazu werden dSCDs aus Spektren des Sonnenunter- oder Sonnenaufgangs (für Sonnenzenitwinkel zwischen 80° - 90°) abgeleitet (s. a. Abschnitt 2.3.1). Wichtig ist hierbei die Verwendung des gleichen Fraunhofer-Referenzspektrums, das für die Analyse der Aufstiegmessungen verwendet wird. Anschließend werden die dSCDs gegen die schrägen Säulendichten der Luftmasse SCD_{Luft} aufgetragen. Sie berechnen sich aus Gleichung 2.53, wobei K_l den BoxAMF der Messungen von direktem Sonnenlicht und $n_{Luft,l}$ die Konzentration der Luftmoleküle in Atmosphärenschicht l bezeichnet. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.48 und 2.53 lässt sich eine einzelne gemessene dSCD zunächst ausdrücken durch:

$$dSCD = K_l \sum_{l=1}^N n_l \cdot z_l - SCD_0. \quad (2.54)$$

Dabei wird angenommen, dass der BoxAMF für alle betrachteten Höhen (oberhalb der Ballonposition) unabhängig von der Atmosphärenschicht l ist (s. a. Abb. 2.12 und Butz, 2006). Durch Einsetzen des Ausdrucks für SCD_{Luft} mit $K_l = SCD_{Luft} / \sum_{l=1}^N n_{Luft,l} \cdot z_l$ folgt:

$$dSCD = \left(\frac{\sum_{l=1}^N n_l \cdot z_l}{\sum_{l=1}^N n_{Luft,l} \cdot z_l} \right) \cdot SCD_{Luft} - SCD_0. \quad (2.55)$$

Die letzte Relation (Gleichung 2.55) beschreibt eine Regressionsgerade, deren y- Achsenabschnitt die SCD_0 definiert. Die Steigung $\left(\sum_{l=1}^N n_l \cdot z_l \right) / \left(\sum_{l=1}^N n_{Luft,l} \cdot z_l \right)$ charakterisiert das Volumenmischungsverhältnis des Spurengases über der Ballonposition (Dorf, 2005). Der Fehler der SCD_0 respektive des Volumenmischungsverhältnisses resultiert aus der Anpassung der linearen Regression, die wiederum durch das spektrale Rauschen der gemessenen Spektren beeinflusst wird.

2.3.5 Inversionsmethoden

Fernerkundungsmethoden wie die DOAS Methode erlauben nur die indirekte Messung von Spurengaskonzentrationen und Volumenmischungsverhältnissen als Funktion der Höhe. Deshalb müssen inverse Methoden angewendet werden, um vertikale Verteilungen von Spurengasen aus den gemessenen SCDs quantifizieren zu können. Im Folgenden werden die grundlegenden Aspekte der Inversionsformalismen diskutiert, die für diese Arbeit von Interesse sind. Dabei basieren alle Formeln und Notationen auf der themenspezifischen Nomenklatur von Rodgers (2000).

Das Inversionsproblem besteht aus einem Messvektor $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^M$ (engl. measurement vector) mit Messfehlervektor $\boldsymbol{\epsilon} \in \mathbb{R}^M$, einem Zustandsvektor $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$ (engl. state vector) und einem Vorwärtsmodell $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ (engl. forward model). \mathbf{y} enthält die gemessenen SCDs von einem bestimmten Spurengas, $\boldsymbol{\epsilon}$ deren Messfehler und \mathbf{x} beschreibt das zu bestimmende vertikale Profil für ein definiertes Höhengitter der Dimension N . $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ charakterisiert den Strahlungstransport für jede Messung von \mathbf{y} , der mit Hilfe eines Strahlungstransportmodells wie beispielsweise McArtim (Deutschmann u. a., 2011) simuliert wird. Die Beziehung zwischen den Größen lässt sich über die Relation:

$$\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\epsilon} \quad (2.56)$$

ausdrücken. Dabei bildet das Vorwärtsmodell den Zustandsraum auf den Messraum ab und ermöglicht durch Umkehrabbildung die bestmögliche Bestimmung von \mathbf{x} . In diesem Fall handelt

es sich um ein schlecht gestelltes inverses Problem mit $\dim(\mathbf{y}) \neq \dim(\mathbf{x})$, weil zum einen die Anzahl der Messungen nicht der der Zustandsparameter entspricht. Zum anderen die Messungen teils redundante Informationen enthalten und Messfehler vorliegen. Lösungsmethoden des Inversionsproblems basieren grundlegend auf der Methode der kleinsten Quadrate, in der die sogenannte Kostenfunktion $\chi^2(\mathbf{x})$ minimiert wird. Sie beinhaltet die fehlergewichtete quadrierte Abweichung zwischen realer und simulierter Messung i und wird durch den Ausdruck:

$$\chi^2(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^M \left(\frac{y_i - F_i(\mathbf{x})}{\epsilon_i} \right)^2 \xrightarrow{!} \min \quad (2.57)$$

beschrieben. Da die Messungen im allgemeinen einen limitierten und geringeren Informationsgehalt als das zu bestimmende vertikale Profil aufweisen, wird *a priori* Wissen betrachtet. Das *a priori* Wissen \mathbf{x}_a mit Unsicherheit σ_a repräsentiert die beste Schätzung des vertikalen Profils, bevor \mathbf{x} aus der Messung \mathbf{y} berechnet wird. \mathbf{x}_a beruht meist auf Modellprognosen globaler chemischer Zirkulationsmodelle (CTMs engl. chemical transport models) oder auf Messungen von anderen Instrumenten. Dieses Vorgehen wird als Maximum-a-posteriori-Methode (MAP) bezeichnet und folgt aus dem Bayes-Theorem (Rodgers, 2000, Kapitel 2.3). Die zugehörige zu minimierende Kostenfunktion in Matrixnotation lautet:

$$\chi^2(\mathbf{x}) = [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})] + [\mathbf{x} - \mathbf{x}_a]^T \mathbf{S}_a^{-1} [\mathbf{x} - \mathbf{x}_a] \xrightarrow{!} \min. \quad (2.58)$$

Darin beschreibt \mathbf{S}_ϵ^{-1} die inverse Mess- und \mathbf{S}_a^{-1} die inverse *a priori* Kovarianzmatrix. Die Matrizen enthalten die jeweiligen quadrierten Unsicherheiten der SCDs respektive des *a priori* Profils. Die Lösung des Minimierungsproblems wird durch den des Bayes-Theorems definierten optimalen Zustandsvektor $\hat{\mathbf{x}}$ bestimmt. Sie folgt aus der Bedingung:

$$\nabla_{\mathbf{x}} \chi^2(\hat{\mathbf{x}}) = 0 \quad (2.59)$$

für ein lineares Vorwärtsmodell $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{K} \cdot \mathbf{x}$ zu:

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + \left[\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1} \right]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{K} \mathbf{x}_a]. \quad (2.60)$$

Der Ausdruck \mathbf{K} charakterisiert die sogenannte Jacobi-Matrix mit Dimension $m \times n$. Sie wird auch als Gewichtungsfunktionsmatrix (engl. weighting function matrix) bezeichnet und repräsentiert die Sensitivität des Vorwärtsmodells für Änderungen im Zustandsvektor. Jedes Element lässt sich durch die partielle Ableitung des Vorwärtsmodellelements i nach dem Zustandsvektorelement l ausdrücken:

$$K_{il} = \frac{\partial F_i(\mathbf{x})}{\partial x_l}. \quad (2.61)$$

Für die ballongestützten DOAS Messungen entsprechen die Elemente K_{il} den BoxAMFs (aus Abschnitt 2.3.3).

Aufgrund der erzwungenen Einschränkung pro Höhe l durch \mathbf{S}_a^{-1} , ist die MAP Methode ungeeignet für Messvektoren in denen höhenabhängige Messlücken auftreten. In diesem Fall führt sie zu starken Überschwingern im invertierten Profil $\hat{\mathbf{x}}$ und somit zu unbrauchbaren Ergebnissen (s. Kapitel 4.4). Da die Aufstiegsmessungen des Ballonfluges Messlücken enthalten, wird in dieser Arbeit neben der MAP Methode primär die Tikhonov-Phillips-Regularisierung (TPR) angewendet (Phillips, 1962; Tikhonov, 1963). Sie erlaubt die Bestimmung von glatten Vertikalprofilen durch Verwendung einer $n \times n$ Regularisierungsmatrix $\mathbf{R} = \mathbf{L}^T \mathbf{L}$ und eines Regularisierungsparameters $\gamma \in \mathbb{R}^{>0}$. \mathbf{L} definiert dabei den sogenannten Nebenbedingungsoperator und wird durch

den diskreten Operator der ersten Ableitung ausgedrückt (z. B. Steck, 2002, Relation 12). Seine grundlegende Eigenschaft besteht darin, die höhenabhängige Form der Messvektorelemente in dem bestimmten Profil $\hat{\mathbf{x}}$ beizubehalten. Somit haben Messlücken einen vernachlässigbaren Einfluss auf $\hat{\mathbf{x}}$. Das Produkt $\gamma\mathbf{R}$ ersetzt daher die inverse a priori Kovarianzmatrix in Gleichung 2.60 und es folgt für den Zustandsvektor, der Gleichung 2.59 erfüllt:

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + \left[\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \gamma \mathbf{R} \right]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{K} \mathbf{x}_a]. \quad (2.62)$$

Die Stärke der Regularisierung wird durch den Regularisierungsparameter γ gesteuert. Ein optimaler Regularisierungsparameter lässt sich mit der L-Kurven Methode nach Hansen u. a. (1993), Hansen (2000) und Calvetti u. a. (2004) bestimmen.

Die Sensitivität des bestimmten Zustandsvektors gegenüber Änderungen der gemessenen SCDs wird über die *Gain Matrix* quantifiziert:

$$\mathbf{G} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{y}} = \begin{cases} \left[\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1} \right]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} : & \text{für MAP} \\ \left[\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \gamma \mathbf{R} \right]^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} : & \text{für TPR.} \end{cases} \quad (2.63)$$

Mit ihr lässt sich die Auflösungsmatrix (engl. averaging kernel matrix) der Dimension $n \times n$ definieren. Sie beschreibt die Sensitivität von $\hat{\mathbf{x}}$ auf Änderungen des wahren Zustandsvektors $\hat{\mathbf{x}}_{true}$ (engl. true state) der Atmosphäre:

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{G} \mathbf{K}. \quad (2.64)$$

Die Reihen von \mathbf{A} definieren die Auflösungsfunktion (engl. averaging kernel oder model resolution funktion) des Zustandsvektorelements in der Höhe l und identifizieren von wo die Information für jedes Element stammt. Mit Hilfe von \mathbf{A} lässt sich das bestimmte vertikale Profil durch die Relation:

$$\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_{true} = (\mathbf{A} - \mathbf{I}_n) (\mathbf{x}_{true} - \mathbf{x}_a) + \epsilon \quad (2.65)$$

mit Einheitsmatrix \mathbf{I}_n ausdrücken. $\hat{\mathbf{x}}$ repräsentiert somit ein durch die Auflösungsmatrix geglättetes wahres Profil. Deshalb wird \mathbf{A} auch als *Glättungsoperator* bezeichnet. Im Idealfall würde \mathbf{A} der Einheitsmatrix und gleichzeitig $\hat{\mathbf{x}}$ dem wahren Profil \mathbf{x}_{true} modulo Messfehler entsprechen. Als Folge würde der a priori Beitrag durch $(\mathbf{I}_n - \mathbf{A}) \cdot \mathbf{x}_a$ entfallen. Das Ergebnis eines realen Inversionsproblems liefert jedoch Auflösungsfunktionen, die in der dazugehörigen Höhe l spitzen Funktionen folgen. Sie ähneln denen verbreiteter Delta-Distributionen, mit Halbwertsbreiten (FWHM engl. full width half maximum), die ein Maß der vertikalen Auflösung von $\hat{\mathbf{x}}$ darstellen. Die Fläche unter der jeweiligen Auflösungsfunktion sollte nahe 1 liegen, um den a priori Betrag zu minimieren und folglich eine gute Qualität des Inversionsproblems zu gewährleisten. Ein weiterer Indikator für die Qualität von $\hat{\mathbf{x}}$ ist durch die Freiheitsgrade (DOFs engl. degrees of freedom) gegeben. Sie lassen sich aus der Spur der Matrix \mathbf{A} :

$$\mathbf{d}_r = \text{Spur}(\mathbf{A}) \quad (2.66)$$

berechnen. \mathbf{d}_r definiert die Anzahl der unabhängigen Informationsanteile, die von der Messung in das bestimmte vertikale Profil eingehen. Für ballongestützte direkte Sonnenlichtmessungen im UV und sichtbaren Spektralbereich liegen DOFs typischerweise zwischen 22-27 (Dorf, 2005; Butz, 2006).

Fehleranalyse der Inversionsmethoden

Der Fehler auf $\hat{\mathbf{x}}$ wird durch die Kovarianzmatrix $\hat{\mathbf{S}}$ quantifiziert. Allgemein lässt sich $\hat{\mathbf{S}}$ als die Summe aus der Kovarianzmatrix des Glättungsfehlers \mathbf{S}_s , des Rauschfehlers \mathbf{S}_m und des Vorwärtsmodellfehlers \mathbf{S}_f , durch:

$$\hat{\mathbf{S}} = \mathbf{S}_s + \mathbf{S}_m + \mathbf{S}_f \quad (2.67)$$

ausdrücken. Der erste Term beschreibt den Glättungsfehler, der durch die limitierte vertikale Auflösung des Beobachtungssystems zwischen $\hat{\mathbf{x}}$ und dem wahren Profil auftritt. Die Kovarianzmatrix des Glättungsfehlers folgt der Relation:

$$\mathbf{S}_s = (\mathbf{A} - \mathbf{I}_n) \mathbf{S}_e^{-1} (\mathbf{A} - \mathbf{I}_n)^T \quad (2.68)$$

in der \mathbf{I}_n die Einheits- und \mathbf{S}_e die Kovarianzmatrix eines Ensembles gemittelter wahrer Zustände definiert. Um \mathbf{S}_e bestimmen zu können, muss somit ein Ensemble existieren, das die feineren Strukturen des wahren Profils enthält. Da dies zum einen häufig nicht der Fall ist und auch a priori Kovarianzen unbekannt sind, kann \mathbf{S}_s nur ungenau berechnet werden. Zum anderen beschreibt die Auflösungsmatrix \mathbf{A} bereits den Grad der Glättung hinreichend genau. Deshalb wird nach Rodgers (2000) empfohlen, die Auflösungsfunktionen (aus \mathbf{A}) als Quantifizierung des Glättungsfehlers zu verwenden.

Die Kovarianzmatrix \mathbf{S}_m charakterisiert den Einfluss der Rauschfehler der SCDs auf $\hat{\mathbf{x}}$ und wird mittels der Gain-Funktion zu:

$$\mathbf{S}_m = \mathbf{G} \mathbf{S}_\epsilon \mathbf{G}^T \quad (2.69)$$

definiert. Darin repräsentiert \mathbf{S}_ϵ eine Diagonalmatrix, deren Elemente durch die quadrierten Fehler der SCDs gegeben sind. Die Diagonalität folgt aus der Annahme, dass die Messungen unabhängig voneinander sind (Rodgers, 2000).

Der letzte Term \mathbf{S}_f der Gleichung 2.67 charakterisiert den Fehlerbeitrag durch das Vorwärtsmodell. Dieser Beitrag wird typischerweise durch Sensitivitätsstudien quantifiziert. Für ballongestützte Messungen resultieren diese Unsicherheiten beispielsweise aus dem Beobachtungssystem des Instruments (falsche Elevationswinkel der Teleskope) oder ineffizient berücksichtigte Vielfachstreuung durch Oberflächenreflektionen, Wolken- und/oder Aerosolpartikel (z. B. Kritten, 2009; Krey, 2012).

Insgesamt verbleibt aber zumeist nur der Term \mathbf{S}_m , der für die Fehlerbeschreibung von $\hat{\mathbf{x}}$ verwendet wird.

Vergleich von Vertikalprofilen verschiedener Auflösungen

Um Vertikalprofile gleicher Spurengase quantitativ miteinander vergleichen zu können, muss die jeweilige vertikale Auflösung des Profils berücksichtigt werden. Sie wird grundlegend durch die Auflösungsmatrix \mathbf{A} des Inversionsergebnisses $\hat{\mathbf{x}}$ charakterisiert und kann sich insbesondere für Messungen unterschiedlicher Instrumente signifikant unterscheiden. Für den Vergleich zweier Profile unterschiedlicher Auflösungen wird die Auflösung des höher aufgelösten Profils $\hat{\mathbf{x}}_h$ auf die des gröberen Profils $\hat{\mathbf{x}}_r$ reduziert. Dies resultiert in dem sogenannten *geglätteten* Profil $\hat{\mathbf{x}}_g$, welches aus der Relation:

$$\hat{\mathbf{x}}_g = \mathbf{x}_a + \mathbf{A}_r (\hat{\mathbf{x}}_h - \mathbf{x}_a) \quad (2.70)$$

folgt (Rodgers, 2000). Dabei beschreibt \mathbf{A}_r die Auflösungsmatrix des groben Profils, mit der das höher aufgelöste Profil geglättet wird. Bei der Glättung mit Gleichung 2.70 ist jedoch zu

beachten, dass für die jeweilige Bestimmung von $\hat{\mathbf{x}}_h$ und $\hat{\mathbf{x}}_r$ das identische a priori Wissen verwendet wird.

Kapitel 3

Ballonkampagne

Dieses Kapitel beginnt mit einem Überblick über den Ballonflug in Abschnitt 3.1. Anschließend wird mit Hinblick auf die wissenschaftliche Fragestellung die Nutzlast der Ballongondel in Abschnitt 3.1.1 erläutert. Die Beschreibung des verwendeten Mini-DOAS Instruments erfolgt in Abschnitt 3.2. Dieser Abschnitt beinhaltet ferner eine ausführliche Diskussion über die entwickelte Software zur Steuerung des Instruments. Im letzten Abschnitt 3.3 wird eine vollständige Charakterisierung des Mini-DOAS Instruments präsentiert.

3.1 Timmins Ballonflug

Stratosphärische Ballonflüge mit schweren Nutzlasten können aufgrund von Sicherheitsbestimmungen nur in wenig besiedelten Regionen bewerkstelligt werden. Zusätzlich sind für die erfolgreiche Startphase eines Ballons große freie Flächen nötig, um Kollisionen der Ballongondel mit umliegenden Objekten zu vermeiden. In der Vergangenheit wurden deshalb zahlreiche Messkampagnen europäischer Weltraumorganisationen von kleinen Flughäfen vorwiegend nahe Kiruna (67.82°N , 21.34°O , Schweden), Teresina (5.06°S , 42.82°W , Brasilien), aber auch Gap (44.56°N , 6.08°W , Frankreich) oder Aire sur l'Adour (43.70°N , 0.26°W , Frankreich), durchgeführt.

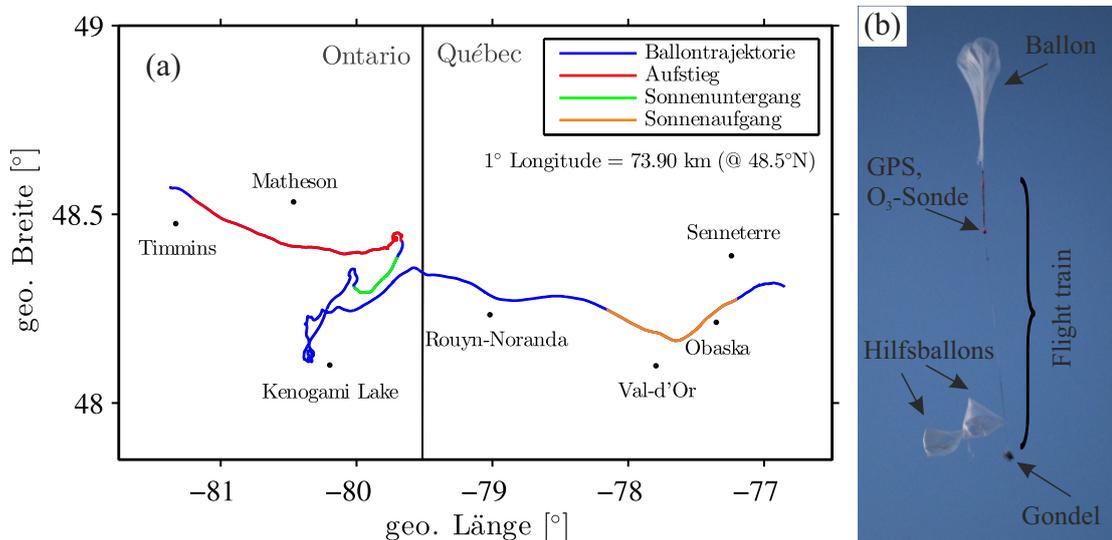


Abbildung 3.1: Flugtrajektorie des Ballons in Abhängigkeit von der geographischen Breite und Länge. Die hervorgehobenen Flugabschnitte charakterisieren die Aufnahme von Spektren mit dem Mini-DOAS Instrument während des Ballonaufstiegs, des Sonnenunter- und Sonnenaufgangs. (b) Aufstiegsphase des Ballons kurz nach dem Start.

Die Messdaten, die in dieser Arbeit analysiert werden, wurden während eines Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014 im Rahmen einer Ballonkampagne im kanadischen Timmins (48.57°N, 81.38°W, Kanada) aufgenommen. Der Ballon wurde am 7. September gegen 15:30 Uhr lokaler Zeit (d. h. gegen 19:30 Uhr koordinierter Universalzeit (UTC engl. Coordinated Universal Time)) vom Flughafen Timmins unter Leitung der französischen Raumfahrtbehörde (CNES franz. Centre National d'Etudes Spatiales) gestartet und von der kanadischen Raumfahrtbehörde (CSA engl. Canadian Space Agency) überwacht. Diese Startzeit erlaubte eine Ankunft des Ballons bei maximaler Flughöhe (von etwa 36.5 km) vor Beginn des Sonnenuntergangs, um mit maximalen Informationsgehalt die Photochemie des Bromsystems untersuchen zu können (s. a. Kapitel 2.1). Abbildung 3.1 (a) zeigt die Flugtrajektorie in Abhängigkeit von der geographischen Breite und Länge. Darin sind ferner die Flugabschnitte des Aufstiegs, Sonnenunter- und Sonnenaufgangs farblich hervorgehoben, die die Aufnahme von Spektren des direkten Sonnenlichts und des Himmelstreulichts mit dem Mini-DOAS Instrument repräsentieren. Der Ballon bewegte sich demnach auf einer Z-förmigen Trajektorie innerhalb der mittleren Breiten 48-49°N in östlicher Richtung.

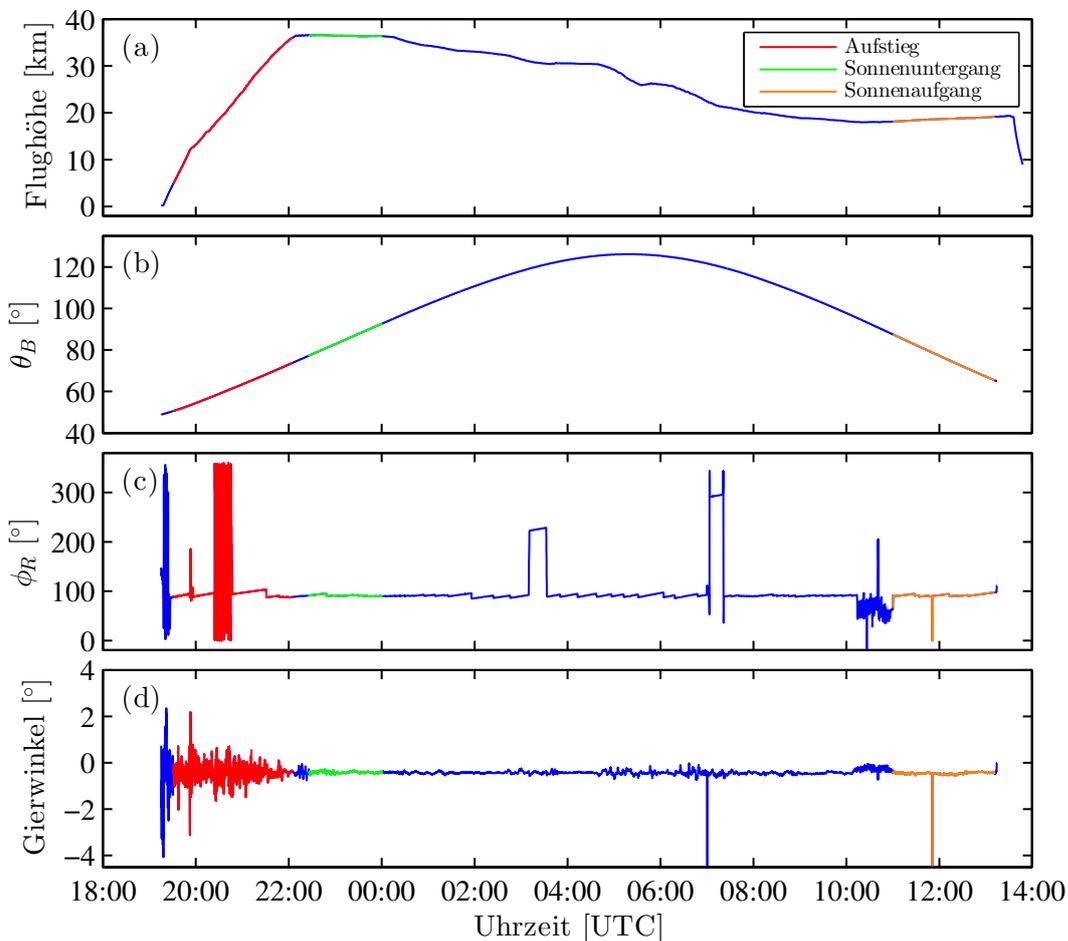


Abbildung 3.2: Flugparameter des Ballonfluges. Bild (a) zeigt die Flughöhe des Ballons, (b) den Sonnenzenitwinkel am Ballon θ_B , (c) den relativen Winkel ϕ_R zwischen Blickrichtung des Mini-DOAS Instruments und Azimutwinkel der Sonne (sonnenrelativer Azimutwinkel SRAA engl. solar relative azimuth angle) und (d) die horizontale Neigung (Gierwinkel) der Gondel (d) als Funktion der koordinierten Universalzeit (UTC). Flugabschnitte, die die Aufnahme Spektren repräsentieren, sind farblich hervorgehoben.

Nach einer Flugzeit von rund 18.5 Stunden landete der Ballon etwa 40 km südöstlich von der

Stadt Senneterre im kanadischen Quebec. Abbildung 3.1 (b) zeigt den mit etwa 2000 m^3 Helium gefüllten Ballon samt Nutzlast kurz nach dem Start. Das Verbindungstück zwischen dem Ballon und der Gondel wird als *Flight-Train* bezeichnet. Neben Ladungsfallschirmen, beinhaltet er eine Box mit einem GPS (*Global Positioning System*)-Sender, einer in-situ Ozon-Sonde und weiterer wissenschaftlicher Ausrüstung zur Überwachung des Ballonfluges. Die zwei kleinen Hilfsballons heben die Gondel vor dem Start des Ballons auf eine Höhe von etwa 5 m. Dies verhindert ein Umkippen der Gondel und somit instrumentelle Schäden durch die plötzliche Zugkraft beim Ballonstart. Die Hilfsballons werden anschließend im Laufe des Aufstiegs abgetrennt.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Flugsituationen während der Aufnahme von Spektren mit dem Mini-DOAS Instrument gegeben. Dies erlaubt die Selektion von Spektren, die für die spätere DOAS Analyse geeignet sind. Die wichtigsten Flugparameter, die die Aufnahme beeinflussen, sind: (a) die Flughöhe des Ballons, (b) der Sonnenzenitwinkel am Ballon θ_B , (c) der relative Winkel ϕ_R zwischen Blickrichtung des Mini-DOAS Instruments und Azimutwinkel der Sonne, sowie (d) der sogenannte Gierwinkel (engl. pitch angle), welcher die horizontale Neigung der Gondel beschreibt. Alle Parameter werden in Abhängigkeit von der koordinierten Universalzeit (UTC) in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die maximale Flughöhe des Ballons von 36.5 km wurde kurz nach der Aufstiegsphase während des Sonnenuntergangs erreicht (s. Abb. 3.2 (a)). Danach hat die Flughöhe stetig bis auf eine Höhe von 18.5-20 km beim Sonnenaufgang abgenommen. Der Sonnenzenitwinkel θ_B beträgt $50\text{-}73^\circ$ für Spektren beim Aufstieg, während des Sonnenunter- und Sonnenaufgangs $77\text{-}90^\circ$ bzw. $65\text{-}86^\circ$ (s. Abb. 3.2 (b)). Zur Beobachtung von direktem Sonnenlicht wird während des gesamten Fluges ein relativer Winkel ϕ_R zwischen der Sichtlinie des Mini-DOAS Instruments und dem Azimutwinkel der Sonne (sonnenrelativer Azimutwinkel SRAA engl. solar relative azimuth angle) von 90° verwendet (s. Abb. 3.2 (c) und Abschnitt 3.2). Dies wird durch Drehung der Gondel mittels Telemetrie-Kommandos ermöglicht. Abweichungen von $\phi_R = 90^\circ$ resultieren größtenteils aus Telemetrieunterbrechungen. Zwischen 20:45-21:15 Uhr beruhen sie jedoch auf kontrollierten Drehungen der Gondel um 360° , da mit weiteren Instrumenten an Bord der Gondel Messungen durchgeführt wurden. Für die DOAS Analyse müssen Spektren dieser Zeitabschnitte verworfen werden, da nicht identifiziert werden kann, welche Luftschichten zur gemessenen differentiellen schrägen Säulendichte beitragen. Dadurch kommt es insbesondere während des Aufstiegs (zwischen 17-22 km) zu einer Messlücke.

Der Gierwinkel veranschaulicht die unruhige Aufstiegsphase im Vergleich zu Flugsituation beim Sonnenunter- und Sonnenaufgang (s. Abb. 3.2 (d)). Damit die Gondelschwingungen die Aufnahme der Spektren nicht beeinflussen, verfügt das Mini-DOAS Instrument über eine Gierwinkel-Korrektur in Echtzeit (s. Abschnitt 3.2). Sie gewährleistet konstante Elevationswinkel für Limb-Messungen.

3.1.1 Nutzlast der Ballongondel

Die Nutzlast der Ballongondel umfasste neben dem Mini-DOAS Instrument noch zwei weitere Instrumente. Dazu zählt zum einen das Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS-B2) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) (Friedl-Vallon u. a., 2004; Kleinert, 2006) und zum anderen der TERAhertz und Submillimeter Limb Sounder (TELIS) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) (Birk u. a., 2010; Suttiwong, 2010). MIPAS-B2 erlaubt insbesondere die Bestimmung von BrONO_2 Konzentrationen und Volumennmischungsverhältnissen aus Emissionsspektren des infraroten Spektralbereichs (Höpfner u. a., 2009). Das dritte Instrument TELIS ermöglicht die Ableitung von BrO Mengen aus der thermischen Emission von Moleküllinien vor dem kalten kosmischen Hintergrund im Submillimeter-Spektralbereich.

Die Kombination der Messungen aller Instrumente ist weltweit einmalig und repräsentiert eine

Tabelle 3.1: Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der Instrumente an Bord der Ballongondel.

	MIPAS-B2	TELIS	DOAS
Spektrales Betriebssystem:	Michelson-Fourier-Transform-Infrarotspektrometer	Heterodyn-Spektrometer	Gitterspektrometer
Kanäle:	4	3	2
Spektrale Auflösung (FWHM):	0.0345 cm^{-1}	2.3 Mhz	0.6 nm (UV) 0.5 nm (sichtbar)
Spektralbereich(e):	4-14 μm	500 Ghz (600 μm) 480-650 GHz (462-625 μm) 1750-1890 GHz (159 - 171 μm)	321-517 nm
Erfassungsrate pro Spektrum:	10 s	3 s	0.5-1.5 s
Zielspurengase:	O ₃ , NO ₂ , BrONO ₂ , ClO, CCl ₄ , ClONO ₂ , CH ₄ , HNO ₃ , N ₂ O ₅ , H ₂ O, etc.	OH, ClO, BrO, HCl, O ₃ , HOCl, HO ₂	O ₃ , NO ₂ , BrO

exzellente Grundlage, um das Bromsystem während des Tages durch BrO, aber auch in der Nacht durch BrONO₂ untersuchen zu können. Ferner bietet sie die Möglichkeit die Photochemie während des Sonnenunter- und Sonnenaufgangs aus beiden Spurengasen und somit aus simultanen Messungen abschätzen zu können. Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften und der Zielspurengase der Instrumente wird in Tabelle 3.1 gegeben.

Damit die Instrumente von dem Ballon getragen werden können, werden sie in eine Ballongondel des KIT mit Dimensionen von 2 m × 2 m × 2 m integriert. Das Gerüst der Gondel besteht dabei aus Aluminiumstäben wie in Abbildung 3.3 (a) dargestellt. Alle Instrumente werden mit

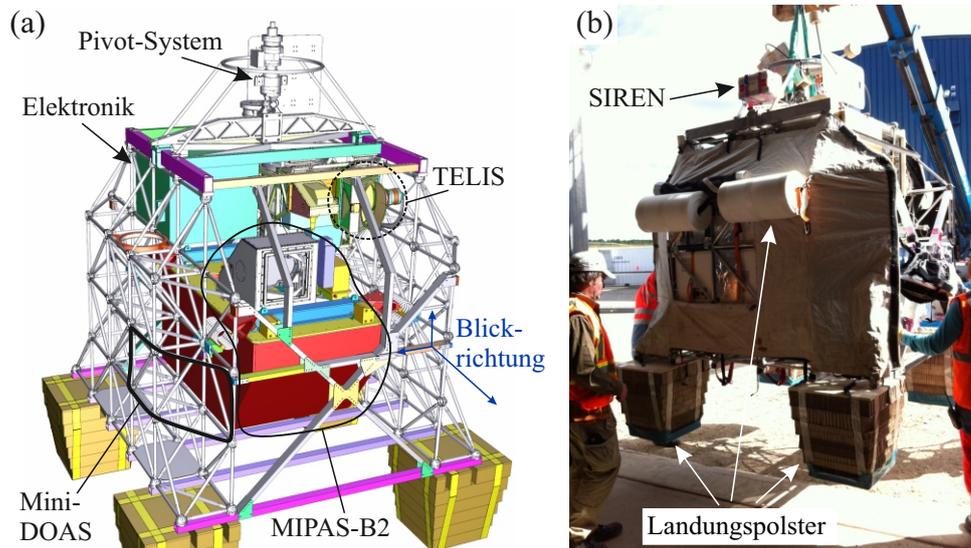


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung der Gondel und Anordnung aller Instrumente. (b) Präparierte Gondel kurz vor dem Start des Ballonfluges. SIREN repräsentiert einen Router der CNES, der eine drahtlose Netzwerkverbindung zwischen Instrumenten und Bodenstation ermöglicht.

der gleichen Blickrichtung ausgerichtet, wobei sich MIPAS-B2 als größtes Instrument in der Mitte der Gondel befindet. TELIS wird auf der oberen rechten Seite montiert und das Mini-DOAS Instrument auf der linken unteren Seite. Auf der Rückseite befindet sich die MIPAS-B2-Steuerungselektronik, die die Steuerung der Energieversorgung für das Mini-DOAS Instrument erlaubt. Die Spitze der Gondel repräsentiert das sogenannte *Pivot*-System, womit die Gondel präzise um die vertikale Achse (in der Azimutwinkelebene) gedreht und stabilisiert werden kann. Außerdem gewährt es die Messung des Roll- und Gierwinkels mit einer Abtastrate von bis zu 16 Hz. Neben dem Pivot-System befindet sich zusätzlich ein WLAN-Router (SIREN), der von der CNES bereitgestellt wird (s. Abb. 3.3 (b)). Er ermöglicht eine drahtlose Netzwerkverbindung zwischen den Instrumenten an Bord der Gondel und Steuerungseinheiten am Boden. Die startbereite Gondel ist in Abbildung 3.3 (b) dargestellt. Sie verfügt über einen widerstandsfähigen Mantel, der die integrierten Instrumente vor Schäden durch Umgebungseinflüssen schützt. Des Weiteren wird die Gondel mit Polsterungen ausgestattet, damit sie bei der Landung sanfter aufsetzt und einen möglichst geringen Schaden erleidet.

3.2 Mini-DOAS Instrument

Das in dieser Arbeit verwendete Mini-DOAS Instrument wurde speziell für Ballonflüge konzipiert. Das Design beruht auf Instrumenten, die in der Vergangenheit für ballon- aber auch flugzeuggestützte DOAS Messungen verwendet wurden (Ferlemann, 1998; Fitzenberger, 2000; Weidner u. a., 2005; Prados-Roman u. a., 2011; Stutz u. a., 2017; Hüneke u. a., 2017). Dabei wird neben einem geringen Gewicht (21 kg) und niedrigen Energieverbrauch (36 W) ein besonderer Schwerpunkt auf einen hohen Lichtdurchsatz, ein großes Signal-Rausch Verhältnis sowie die optische Stabilität (der verwendeten Spektrometer) gelegt. Dies ermöglicht die Untersuchung von kleinen optischen differentiellen Dichten ($\sim 10^{-4}$), die für schwach absorbierende Spurengase (wie insbesondere BrO) auftreten (z. B. Weidner u. a., 2005; Dorf u. a., 2006a; Platt u. a., 2008; Werner u. a., 2017; Stutz u. a., 2017). Das Instrument besteht grundlegend aus zwei Messkanälen, um direktes Sonnenlicht und Himmelstreulicht jeweils für den UV und sichtbaren Spektralbereich beobachten zu können. Jeder Kanal wird dabei durch ein Teleskop mit einem Motor, ein Glasfaserbündel und ein Spektrometer charakterisiert (s. Abb 3.4). Beide Spektrometer befinden sich innerhalb eines abgeschlossenen Systems, welches eine separate Einheit neben den Teleskopen bildet. Die Steuerung der Teleskopmotoren und Spektrometer, sowie die Verarbeitung der Daten erfolgt mit einem kleinen *Embedded-Computer*. Alle Komponenten werden zusätzlich mit einer externen DOAS-Elektronik verbunden, die als Energieversorgungsverteiler dient. Im Folgenden

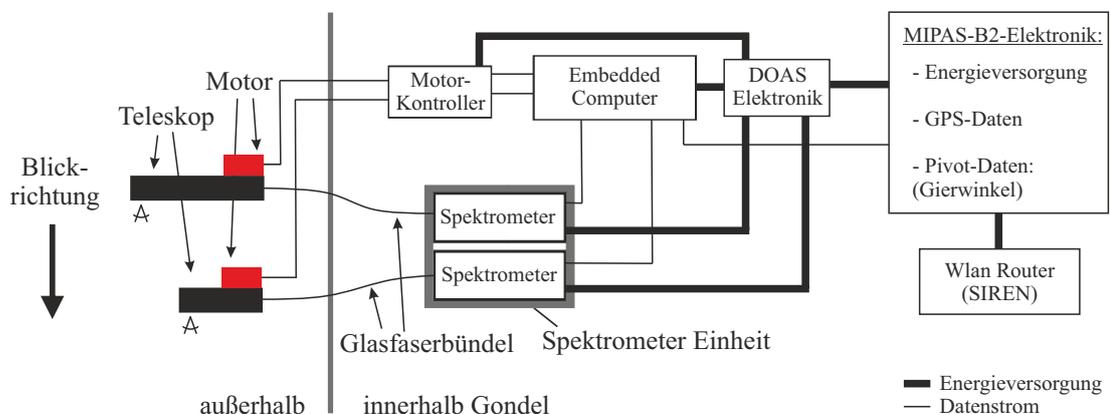


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Mini-DOAS Instruments.

werden die einzelnen Komponenten des Instruments erläutert, wobei mit den Teleskopen begonnen wird. Alle technischen Daten der Komponenten sind in Tabelle B.2-B.4 zusammengefasst, die im Anhang B zu finden sind.

Teleskope

Die Teleskope bestehen aus Aluminiumzylindern, mit Längen von 4 respektive 6 cm (s. Abb. 3.5 (a)). Sie folgen weitgehend dem Design der Teleskope von Stutz u. a. (2017), die für Messungen an Bord der NASA Global Hawk Drohne entwickelt wurden. Damit die Teleskope flexibel und stabil am Rahmen der Ballongondel positioniert werden können, werden sie senkrecht auf einer Aluminiumplatte mit Dimensionen von 15 cm × 15 cm montiert. Jedes Teleskop lässt sich mittels eines präzisen Servomotors (Faulhaber 1226 E 012 B K1855) über ein kleines Getriebe drehen. Die Steuerung der Motoren erfolgt jeweils über einen Bewegungskontroller (Faulhaber MCBL3002S RS), der an den Embedded Computer angeschlossen und über eine eigens entwickelte Software angesprochen wird. Für die gezielte Ansteuerung von Elevationswinkeln ist die Definition einer Referenzposition der Teleskope (wie z. B. dem Horizont) nötig. Dies erfolgt über manuelle Druck-Endschalter. Sie werden ausgelöst, sobald eine dafür konstruierte Wölbung an der Oberfläche der Teleskope den jeweiligen Endschalter passiert. Zusätzlich verfügen die Motoren jeweils über ein Heizelement, damit sie während des Fluges nicht einfrieren.

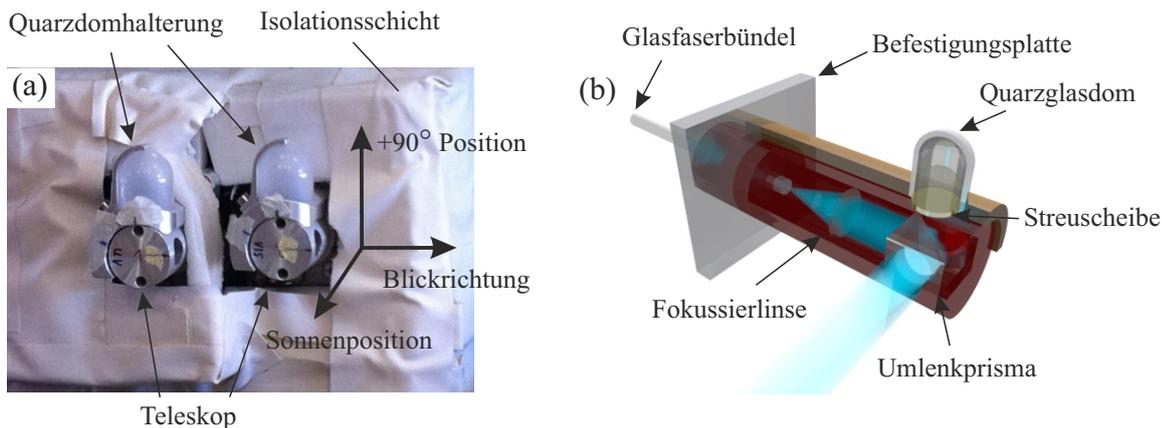


Abbildung 3.5: (a) An der Ballongondel befestigte Teleskope des Mini-DOAS Instruments. Die Isolationsschicht dient dem Schutz der Motoren und Bewegungskontroller vor Umgebungseinflüssen. Während des gesamten Fluges beträgt die Sonnenposition 90° zur Blickrichtung der Teleskope, sodass mit den Quarzdomen direktes Sonnenlicht beobachtet werden kann. (b) Schematische Darstellung des optischen Systems der Teleskope.

Jedes Teleskop besitzt im Inneren ein kleines optisches System, um direktes Sonnenlicht und Himmelsstreulicht in ein Glasfaserbündel einkoppeln zu können (s. Abb. 3.5 (b)). Licht tritt dazu durch eine kreisförmige Öffnung (s. a. Abb. 3.5 (a)) in das Teleskop ein und wird anschließend mit Hilfe eines Umlenkprismas (mit Seitenlängen der Katheten von 12 mm), sowie einer Fokussierlinse (mit Brennweite $f = 36$ mm und Durchmesser $\varnothing = 12$ mm) auf einen Glasfaserbündeleingang fokussiert. Für die Messung von Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich besteht die Linse aus Borosilikat-Kronglas (BK7) und das Umlenkprisma aus BK5. Das UV Teleskop besitzt dagegen optische Bauelemente aus Quarzglas, welches eine hohe Transmission von UV Licht gewährleistet. Zusätzlich kommt ein optischer Bandpassfilter (Hoya U-340, $\varnothing = 12$ mm) zwischen Linse und Glasfaserbündel zum Einsatz, um Spektrometerstreulicht (s. Abschnitt 3.3) zu minimieren.

Für die Beobachtung von direktem Sonnenlicht müssen die Teleskope $+90^\circ$ zum Horizont ausgerichtet werden (s. Abb. 3.5 (a)). Das Licht wird nach durchdringen eines Quarzglasdoms und einer darunterliegenden Streuscheibe (mit einer Dicke von 1.6 mm und $\varnothing = 15$ mm) in die Faser eingekoppelt (s. Abb. 3.5 (b)). Die Streuscheibe besteht dabei aus Quarzglas oder BK7 für den UV respektive sichtbaren Spektralbereich und dient der vollständigen Ausleuchtung des Teleskopeingangs über 2π .

Glasfaserbündel

Die Glasfaserbündel bestehen aus Quarzglas und leiten das mit den Teleskopen beobachtete Licht in die Spektrometer. Sie verfügen über eine numerische Apertur (NA) von 0.22 und weisen an beiden Enden eine lineare Anordnung von mehreren runden nebeneinanderliegenden einzelnen Glasfasern auf (die einen Schlitz bilden). Die einzelnen Glasfasern sind wiederum jeweils von einem Mantel (engl. cladding) umgeben. Am Teleskopende werden die Glasfaserbündel horizontal montiert und am anderen Ende auf den Eingangsschlitz des jeweiligen Spektrometers ausgerichtet. Das Glasfaserbündel des UV Spektralbereichs besteht aus 6 einzelnen Glasfasern, mit jeweils einem Durchmesser von 200 μm ohne und 220 μm mit Mantel. Das Glasfaserbündel des sichtbaren Spektralbereichs besteht dagegen aus 8 einzelnen Glasfasern, wobei jede einen Durchmesser von 150 μm ohne und 165 μm mit Mantel aufweist. Die Durchmesser der Schlitz der Glasfaserbündel werden später in Abschnitt 3.3 diskutiert und benötigt, um das Sichtfeld (FOV engl. field of view) der Teleskope bestimmen zu können.

Spektrometer Einheit

Das Leistungsvermögen von DOAS Instrumenten hängt neben dem Lichtdurchsatz stark von der optischen Stabilität der Spektrometer ab (z. B. Roscoe u. a., 1996; Ferlemann u. a., 2000; Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008). Besonders Temperatur und Druckänderungen, die während des Ballonaufstiegs auftreten, haben einen signifikanten Einfluss auf die spektroskopischen Komponenten (Roscoe u. a., 1996; Platt u. a., 2008 und s. Abschnitt 3.3). Als Folge kann sich die kalibrierte Pixel-Wellenlängen Zuordnung (s. Abschnitt 3.3) der Spektrometer ändern. Für die DOAS Methode ist eine instabile Pixel-Wellenlängen Zuordnung von großem Nachteil, da das Verhältnis zwischen Fraunhofer-Referenzspektrum (I_0) und analysiertem Spektrum (I) betrachtet wird (s. Kapitel 2.3). Somit können starke Absorptionslinien (wie beispielsweise die der Fraunhoferlinien) nicht durch das Verhältnis ($\ln [I_0/I]$) bestmöglich entfernt werden, wodurch die Nachweisempfindlichkeit für kleine differentielle optische Dichten (10^{-4}) stark beeinträchtigt wird (Roscoe u. a., 1996; Platt u. a., 2008). Um äußere Einflüsse auf die beiden Spektrometer zu vermeiden, werden sie in einem luftdichten Aluminiumgefäß angeordnet, das evakuiert und in einer Eiswasserbox mit einem Fassungsvermögen von 8 l integriert wird (s. Abb. 3.6). Die 30 cm \times 25.5 cm \times 15 cm große Eiswasserbox wird zusätzlich mit einem speziellen Schaumstoff in Luft- und Raumfahrtqualität isoliert. Durch eine berechnete Eiswassermischung lässt sich damit eine konstante Temperatur von 0° während der gesamten Flugzeit erreichen (s. a. Abschnitt 3.3).

Als Spektrometer werden zwei herkömmliche Ocean Optics Gitterspektrometer verwendet, die unter dem symmetrisch gekreuzten Czerny-Turner Prinzip arbeiten (Palmer u. a., 2005). Für den Messkanal des UV Spektralbereichs handelt es sich dabei um ein QE65000, das mit einem holographischen Gitter (H7) mit 2400 Rillen pro mm ausgestattet ist. Es deckt den Spektralbereich zwischen 321-396 nm ab und liefert eine spektrale Auflösung von mittleren Halbwertsbreiten (FWHM engl. full width half maximum) von etwa 0.65 nm. Im Fall des sichtbaren Spektralbereichs kommt ein QEPro mit einem holographischen Gitter (H10) mit 1800 Rillen pro mm zum

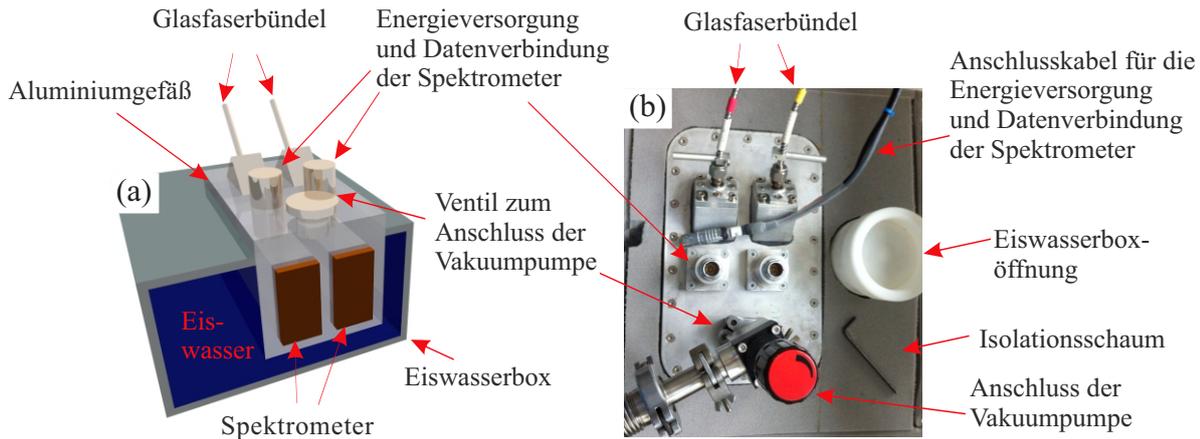


Abbildung 3.6: (a) Schematische Darstellung und Querschnitt der Spektrometereinheit des Mini-DOAS Instruments. (b) Blick von oben auf die original Eiswasserbox samt Aluminiumgefäß.

Einsatz, welches die Analyse eines Spektralbereichs von 414-517 nm mit einem FWHM von etwa 0.5 nm erlaubt. Beide Spektrometer besitzen einen zweidimensionalen Hamamatsu S7031-1006 CCD Detektor mit 1044 Pixeln in horizontaler und 64 in vertikaler Richtung. Die Einkopplung der Glasfaserbündel erfolgt jeweils über einen Eingangsschlitz, der parallel zur Breite der Eiswasserbox ausgerichtet ist. Die vertikale Dimension beträgt 200 μm beim QE65000 und 100 μm beim QEPro. Für Auswahl des Gitters und Eingangsschlitzes der Spektrometer wird ein Kompromiss zwischen benötigter Auflösung (0.5-0.7 nm) und Lichtdurchsatz betrachtet (Ferlemann u. a., 2000; Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008).

Embedded Computer

Ein lüfterloser Embedded Computer (AA BT-6612-B2M-1010: Dual-Core 1.8 Ghz, 4 GB RAM, SSD, Dimensionen: 19.7 cm \times 11.2 cm \times 5.7 cm) wird für die Steuerung der Teleskopmotoren, der Spektrometer, zusätzlicher Heizelemente an den Teleskopmotoren, sowie für die Kommunikation mit dem MIPAS-B2 Instrument und der Bodenstation eingesetzt. Die Kommunikation mit MIPAS-B2 umfasst die Datenübertragung des aktuellen Gierwinkels der Gondel mit einer Rate von 16 Hz. Ferner erlaubt die Kommunikation mit der Bodenstation die manuelle Fernsteuerung des Mini-DOAS Instruments über Telekommandobefehle, sowie die Überwachung des Instrument-Status über Telemetrie. Dafür steht eine limitierte Bandbreite von jeweils 32 und 64 kb/s für Telekommando respektive Telemetrie zur Verfügung. Telekommandobefehle beinhalten unter anderem eine Reihe von vorprogrammierten Messsequenzen für die verschiedenen Flugabschnitte des Ballonfluges (s. nächster Abschnitt). Aufgezeichnete Spektren werden auf der Festplatte des Computers gespeichert und teilweise über Telemetrie an die Bodenstation transferiert.

Software und Messsequenzen

Die Software des Mini-DOAS Instruments wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Programmiersprache LabView erstellt und ermöglicht die unabhängige Steuerung beider Spektrometerkanäle. Für jeden Flugabschnitt steht eine automatische Messsequenz für die Beobachtung von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht zur Verfügung. Während des Aufstiegs alterniert jedes

Teleskop zwischen den Elevationswinkeln von $+90^\circ$ und -0.5° mit Bezug zum Horizont. Beim

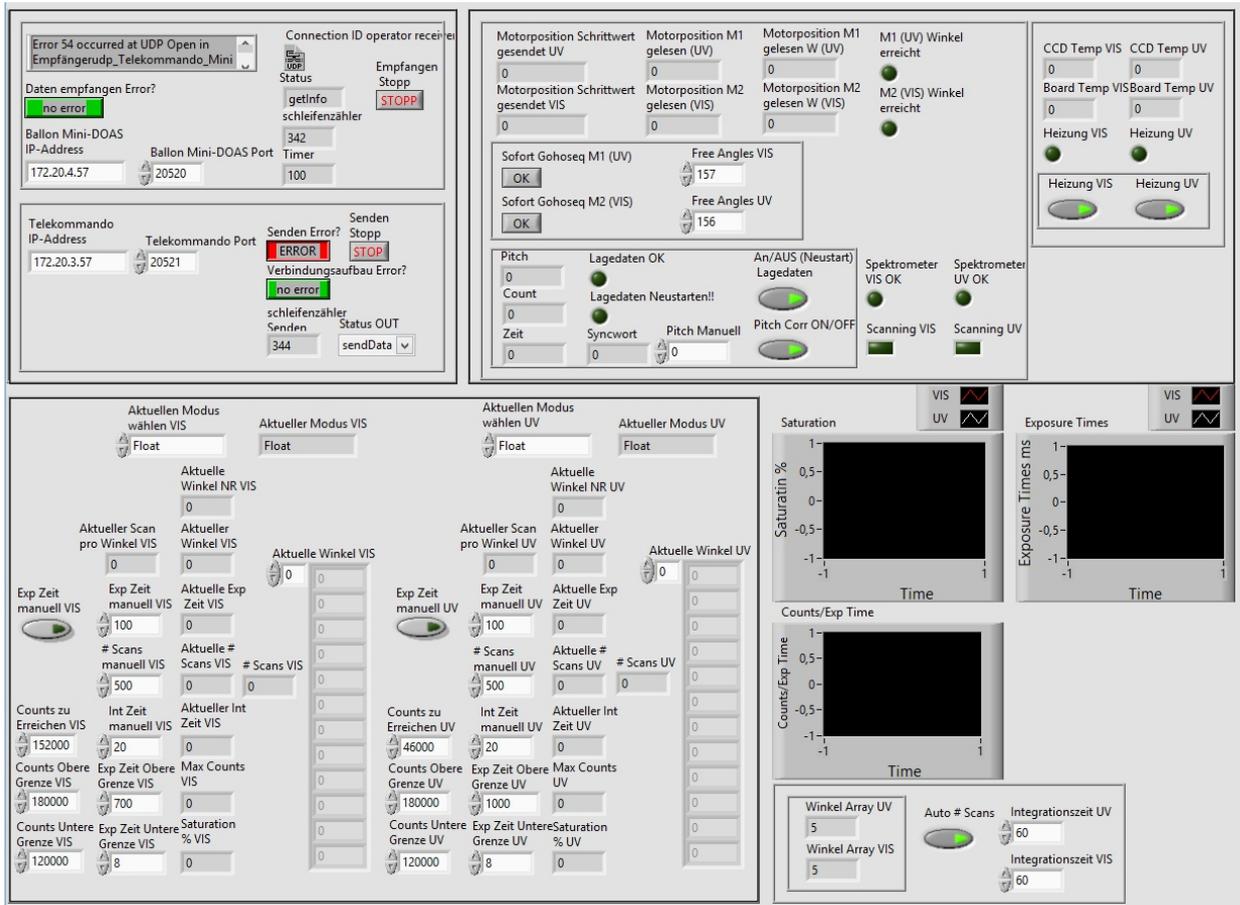


Abbildung 3.7: Telekommando-Telemetrie-Interface des Mini-DOAS Instruments zur Kommunikation mit der Bodenstation beim Ballonflug.

Sonnenunter- und Sonnenaufgang wird zunächst der Winkel für direktes Sonnenlicht von $+90^\circ$ angefahren. Anschließend werden die Elevationswinkel 0.5° , 0° , -0.5° , -1.0° , -1.5° , -2.0° , -2.5° , -3.0° , -3.5° , -4.0° , -5.0° bzw. 0.5° , 0° , -0.5° , -1.0° , -1.5° , -2.0° , -2.5° , -3.0° nacheinander verwendet, bevor sich der gesamte Ablauf (der sogenannte Messzyklus) wiederholt. Die geringe Anzahl der Winkel beim Sonnenaufgang resultiert aus der niedrigeren Flughöhe des Ballons (18-20 km). Pro Messzyklus wird für jeden Elevationswinkel die gleiche Anzahl von Spektren bei möglichst konstanter Sättigung des CCD Detektors aufgenommen. Da Ocean Optics Spektrometer eine leichte Detektor nicht-Linearität aufweisen, werden Spektren mit Sättigungen von 50-75% durch Variation der Belichtungszeiten aufgenommen. Die Variation erfolgt automatisch, kann jedoch auch manuell über einen Telekommandobefehl justiert werden.

Die Kommunikation mit der Bodenstation erfolgt mit einem Telekommando-Telemetrie-Interface, das in Abbildung 3.7 gezeigt wird. Die schwarze Box oben links gibt Auskunft über den Netzwerkverbindungsstatus der drahtlosen Verbindung. In der rechten oberen Box werden Parameter der Motoren, der aktuelle Gierwinkel, der Status der Spektrometer, sowie deren Temperatur überwacht. Zusätzlich können die Heizelemente ein- und ausgeschaltet werden. Die Einstellungen in der unteren Box erlauben die Auswahl der Messsequenzen und die manuelle Eingabe von z. B. Belichtungszeiten, Anzahl der Spektren oder Sättigung der Spektrometer. Ferner werden alle Winkel der Messsequenz und jeder aktuelle Winkel samt Eigenschaften des aufgenommen Spektrums angezeigt.

3.3 Charakterisierung des Mini-DOAS Instruments

Alle instrumentellen Einflüsse auf die Messung von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht werden in diesem Unterkapitel erläutert. Dazu wird zunächst auf die Genauigkeit des Elevationswinkels und das Sichtfeld der Teleskope eingegangen. Anschließend folgt eine kurze Diskussion des Lichtdurchsatzes und der optischen Stabilität des Instruments für den gesamten Ballonflug. Weitere elementare Einflüsse spektraler Natur, wie das Signal-Rausch-Verhältnis des Instruments, der elektronische Offset, der Dunkelstrom und die Wellenlängenkalibrierung werden darauffolgend präsentiert. Zum Abschluss des Unterkapitels wird das Spektrometerstreulicht analysiert. Die Charakterisierung der spektralen Einflüsse basiert auf Spektren, die mit dem flugbereiten Instrument, kurz vor dem Ballonstart aufgenommen wurden.

Genauigkeit des Elevationswinkels der Teleskope

Die Genauigkeit mit der ein Elevationswinkel angesteuert werden kann (engl. pointing accuracy) ist für die Bestimmung von Vertikalprofilen von großer Bedeutung (Weidner u. a., 2005) und wird deshalb ausgiebig untersucht.

Zunächst muss dazu die Horizontale für jedes Teleskop (d.h. der Elevationswinkel von 0°) im schwebenden Zustand der flugbereiten Gondel bestimmt werden. Sie erlaubt anschließend die richtige Berücksichtigung des Gierwinkels im Gleichgewichtszustand. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe des Fadenkreuzes eines hoch präzisen Theodoliten. Es wird jeweils auf die vertikale Mitte eines Teleskops ausgerichtet und dessen Höhe anschließend auf eine 180° gegenüberliegende Wand projiziert. Im Anschluss wird Laserlicht in die Glasfaserbündel und das optische System des jeweiligen Teleskops eingekoppelt, sodass ein scharfer Punkt auf der Wand abgebildet werden kann. Da die kreisförmige Öffnung jedes Teleskops von der Mitte entspringt, erlaubt die Mitte des Punktes die Definition der Horizontalen.

Die weiteren Winkel einer Messequenz werden ausgehend von der jeweiligen Horizontalen, aus den Motorschrittwerten berechnet und mittels des Theodoliten überprüft. Aufgrund des verwendeten Getriebes und den Endschaltern an den Teleskopen, ergibt sich aus einer Stichprobenanzahl von 20 Messungen pro Winkel eine (1σ) Genauigkeit des Elevationswinkels von $\pm 0.06^\circ$.

Sichtfeld der Teleskope

Das Sichtfeld eines Teleskops definiert die räumliche Auflösung in vertikaler und horizontaler Richtung. Es entspricht für Teleskope des Mini-DOAS Instruments einem horizontal ausgerichteten Rechteck. Nach beispielsweise Schröder u. a. (2002) lässt sich das theoretische Sichtfeld für jeweils eine Raumrichtung in Abhängigkeit von der Höhe oder Breite des Glasfaserbündel-eingangs D , sowie von der Brennweite f der Fokussierlinse des optischen Systems wie folgt berechnen:

$$\gamma = 2 \cdot \arctan\left(\frac{D}{2f}\right). \quad (3.1)$$

Für Limb-Messungen ist nur das vertikale Sichtfeld von Bedeutung, da die Atmosphäre mit Elevationswinkeln abgescannt wird. Mit Gleichung 3.1 und dem vertikalen Durchmesser des Glasfaserbündel-eingangs (s. Abschnitt 3.2 und Tabelle B.3 im Anhang B) ergibt sich ein vertikales Sichtfeld von 0.32° für das Teleskop des UV und 0.24° für das des sichtbaren Spektralbereichs. Damit die theoretischen Sichtfelder auch im Experiment erreicht werden, muss das jeweilige Glasfaserbündelende im richtigen Abstand von der Fokussierlinse positioniert und der Eingangsschlitz horizontal ausgerichtet werden. Zur Überprüfung und Feinjustierung der Positionen werden daher Spektren mit dem flugbereiten Mini-DOAS Instrument bei konstanter

Spektrometertemperatur (von 0° C) aufgenommen. Dazu wird als Lichtquelle eine Lampe mit einem kleinen horizontalen Schlitz (einer Höhe von etwa 0.25 cm) in einem Abstand von etwa 3 m vor den Teleskopen platziert. Anschließend wird mit den Teleskopen in kleinen Elevationswin-

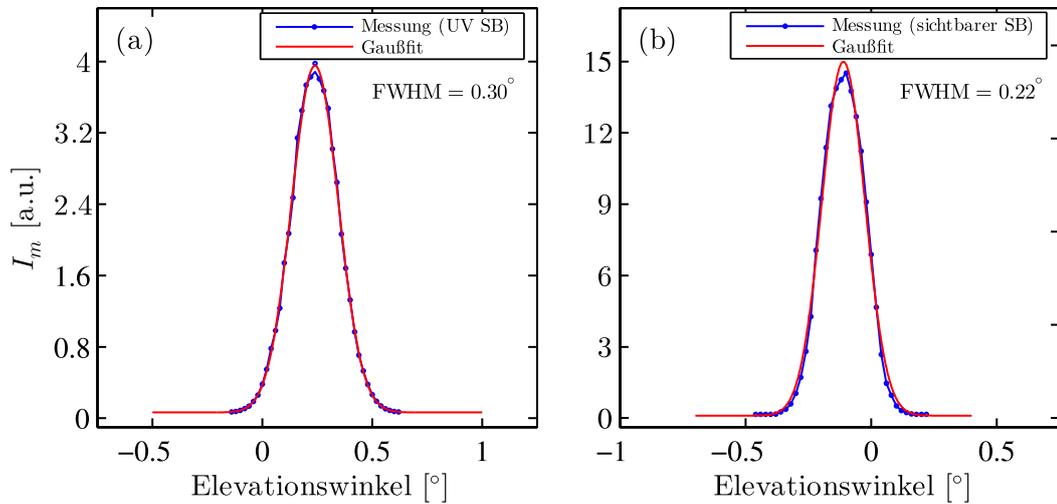


Abbildung 3.8: Gemessenes Signal I_m als Funktion des Elevationswinkels. Die mittlere Halbwertsbreite (FWHM) der Verteilungen repräsentiert das vertikale Sichtfeld des jeweiligen Teleskops für den Messkanal des UV und sichtbaren Spektralbereichs (SB).

kelschritten von 0.02° die Lampe in vertikaler Richtung abgetastet, wobei die Belichtungszeit für jedes Spektrum gleich ist. Nach Offset- und Dunkelstromkorrektur der Spektren (s. Abschnitt Offset, Dunkelstrom) dient der Maximalwert des gemessenen Signals I_m als Messwert für den verwendeten Elevationswinkel. Im Idealfall ergibt sich eine gaußförmige Verteilung für die Messwerte in Abhängigkeit der Elevationswinkel. Dabei charakterisiert die mittlere Halbwertsbreite (FWHM) das jeweilige Sichtfeld. Für den Messkanal des UV und sichtbaren Spektralbereichs folgt aus der bestmöglichen Justierung der Glasfaserbündelposition, ein vertikales Sichtfeld von 0.30° (s. Abb. 3.8 (a)) respektive von 0.22° (s. Abb. 3.8 (b)).

Lichtdurchsatz des Instruments

Der Lichtdurchsatz beschreibt im Allgemeinen das Lichtsignal, welches den CCD Detektor eines optischen Spektrometersystems erreichen kann (Palmer u. a., 2005; Platt u. a., 2008; Demtröder, 2013a). Für jeden Messkanal des Mini-DOAS Instruments setzt sich der Lichtdurchsatz aus dem Produkt von Lichttransmission $\kappa(\lambda)$ des Spektrometers, der Fläche A_s des Eingangsspalts des Spektrometers sowie des Raumwinkels der Teleskopoptik Ω_t zusammen (Palmer u. a., 2005; Platt u. a., 2008; Demtröder, 2013a). Um den Lichtdurchsatz zu maximieren wird in Bezug auf das jeweilige Spektrometer der größtmögliche Eingangsspalt gewählt, mit dem gleichzeitig die gewünschte spektrale Auflösung von (0.5-0.7 nm) erreicht werden kann. Eine weitere Vergrößerung des Eingangsspalts würde zwar den Lichtdurchsatz weiter erhöhen, aber zu einer Abnahme der spektralen Auflösung führen (Palmer u. a., 2005; Platt u. a., 2008; Demtröder, 2013a). Daher wird hierbei ein Kompromiss zwischen beiden Parametern gewählt (Platt u. a., 2008). Der Raumwinkel Ω_t der Teleskopoptik ergibt sich aus dem Verhältnis von Linsenfläche A_l der Fokussierlinse mit Linsendurchmesser (in der Linsenebene) a und dem Quadrat der Brennweite f der Fokussierlinse zu $\pi/4 \cdot (a/f)^2$ (Palmer u. a., 2005; Platt u. a., 2008; Demtröder, 2013a). Dabei beschreibt f/a die sogenannte F-Zahl (Demtröder, 2013a). Der Lichtdurchsatz nimmt somit mit abnehmender F-Zahl (bzw. bei konstantem Linsendurchmesser mit abnehmender Brennweite)

zu. Bei konstantem Linsendurchmesser hat eine Erhöhung des Lichtdurchsatzes ferner eine Vergrößerung des Sichtfeldes des Teleskops zur Folge (s. Gleichung 3.1). Aus diesem Grund wird für die Auswahl der Linsenparameter ebenfalls ein Kompromiss zwischen Lichtdurchsatz und benötigtem Sichtfeld gewählt, um die gewünschte Höhengauflösung von etwa 1 km für die späteren Vertikalprofile zu erreichen (s. Kapitel 4.4 und 5.1). Da die gemessenen Sichtfelder 0.02° kleiner als die theoretischen sind, ist der Abstand zwischen Linse und Glasfaserbündeleingang (nach Gleichung 3.1) größer als die Brennweite f . Daher verringert sich der Lichtdurchsatz des UV und der des sichtbaren Messkanals um 11% bzw. 15% im Vergleich zum theoretisch möglichen Lichtdurchsatz.

Optische Stabilität des Instruments

Die optische Stabilität des Mini-DOAS Instruments wird grundlegend durch eine konstante Temperatur und einen minimalen Druck in den Spektrometern während der gesamten Betriebszeit charakterisiert. Temperaturänderungen führen zu einer Verschiebung der optischen Bank sowie zu Interbandübergängen im CCD Detektor (s. a. Abschnitt Dunkelstrom) des Spektrometers. Druckänderungen resultieren in einer Änderung der Anzahl von Luftmolekülen und somit in einer Veränderung des Brechungsindex der Luft in dem Spektrometer. Besteht ferner ein Temperaturgradient zwischen dem Spektrometer und der Umgebungsluft, kann dieser zur Kondensation von Wasserdampf auf der Spektrometerelektronik führen und diese beschädigen. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, befinden sich die Spektrometer deshalb in einer Aluminiumbox, die evakuiert wird. Zur Stabilisierung der Temperatur ist sie zusätzlich von einem Eiswasserbad (8 l) umgeben.

Die Qualität eines Vakuums wird durch die sogenannte Leckrate R_l beschrieben. Sie ist ein Maß für die Druckänderung Δp in einem abgeschlossenen System mit Volumen V_a pro Zeitintervall Δt (Hucknall, 2013). Für das Mini-DOAS Instrument betrug sie vor dem Ballonflug etwa $8 \cdot 10^{-6}$ mbar \cdot l \cdot s $^{-1}$. Dies entspricht einem Druckanstieg von etwa 0.26 mbar für die Länge des Ballonfluges (von 18 h). Druckänderungen dieser Größenordnung sind vernachlässigbar für die Messung (Platt u. a., 2008).

Damit eine konstante Temperatur von etwa 0° C während der gesamten Betriebszeit gewährleistet wird, soll das Eiswasserbad stets aus einer Mischung von Wasser und Eis bestehen. Um das Mischungsverhältnis charakterisieren zu können, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über das thermale Budget des Mini-DOAS Instruments gegeben. Dazu muss der Wärmefluss von den Spektrometern, sowie von der Umgebung in die Eiswasserbox, (oder aus dieser heraus), für die Zeit vor dem Ballonstart (2.5 h) und während des Ballonfluges (18 h) betrachtet werden. Das daraus folgende zeitabhängige Schmelzen der verfügbaren Eismenge oder Gefrieren des Wassers wird durch die jeweilige Schmelz- respektive Gefrierungsrate beschrieben.

Die Spektrometer verursachen einen permanenten Wärmefluss von $P = 5$ W in das Eiswasser. Dies führt zu einer Schmelzrate von $0.05 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$, die mittels des Ausdrucks:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{P}{C_{Eis}} \quad (3.2)$$

und der Schmelzwärme von Eis $C_{Eis} = 332.8$ kJ \cdot kg $^{-1}$ (Demtröder, 2018, Kapitel 10) berechnet wird.

Der Wärmefluss von der Umgebung in die Eiswasserbox oder aus dieser heraus, wird durch einen Isolationsschaumstoff mit Wärmeleitfähigkeitskoeffizient $\lambda \sim 0.036$ W \cdot (m \cdot K) $^{-1}$ und Dicke $d = 2$ cm minimiert. Der Schaumstoff umrandet dabei die gesamte Eiswasserbox mit einer Fläche von 0.32 m 2 . Unter Annahme einer durchschnittlichen Temperaturdifferenz von $\Delta T = +15$ K vor dem Ballonflug und $\Delta T = -40$ K während des Ballonfluges, lässt sich eine Schmelz- und

Gefrierungsrate über die Relation:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{A \cdot \lambda}{d} \cdot \frac{\Delta T}{C_{Eis}} \quad (3.3)$$

zu $0.1 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ bzw. $0.25 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ bestimmen.

Aus diesen Werten folgt für die Zeit vor dem Ballonstart ein Eisverlust von 0.38 kg. Während des Fluges kann dagegen eine maximale Eismasse von 3.60 kg aus verfügbarem Wasser in der Eiswasserbox entstehen. Unter Berücksichtigung des Volumens von 8 l der Eiswasserbox, wurde deshalb ein Eis-Wasser-Mischungsverhältnis von 1:3 verwendet.

Signal-Rausch Verhältnis

Das Signal-Rausch Verhältnis (SNR engl. signal-to-noise ratio) charakterisiert die Qualität einer Messung eines optischen Systems. Für Systeme, in denen CCD Detektoren zum Einsatz kommen, beschreibt das SNR das Verhältnis von dem gemessenen Signal (spektrale Strahldichte I) und dessen Messunsicherheit (gesamtes Rauschen σ_I) pro Detektorpixel n (z. B. Schroeder, 2000; Howell, 2006). Das Rauschen setzt sich dabei aus drei Hauptbeiträgen zusammen, die im Folgenden kurz erläutert werden (z. B. Newberry, 1991; Schroeder, 2000; Howell, 2006):

Das Photonenrauschen σ_p (oder Schrotrauschen) basiert auf der statistisch variierenden Ankunftsrate von Photonen, die auf eine bestimmte Fläche des Detektors einfallen. Detektierte Photonen N_p produzieren in dem Halbleitermaterial Photoelektronen N_e , die mittels eines Analog-zu-Digital-Konverters (ADC engl. analogue-to-digital converter) in ein digitalisiertes Messsignal umgewandelt werden. Die Photoelektronen sind dabei Poisson verteilt, da deren Anzahl proportional zur Photonenzahl und Quantenausbeute η_p des Detektors ist. Somit lässt sich das Photonenrauschen aus der Quadratwurzel der Anzahl der Photoelektronen N_e bestimmen.

Das dunkle Rauschen σ_D resultiert aus der statistischen Fluktuation von thermisch generierten Elektronen im Halbleitermaterial. Es ist deshalb proportional zur Temperatur T des CCD Detektors. Die Rate von thermischen Elektronen wird dabei als Dunkelstrom bezeichnet (s. Abschnitt Dunkelstrom). Dunkles Rauschen folgt auch der Poisson-Verteilung und berechnet sich aus der Quadratwurzel der Anzahl der generierten thermischen Elektronen nach einer Belichtungszeit t_b .

Das Ausleserauschen σ_R setzt sich pro Detektorpixel aus zwei Beiträgen zusammen. Den Hauptbeitrag liefert die Umwandlung der Photoelektronen mittels des ADCs in die Analog-zu-Digital-Einheit (ADU engl. analogue-to-digital unit) den sogenannten Detektor-Counts. Auch bei gleicher Anzahl von Photoelektronen produziert der Spannungsverstärker des ADCs eine statistische Verteilung, die um einen Mittelwert fluktuiert. Der zweite Beitrag kommt durch die Elektronik des CCD Detektors zustande. Sie erzeugt Elektronen die Zufallsfluktuationen folgen.

Mit allen Rauschbeiträgen lässt sich das SNR pro Detektorpixel für ein Signal von N_p Photonen bzw. N_e Photoelektronen schließlich ausdrücken durch (z. B. Newberry, 1991; Schroeder, 2000; Howell, 2006):

$$\text{SNR} = \frac{N_p \cdot \eta_p}{\sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_D^2 + \sigma_R^2}} = \frac{N_e}{\sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_D^2 + \sigma_R^2}}. \quad (3.4)$$

Für DOAS Messungen werden Detektorsättigungen von maximal 50-75% verwendet, um Nicht-linearitäten des Detektors zu vermeiden. Somit ist das Photonenrauschen im Idealfall die limitierende Rauschkomponente. Es kann als einzige Komponente durch Addition von Photonelektronen (bzw. einer Anzahl von Spektren N_s) bis zu einem Grenzwert minimiert werden. Ab diesem Grenzwert überwiegen die beiden anderen Rauschbeiträge, welche nicht weiter reduziert werden können (Newberry, 1991; Schroeder, 2000; Howell, 2006). Um die beste Qualität der

Messung zu gewährleisten ist es deshalb wichtig genug Spektren zu addieren, um möglichst nahe an diesem Grenzwert zu liegen.

Im Folgenden wird das Rauschen und SNR für den Messkanal des UV und sichtbaren Spektralbereichs anhand von Halogenspektren analysiert. Dazu wurden vor dem Ballonstart (mit Detekortemperatur von 0° C) jeweils 800 Spektren pro Messkanal mit konstanter Detektorsättigung (von 60%) aufgenommen. Da die DOAS Methode auf dem logarithmierten Quotienten von zwei Spektren $I_0(N_s)$ und $I(N_s)$ (mit gleicher Anzahl von Einzelspektren N_s) beruht, folgt das gesamte Rauschen pro Detektorpixel aus (Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008; General, 2014):

$$\sigma_{I_0/I}(N_s) = \ln \left[\frac{I_0(N_s)}{I(N_s)} \right]. \quad (3.5)$$

Die Halogenspektren enthalten ferner Breitbandstrukturen. Diese werden durch eine Hochpassfilterkorrektur eliminiert. Außerdem wird in einem DOAS-Fit ein definierter Wellenlängen- (bzw. Pixel-)bereich analysiert. Somit dient das quadratische Mittel (RMS engl. root-mean-square) über diesen Bereich der Quantifizierung des Rauschens als Funktion von N_s (Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008).

Das theoretische Photonenrauschen und SNR von zwei Spektren $I_0(N_s)$ und $I(N_s)$ ergibt sich durch Anwendung der Fehlerfortpflanzung auf Relation 3.5 und Ausnutzung von Gleichung 3.4 (Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008; für Details s. Anhang B) zu:

$$\sigma_{p,I_0/I}(N_s) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{N_e(N_s)}} = \sqrt{2} \cdot (\text{SNR}(N_s))^{-1} \quad (3.6)$$

bzw.

$$\text{SNR}(N_s) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma_{p,I_0/I}(N_s)} = \sqrt{N_e(N_s)}. \quad (3.7)$$

Dabei beschreibt N_e die gesamte Anzahl von generierten Photoelektronen für N_s Einzelspektren. Zur Berechnung des theoretischen Photonenrauschens und SNR muss somit N_e bestimmt werden. Für ein Einzelspektrum (mit $N_s = 1$) ergibt sich die Anzahl der Photoelektronen aus dem Produkt des sogenannten *Detektor-Gains* G , das die Anzahl der Elektronen pro ADU (d. h. Elektronen/Count) beschreibt, und der mittleren Anzahl von ADUs ADU_g des betrachteten Wellenlängen- (bzw. Detektorpixel-)bereichs (z. B. Newberry, 1991; Schroeder, 2000; Howell, 2006):

$$n_e = G \cdot ADU_g. \quad (3.8)$$

Bei konstanter Sättigung des Detektors folgt N_e aus dem Produkt von n_e und N_s . Die technischen Daten der Spektrometerdetektoren können in Tabelle B.5 im Anhang B nachgeschlagen werden.

Abbildung 3.9 (a) und (b) zeigt das berechnete Rauschen (Gleichung 3.5) für den Messkanal des UV bzw. den des sichtbaren Spektralbereichs (blaue Linien). Dabei wird das RMS jeweils für den gesamten Spektralbereich als Funktion der addierten Halogenspektren doppellogarithmiert aufgetragen. Zusätzlich wird für den UV Spektralbereich als Beispiel das RMS zwischen 346-360 nm gezeigt (Bild (a), schwarze Linie). Dieser Wellenlängenbereich wird später für die DOAS Analyse von BrO verwendet (s. Kapitel 4). Im sichtbaren Spektralbereich wird zusätzlich das RMS für den Wellenlängenbereich von 432.5-449.9 nm betrachtet (Bild (b), schwarze Linie), welcher dem Auswertebereich von NO₂ entspricht (s. Kapitel 4). Das theoretische Photonenrauschen $\sigma_{p,I_0/I}$ (Gleichung 3.6) für jeden Spektralbereich wird ebenfalls dargestellt und nimmt aufgrund der logarithmischen Darstellung mit einem Faktor 1/2 ab (rote Linien). Die großen Abweichungen zwischen dem gemessenen Rauschen und dem theoretischen Photonenrauschen der gesamten

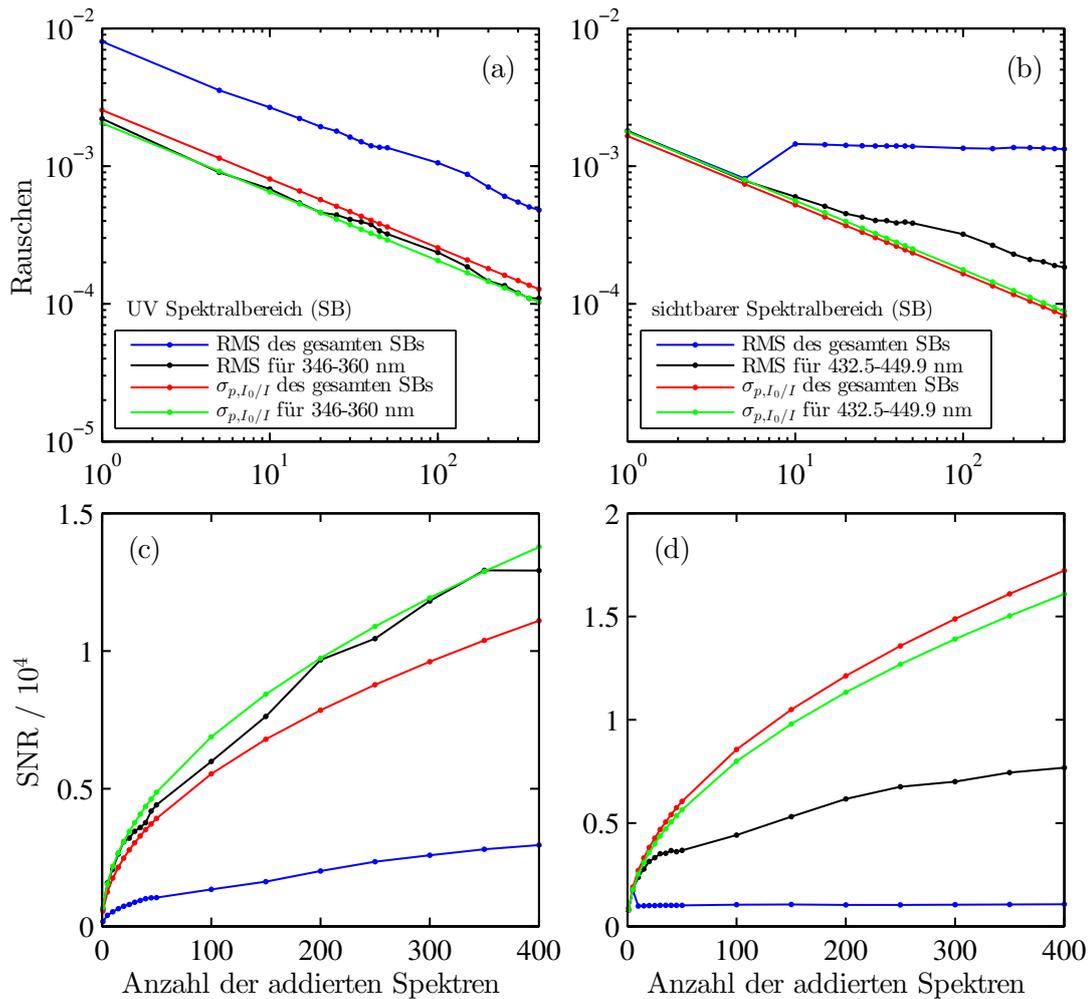


Abbildung 3.9: Bild (a) und (b) zeigt das Rauschen als Funktion der Anzahl der addierten Halogenspektren für den Messkanal des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs. Das experimentelle Rauschen ist durch das quadratische Mittel (RMS) für jeweils zwei Wellenlängenbereiche (s. Legende) gegeben. $\sigma_{p,I_0/I}$ beschreibt das jeweilige theoretische Photonenrauschen, das aus Gleichung 3.8 und 3.6 mit den Detektoreigenschaften aus Tabelle B.5 in Anhang B folgt. Bild (c) und (d) zeigt das jeweilige Signal-Rausch Verhältnis (SNR) (Gleichung 3.7) für den Messkanal des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs. Dabei wird die gleiche Farbcodierung wie in (a) und (b) verwendet. Die Wellenlängenbereiche von 346-360 nm und 432.5-449.9 nm entsprechen dem jeweiligen Auswertebereich für die spätere DOAS Analyse von BrO bzw. NO_2 (s. Kapitel 4).

Spektralbereiche resultieren aus systematischen spektralen Strukturen vorwiegend an den Rändern der Spektralbereiche. Diese Strukturen führen im UV Spektralbereich (Bild (a)) zu einer konstanten relativen Abweichung von 70%. Im sichtbaren Spektralbereich (Bild (b)) führen sie zu einem Rauschen, das bereits nach 10 addierten Spektren nicht weiter reduziert werden kann. Systematische spektrale Strukturen können beispielsweise durch unerwünschte Interferenzeffekte auf dem CCD Detektor entstehen (Schroeder, 2000; Howell, 2006).

Für die Spektralbereiche der DOAS Auswertung weicht das aus der Messung der Halogenspektren bestimmte RMS (s. schwarze Linien in Abb. 3.9 (a) bzw. (b)) im Fall von dem BrO Auswertebereich maximal 12% und für den NO_2 Auswertebereich maximal 50% von der Theorie (s.

grüne Linien) ab. Somit ist insbesondere der BrO Auswertebereich Photonenrauschen limitiert. In dem NO₂ Auswertebereich hingegen existieren störende Strukturen, die zwischen 35-50 addierten Spektren zu einer Plateaubildung führen. Erst durch weitere Addition von Spektren nimmt das Rauschen weiter ab. Zur Bestimmung des jeweiligen Grenzwertes des Photonenrauschens (ab dem das Photonenrauschen nicht weiter reduziert werden kann, da andere Rauschbeiträge (s. o.) überwiegen) stehen nicht genügend Halogenspektren zur Verfügung.

Das SNR der beschriebenen Spektralbereiche für den Messkanal des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs ist in Abbildung 3.9 (c) bzw. (d) dargestellt. Für den BrO Auswertebereich kann nach Addition der verfügbaren 400 Spektren ein maximales SNR von $1.3 \cdot 10^4$ berechnet werden. Der NO₂ Auswertebereich liefert ein SNR von $0.8 \cdot 10^4$.

Elektronischer Offset

Damit jedes Photoelektron mittels des ADCs in die ADU umgewandelt werden kann, wird das sehr kleine Spannungssignal (eines Photoelektrons) verstärkt. Diese konstante Spannungserhöhung wird als elektronischer Offset bezeichnet und garantiert ferner, dass der ADC stets ein positives Signal empfängt. (Howell, 2006). Ein solches Offsetspektrum besteht bei Abwesenheit von

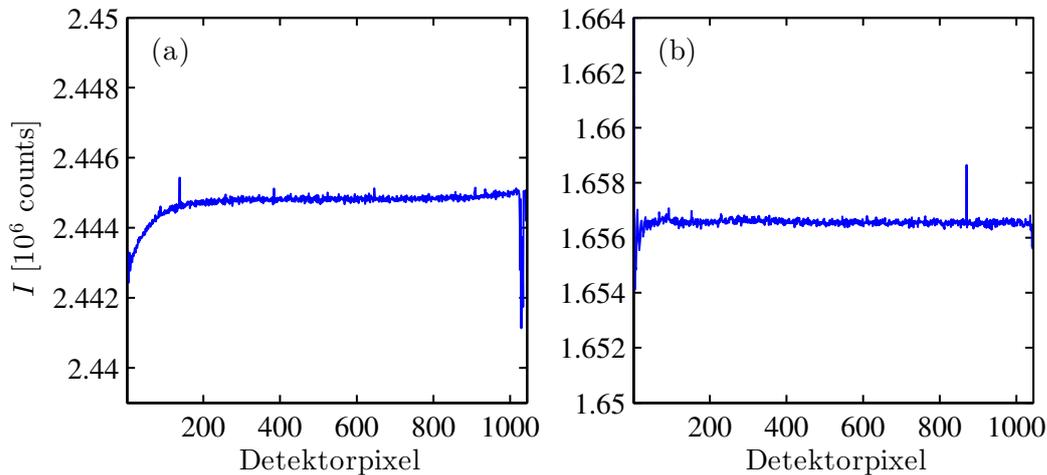


Abbildung 3.10: Beide Bilder zeigen 1000 addierte Offsetspektren für (a) das Spektrometer des UV und (b) das des sichtbaren Spektralbereichs. Die Spektren wurden vor dem Ballonstart mit dem flugbereiten Instrument und einer Belichtungszeit von 8 ms aufgezeichnet.

Photoelektronen aus einer Zufallsverteilung, die um den Offsetwert fluktuiert. Die Fluktuation folgt dabei dem Ausleserauschen σ_R eines jeden Detektorpixels n (s. a. Abschnitt Signal-Rausch Verhältnis). Offsetspektren $I_O(n)$ werden deshalb bei abgedunkeltem Lichteingang und minimaler Belichtungszeit t_b (hier 8 ms) aufgenommen. Von jedem gemessenen Spektrum $I(n)$ muss anschließend der Offset subtrahiert werden, bevor es analysiert werden kann. In Abhängigkeit von der Anzahl der zu analysierenden addierten Spektren N_S und der addierten Offsetspektren N_O , folgt das korrigierte Spektrum $I_{Ok}(n)$ aus der Relation (Platt u. a., 2008):

$$I_{Ok}(n) = I(n) - \frac{N_S}{N_O} I_O(n). \quad (3.9)$$

Vor dem Ballonstart wurden mit jedem Spektrometer 1000 Offsetspektren aufgezeichnet, die für die DOAS Analyse verwendet werden. Die addierten Spektren sind für das Spektrometer des

UV und das des sichtbaren Spektralbereichs in Abbildung 3.10 (a) bzw. (b) dargestellt. Dabei ist das gemessene Signal in Abhängigkeit der Pixel aufgetragen. Jedes diskutierte Spektrum in dieser Arbeit wird der Offsetkorrektur unterzogen.

Dunkelstrom

Thermisch angeregte Elektronen können die Bandlücke $E_g(T)$ des CCD Detektors überwinden und führen zum sogenannten Dunkelstrom (Howell, 2006; Ibach u. a., 2009). Die Anregung folgt der Boltzmann-Statistik und ist proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-E_g(T)/k_B T)$. Dabei beschreibt k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Aufgrund der thermischen Ausdehnung von Festkörpern, nimmt die Bandlücke zusätzlich als Funktion der Temperatur ab (Ibach u. a., 2009). Das Dunkelstromrauschen ist dagegen proportional zur Belichtungszeit t_b

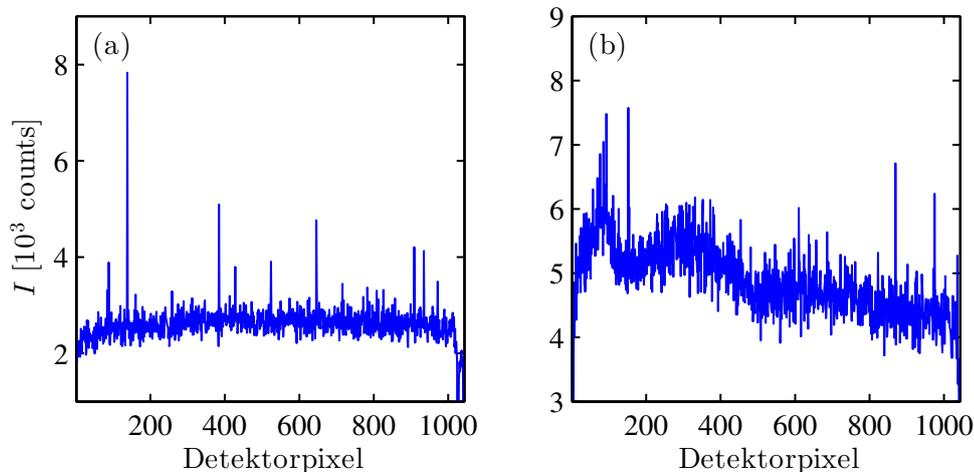


Abbildung 3.11: Beide Bilder zeigen ein Dunkelstromspektrum für (a) das Spektrometer des UV und (b) das des sichtbaren Spektralbereichs. Die Spektren wurden vor dem Ballonstart mit dem flugbereiten Instrument und einer Belichtungszeit von 60000 ms aufgezeichnet.

(Schroeder, 2000; Howell, 2006; s. a. Abschnitt Signal-Rausch Verhältnis). Damit der Dunkelstrom während der Betriebszeit des Mini-DOAS Instruments minimiert werden kann, wird eine konstante sowie niedrige Temperatur verwendet. Der Dunkelstrom (samt Dunkelstromrauschen) muss nach Offsetkorrektur ebenfalls von jedem Spektrum subtrahiert werden. Um alle Belichtungszeiten von gemessenen Spektren $I(n)$ abdecken zu können, wird mit jedem Spektrometer (bei abgedunkelten Lichteingang) ein Dunkelstromspektrum $I_D(n)$ mit einer Belichtungszeit t_B von 60000 ms aufgezeichnet. Die Subtraktion erfolgt über die Relation (Platt u. a., 2008):

$$I_{Dk}(n) = I(n) - \frac{t_b}{t_B} I_D(n), \quad (3.10)$$

in der die Belichtungszeit des Dunkelstromspektrums auf die des gemessenen Spektrums skaliert wird. Dunkelstromspektren wurden im Anschluss an die Offsetspektren vor dem Ballonstart aufgenommen. Deren Signale sind in Abbildung 3.11 als Funktion der Detektorpixel für (a) das Spektrometer des UV und (b) das des sichtbaren Spektralbereichs dargestellt. Sie werden im Weiteren für Dunkelstromkorrekturen aller diskutierten Spektren verwendet.

Wellenlängenkalibrierung

Damit das gemessene Signal als Funktion der Wellenlänge aufgetragen werden kann, wird eine Pixel-Wellenlängen Kalibrierung durchgeführt (Platt u. a., 2008). Dazu werden Emissionsspek-

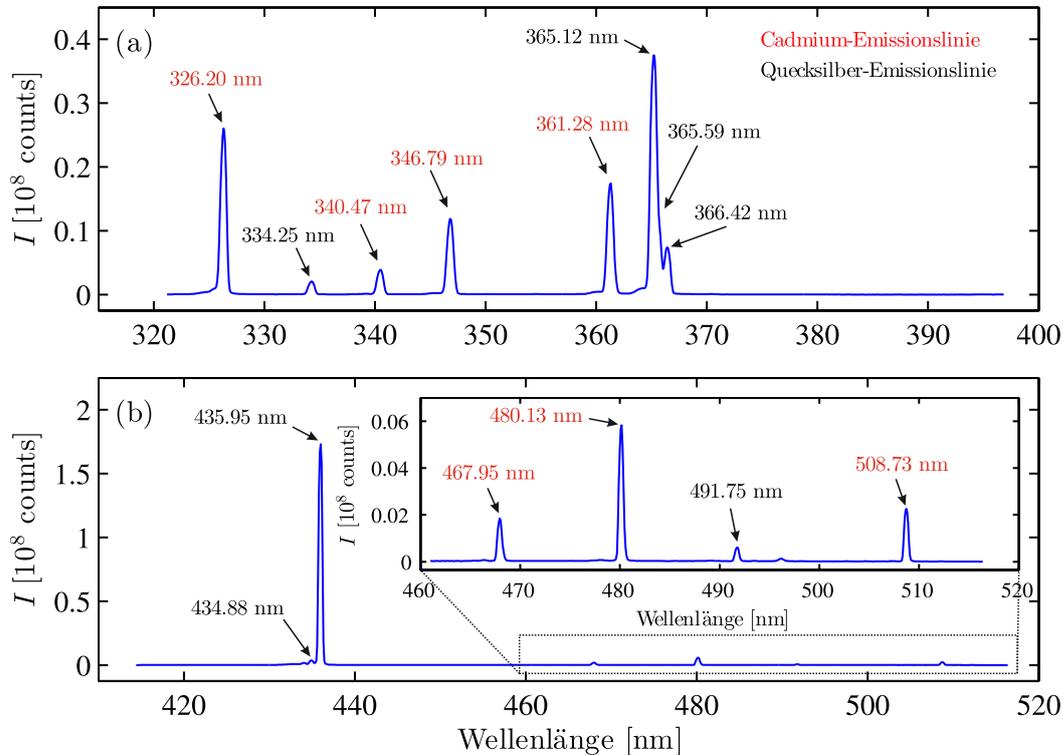


Abbildung 3.12: Quecksilber-Cadmiumdampflampenspektrum für den Messkanal des (a) UV und (b) des sichtbaren Spektralbereichs. Auf der x-Ordinate ist die aus der Pixel-Wellenlängen Kalibrierung berechnete Wellenlänge aufgetragen. Die für die Kalibrierung verwendeten Emissionslinien sind zusätzlich hervorgehoben (s. a. Tabelle B.1 im Anhang B).

tren von Elementen (wie Quecksilber und/oder Cadmium) aufgezeichnet, die starke charakteristische Emissionslinien im UV und sichtbaren Spektralbereich besitzen. Anschließend wird die Pixelposition der jeweiligen Emissionslinie mittels eines Gaußfits bestimmt, der Literaturwellenlänge des entsprechenden Energieübergangs zugeordnet und gegeneinander aufgetragen. Die Zuordnung erfolgt dabei durch Vergleich des gemessenen relativen Signals einer Emissionslinie mit dem in der Literatur (Linstrom u. a., 2018). Mit Hilfe einer Anpassung eines Polynoms dritter Ordnung lässt sich schließlich die Wellenlänge λ als Funktion des Detektorpixels n bestimmen (Platt u. a., 2008; Ocean Optics, 2013; Ocean Optics, 2016). Um möglichst viele Emissionslinien im Spektrum beobachten und für die Pixel-Wellenlängen Kalibrierung verwenden zu können, wurden vor dem Ballonstart jeweils 1000 Spektren einer Quecksilber-Cadmiumdampflampe (Hg-Cd) aufgenommen. Die Belichtungszeit (0,3 s) und Sättigung (60%) der Detektoren war dabei konstant. Das gemessene Signal I der addierten Spektren ist in Abbildung 3.12 (a) und (b) in Abhängigkeit von der berechneten Wellenlänge für den Messkanal des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs dargestellt. Zusätzlich sind die Literaturwellenlängen der verwendeten Emissionslinien hervorgehoben. Emissionslinien, die einen Wellenlängenabstand von weniger als 0,5 nm aufweisen, können nicht aufgelöst werden und repräsentieren deshalb Vielfachlinien. Sofern ihre Liniensignale ähnlich sind, wird als Wellenlänge die gemittelte Wellenlänge aller Linien verwendet (s. 361,28 nm). Bei großen Unterschieden wird dagegen die Wellenlänge der Emissionslinie

mit stärkstem Signal betrachtet (s. 435.95 nm). Die Auflösung der Messkanäle wird durch die Halbwertsbreiten der (Einzel-)Emissionslinien beschrieben. Sie beträgt für den UV Spektralbereich 0.63-0.67 und den des sichtbaren 0.48-0.52 nm. Die Wellenlängenkalibrierung wird im Folgenden für alle Analysen verwendet. Detaillierte Eigenschaften der Emissionslinien (Linientypen, Energieübergänge und Halbwertsbreiten) sind in Tabelle B.1 zusammengefasst, die im Anhang B zu finden ist.

Spektrometerstreulicht

Spektrometerstreulicht beschreibt detektiertes Licht, das auf einen Detektorpixel n mit zugeordneter Wellenlänge $\lambda(n)$ fällt, aber nicht diese Wellenlänge besitzt. Typischerweise läuft Spektrometerstreulicht nicht den optisch vorgesehenen Weg durch das Spektrometer, sondern resultiert beispielsweise aus Reflexionen oder Streuung an den optischen Komponenten. Ursachen hierfür können Fabrikationsfehler, Unreinheiten oder Reflexe höherer Ordnung am Beugungsgitter sein (Palmer u. a., 2005; Corporation, 2017).

Das gemessene Signal $I(\lambda)$ besteht neben dem wahren Signal $I_w(\lambda)$ aus einem Beitrag von Spektrometerstreulicht $I_s(\lambda)$, der $I_w(\lambda)$ und somit die differentielle optische Dichte verfälscht. Zur Quantifizierung des Spektrometerstreulichts ist dessen relativer Anteil $\xi(\lambda)$ mit Bezug auf das wahre Signal $I_w(\lambda)$ von Interesse. $\xi(\lambda)$ lässt sich primär aus dem Quotienten von $I_s(\lambda)$ und $I_w(\lambda)$ bestimmen (Palmer u. a., 2005; Schmitt, 2016). Da $I_s(\lambda)$ meist einem (näherungsweise) konstanten Offset ähnelt und sich $I_w(\lambda)$ stärker als Funktion der Wellenlänge ändert, kann durch Verwendung des Quotienten der Streulichtanteil für kleine $I_w(\lambda)$ überschätzt werden. Um dies zu vermeiden wird $I_w(\lambda)$ daher zusätzlich normiert (Schmitt, 2016). Insgesamt ergibt sich $\xi(\lambda)$ somit aus:

$$\xi(\lambda) = \frac{I_s(\lambda)}{I_w(\lambda)} \cdot \frac{I_w(\lambda)}{\max[I_w(\lambda)]} = \frac{I_s(\lambda)}{\max[I_w(\lambda)]}. \quad (3.11)$$

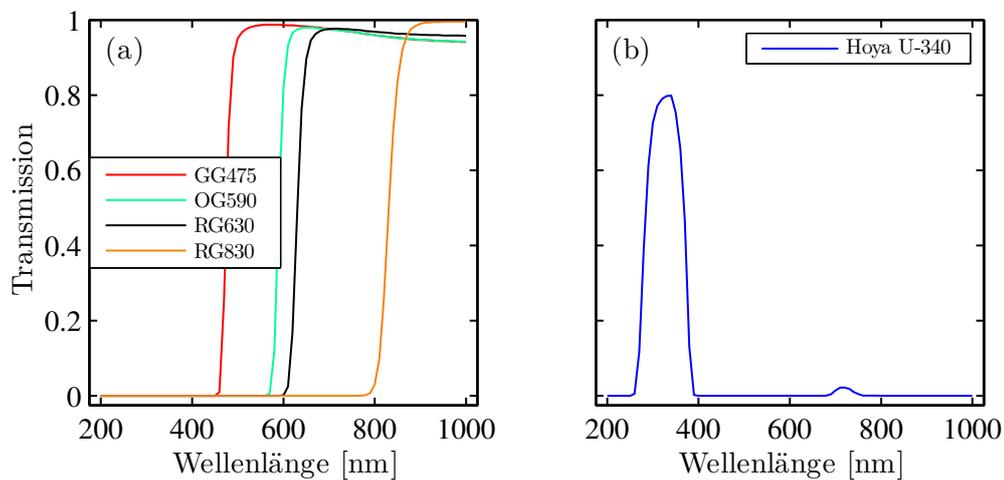


Abbildung 3.13: (a) Durchlässigkeit (Transmission) der verwendeten optischen Filter als Funktion der Wellenlänge. (b) Transmissionskurve des Hoya U-340 Filters, der sich im Teleskop des UV Messkanals befindet. Transmissionskurven wurden entnommen von Optics (2017).

Um Spektrometerstreulicht charakterisieren zu können, werden optische Filter verwendet, die für Wellenlängen kleiner, gleich und größer dem Spektralbereich des jeweiligen Beugungsgitters nicht transparent sind. Hierzu sollten die optischen Filter eine Abschneidewellenlänge besitzen, welche

die maximale Wellenlänge des betrachteten Spektralbereichs um mindestens 20 nm überschreitet (Palmer u. a., 2005). Dies erlaubt die Identifizierung der Spektralbereiche des Spektrometerstreulichts. Dabei liefern Messungen mit einem Filter das Signal $I_s(\lambda)$, wobei aus Messungen ohne Filter das gesamte Signal $I(\lambda)$ folgt. Aus der Differenz von $I(\lambda)$ und $I_s(\lambda)$ lässt sich $I_w(\lambda)$ berechnen.

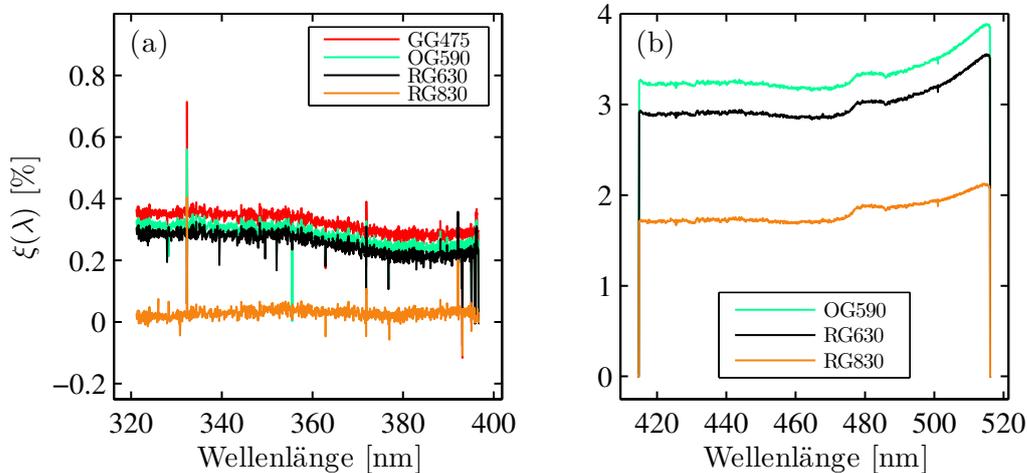


Abbildung 3.14: Relativer Anteil von Spektrometerstreulicht $\xi(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge für (a) den Messkanal des UV und (b) den des sichtbaren Spektralbereichs. Die Messungen repräsentieren $\xi(\lambda)$ für verschiedene Filter (s. Abb. 3.13 (a)).

Zur Bestimmung von $\xi(\lambda)$ für die Messkanäle des Mini-DOAS Instruments werden Halogenspektren unter Verwendung der optischen Filter (GG475, OG590, RG630, RG830; Transmissionskurven s. Abbildung 3.13 (a)) aufgenommen. Die Aufnahmebedingungen sollen dabei denen des Ballonfluges entsprechen. Deshalb werden maximal 36 Spektren pro Filter mit typischen Belichtungszeiten von 1000 ms detektiert. Das Licht (der Halogenlampe) wird für jedes Spektrum über eine optische Bank parallelisiert in die Teleskope eingekoppelt. In den Strahlengang werden die Filter eingesetzt.

Der berechnete relative Anteil von Spektrometerstreulicht für den Messkanal des UV und den des sichtbaren Spektralbereichs wird in Abbildung 3.14 (a) respektive (b) dargestellt. Für den Messkanal des UV Spektralbereichs erreicht $\xi(\lambda)$ maximal 0.35%, mit größten Beiträgen von Licht (80%) aus dem Wellenlängenbereich zwischen 630 und 830 nm. Dies liegt an dem integrierten Hoya U-340, weil er in diesem Wellenlängenbereich eine leichte Transmission von Licht (2%) aufweist (s. Abb. 3.13 (b)). Im Vergleich dazu ist $\xi(\lambda)$ für den Messkanal des sichtbaren Spektralbereichs etwa ein Faktor 10 größer. Der dominierende Anteil zum Spektrometerstreulicht (mit 53%) resultiert dabei von Wellenlängen > 830 nm. Weitere 37% stammen aus dem Wellenlängenbereich 630-830 nm und nur 10% aus dem Bereich zwischen 590 und 630 nm. Insgesamt beträgt der relative Anteil von Spektrometerstreulicht 3.9%.

In der DOAS Auswertung reduziert das Spektrometerstreulicht die (wahre) differentielle optische Dichte von Spurengasen (Platt u. a., 2008). Dies resultiert neben einer Abnahme der Nachweisempfindlichkeit für kleine differentielle optische Dichten ($\sim 10^{-4}$) auch in einer Unterschätzung der daraus folgenden differentielle schrägen Säulendichten (Platt u. a., 2008). Zur Korrektur der gemessenen Spektren von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht auf Spektrometerstreulicht, wird nach Kapitel 2.3.2 ein zusätzliches Polynom im DOAS-Fit berücksichtigt.

Kapitel 4

Datenauswertung

Dieses Kapitel beginnt mit der DOAS Analyse in Abschnitt 4.1, um differentielle schräge Säulendichten (dSCDs) von BrO, O₃ und NO₂ zu bestimmen. Dazu werden Himmelsstreulichtspektren von Ballonaufstieg und Sonnenaufgang analysiert. Messungen des Sonnenuntergangs, sowie Spektren des direkten Sonnenlichts können nicht verwendet werden, wie in Abschnitt 4.1.2 bzw. 4.1.3 erläutert wird. Anschließend wird in Abschnitt 4.2 die verwendete Konfiguration des Strahlungstransportmodells (McArtim) diskutiert, welche die bestmögliche Beschreibung von gemessenen relativen spektralen Strahldichten liefert. Der angepasste Strahlungstransport (RT) erlaubt die Berechnung von Luftmassenfaktoren (BoxAMFs) und, in Kombination mit a priori Wissen aus photochemischen Transportmodellen (CTMs), die Modellierung der Säulen- und Referenzsäulendichten (Abschnitt 4.3). Im letzten Abschnitt 4.4 dieses Kapitels erfolgt die Bestimmung von Vertikalprofilen.

4.1 DOAS Analyse

Gemessene Spektren werden mit Hilfe der DOAS-Fit-Routine (s. Kapitel 2.3.2) auf spektrale Signaturen untersucht. Dazu wird für jedes Zielspurengas eine Modellfunktion (Kapitel 2.3.2, Gleichung 2.49) konstruiert. Neben dem gemessenen Fraunhofer-Referenzspektrum (FRS) I_0 , einem Polynom dritten Grades und einem Spektrometerstreulichtpolynom ersten Grades enthält sie Absorptionswirkungsquerschnitte der Spurengase, die zur differentiellen optischen Dichte τ_d beitragen. Die Absorptionswirkungsquerschnitte werden durch Faltung mit der Instrumentenfunktion aus den Literaturabsorptionswirkungsquerschnitten (Tabelle 4.1) unter Berücksichtigung des I_0 -Effekts (Kapitel 2.3.2) berechnet. Als Instrumentenfunktion wird eine Einzelemissionslinie des gemessenen HgCd-Spektrums (Kapitel 3.3, Abb. 3.12) verwendet, die sich innerhalb oder nahe des Auswertebereichs des Zielspurengases befindet. Ferner sollte sie symmetrisch sein, um Unsicherheiten, die durch Faltung in den Absorptionswirkungsquerschnitten entstehen können, zu minimieren (Platt u. a., 2008).

Zur Analyse von Himmelsstreulichtmessungen muss zusätzlich der Ringeffekt durch das Ringspektrum I_R mit einbezogen werden (Kapitel 2.3.2). I_R beschreibt dabei nur Einzelstreueffekte. Für Vielfachstreuung, oder Streuung von Photonen an Wolken oder Aerosolpartikel folgt die Amplitude von I_R jedoch einer anderen Wellenlängenabhängigkeit (Wagner u. a., 2009). Somit wird außerdem ein zweites Ringspektrum $I_{Rb} = I_R \cdot \lambda^4$ verwendet, welches die Differenzen zwischen den Wellenlängenabhängigkeiten der Streueffekte bestmöglich kompensiert. I_{Rb} ist dabei zu I_R orthogonalisiert (Wagner u. a., 2009). Die gesamte Zusammensetzung der Modellfunktion wird als sogenanntes Fit-Szenario bezeichnet (Platt u. a., 2008).

Damit der DOAS-Fit für ein Zielspurengas stabile dSCDs mit minimalen Unsicherheiten liefert, wird neben der Anpassung des spektralen Auswertebereichs ein Fraunhofer-Referenzspektrum gewählt, welches die geringst mögliche Spurengasabsorption in der verbleibenden Referenzsäule liefert. Ferner wird jedes verwendete Spektrum der Korrektur des elektronischen Offsets und

Dunkelstroms unterzogen. Im Folgenden wird die DOAS Analyse von Himmelsstreulichtmessungen diskutiert. Dabei werden die Zielspurengase BrO, O₃ und NO₂ im UV, sowie O₃ und NO₂ im sichtbaren Spektralbereich ausgewertet.

Tabelle 4.1: Für die DOAS Analyse verwendete Absorptionswirkungsquerschnitte.

Spurengas	Absorptionswirkungsquerschnitt	Temperatur [K]	Genauigkeit [%]
BrO	Wilmouth u. a. (1999)	228	8
O ₃	Serdyuchenko u. a. (2014)	223, 293	2-3
NO ₂	Vandaele u. a. (1998)	220, 294	3-10
O ₄	Greenblatt u. a. (1990)	296	10
H ₂ O	HITRAN 2012, Rothman u. a. (2012)	296	8

4.1.1 Himmelsstreulichtmessungen

Die Anwendung der DOAS Methode auf gemessene Himmelsstreulichtspektren wird anhand von Ballonaufstiegsmessungen illustriert. Als FRS wird dazu ein Aufstiegsspektrum bei höchstmöglicher Flughöhe des Ballons (d. h. höchstmöglicher Tangentenhöhe für den Elevationswinkel von -0.5°) gewählt. Die Begründung der Auswahl des FRS folgt in Abschnitt 4.1.2. Für Messungen des Sonnenaufgangs werden die gleichen DOAS-Fit Szenarios verwendet. Dabei wird, aufgrund der niedrigen Flughöhe des Ballons (18-20 km, s. Kapitel 3.1, Abb. 3.2 (a)), für jede Messequenz ein Spektrum des kleinstmöglichen Elevationswinkels als FRS gewählt. Diese Spektren beinhalten die geringste Absorption von Spurengasen im Vergleich zu den restlichen Spektren der jeweiligen Messequenz.

UV Spektralbereich

Um BrO Ergebnisse beurteilen und interpretieren zu können, wird im UV Spektralbereich auch O₃ und NO₂ ausgewertet. Insbesondere O₃ erlaubt aufgrund der vergleichsweise starken Absorptionsbanden (*Hugginsbänder*) die sicherste DOAS Auswertung. Als Instrumentenfunktion wird die Quecksilber-Emissionslinie bei 334.25 nm gewählt (s. Kapitel 3.3, Abb. 3.12). Sie ist die symmetrischste Einzelemissionslinie nahe der verwendeten Auswertebereiche und minimiert somit Unsicherheiten beim Faltungprozess. Für Beispiele des DOAS-Fits dient als FRS im Folgenden ein Aufstiegsspektrum mit einem Elevationswinkel von -0.5° und bei einer Flughöhe des Ballons von 28.7 km. Es liefert die kleinsten Residuen sowie Fehler der bestimmten dSCDs (s. a. Abschnitt 4.1.2).

Nach Aliwell u. a. (2002) wird BrO (am besten) zwischen 346-360 nm ausgewertet. Neben dem Absorptionswirkungsquerschnitt von BrO mit einer Temperatur T von 228 K, kommen zwei Absorptionswirkungsquerschnitte von O₃ ($T = 223$ K und $T = 293$ K), sowie ein Absorptionswirkungsquerschnitt von NO₂ ($T = 220$ K) und O₄ ($T = 296$ K) zum Einsatz. Für O₃ wird der Absorptionswirkungsquerschnitt mit hoher Temperatur gegen den mit niedriger orthogonalisiert (s. Kapitel 2.3.2). Abbildung 4.1 (a)-(f) zeigt ein Beispiel der BrO Auswertung für ein Aufstiegsspektrum bei einer Flughöhe von 23.5 km. Dabei illustrieren die Bilder (b)-(f) die differentiellen optischen Dichten τ_d (der Spurengase), die zu einer Minimierung der Differenz zwischen Modellfunktion und logarithmierten Aufstiegsspektrum führen. Rote Linien repräsentieren darin die skalierten Absorptionswirkungsquerschnitte und schwarze die Summe aus dem jeweiligen Absorptionswirkungsquerschnitt und dem Residuum. Im Vergleich zu differentiellen optischen Dichten von O₃ (Bild (c)) und NO₂ (Bild (d)), sind die von BrO (Bild (b)) etwa einen Faktor

6-10 kleiner, können jedoch eindeutig aus dem verbleibenden Strukturen des Residuums (mit quadratisch gemittelten Abweichungen (RMS) von $5.15 \cdot 10^{-4}$ und Signal-Rausch Verhältnissen von ~ 2700) identifiziert werden. Für das gegebene Beispiel liefert der DOAS-Fit eine dSCD von $(6.31 \pm 1.81) \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm².

Die Analyse von O₃ wird sowohl in dem Spektralbereich von 339-354 nm als auch in demselben wie von BrO durchgeführt. Es werden die Absorptionswirkungsquerschnitte von O₃ (T = 223

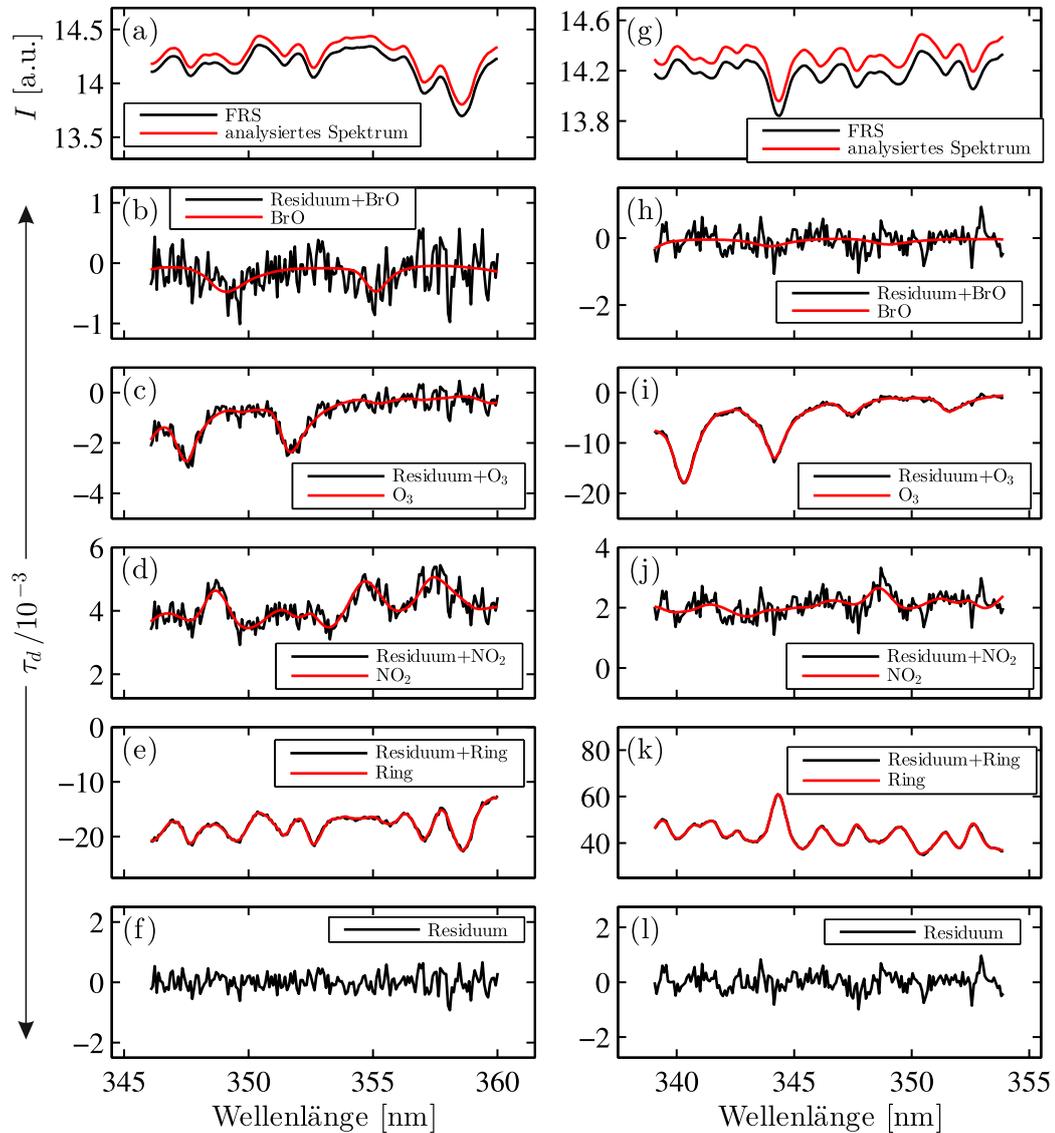


Abbildung 4.1: Beispiel der DOAS Auswertung von BrO und NO₂ ((a)-(f), gleicher DOAS-Fit), sowie O₃ ((g)-(l)) im UV Spektralbereich für ein Aufstiegsspektrum (bei einer Flughöhe von 23.5 km und Elevationswinkel von -0.5°). Als Fraunhofer-Referenzspektrum FRS dient ein weiteres Aufstiegsspektrum bei einer Flughöhe von 28.7 km. Beide Spektren werden in Bild (a) bzw. (g) verglichen. Die differentielle optische Dichte τ_d illustriert die Absorption der Spurengase. Bild (b)-(e) und (h)-(k) zeigt den jeweiligen skalierten Absorptionswirkungsquerschnitt (rote Linie), der die jeweilige Summe aus Absorptionswirkungsquerschnitt und Residuum (schwarze Linie) am besten beschreibt. Für BrO (b), NO₂ (d) und O₃ (i) können Absorptionsbanden eindeutig identifiziert werden. Sie liefern dSCDs von $(6.31 \pm 1.81) \cdot 10^{13}$, $(-9.06 \pm 0.70) \cdot 10^{15}$ bzw. $(1.18 \pm 0.02) \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm².

K), BrO ($T = 228$ K, NO_2 ($T = 220$ K und $T = 294$ K, gegeneinander orthogonalisiert), sowie O_4 ($T = 296$ K) verwendet. Der kleinere Auswertebereich führt zu einem bis zu 10% größeren Fehler auf die jeweilige dSCD. Innerhalb der Fehler sind die dSCDs aus beiden Bereichen jedoch kompatibel. Für die Bewertung der BrO dSCDs ist diese Beobachtung essentiell, denn Abweichungen würden auf eine falsche BrO Auswertung hindeuten. In Abbildung 4.1 (g)-(l) ist ein Beispiel des O_3 DOAS-Fits für den größeren Auswertebereich (339-354 nm) und das gleiche Aufstiegsspektrum wie im Fall der BrO Analyse dargestellt. Bild (i) illustriert dabei die starken Absorptionseigenschaften von O_3 , die zu einer dSCD von $(1.18 \pm 0.02) \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm² mit sehr kleinem Fehler von 1.7% führen. Der größere Auswertebereich demonstriert ferner den Einfluss verschiedener Auswertebereiche auf die Auswertung anderer Spurengase wie BrO (Bild (h)) oder NO_2 (Bild (j)). Für diese Spurengase führt der große Auswertebereich zu einem instabilen DOAS-Fit und somit sind Absorptionsstrukturen nicht zu erkennen.

Die spektrale Auswertung von NO_2 erfolgt analog zu BrO. Der Auswertebereich zwischen 346-360 nm liefert dabei den kleinstmöglichen Fehler auf die jeweilige dSCD. Für größere Auswertebereiche nimmt die Unsicherheit aufgrund von groben Strukturen im Residuum zu, die insbesondere für größere Wellenlängen ($\lambda > 356$ nm) beobachtet werden können. Abbildung 4.1 (a)-(f) zeigt ein Beispiel des DOAS-Fits von NO_2 für das gleiche Spektrum der BrO Auswertung. Bild (d) illustriert dabei die spektrale Signatur, die eine dSCD von $(-9.06 \pm 0.70) \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm² liefert. Die dSCD ist in diesem Fall negativ, da sich ein größerer Anteil von Absorption im FRS als im analysierten Spektrum befindet. Dies liegt an dem vertikalen Konzentrationsprofil von NO_2 , welches bei einer Höhe von 28 km das Maximum aufweist.

Sichtbarer Spektralbereich

Für Spektren des sichtbaren Spektralbereichs wird O_3 und NO_2 ausgewertet. NO_2 wird aufgrund der stärkeren Absorptionsbanden gegenüber dem UV Spektralbereich vorzugsweise in diesem Spektralbereich analysiert. Die O_3 Auswertung ermöglicht daneben die Interpretation der NO_2 Ergebnisse. Ferner erlaubt der (spätere) Vergleich von Vertikalprofilen aus den bestimmten dSCDs (s. Kapitel 5) mit den Ergebnissen des UV Spektralbereichs, eine weitere Bewertung der BrO Ergebnisse. Die DOAS Analyse im sichtbaren Spektralbereich erfolgt mit der Cadmium-Emissionslinie bei 480.13 nm (s. Kapitel 3.3, Abb. 3.12), da sie eine exzellente Symmetrie aufweist. Als FRS wird für die im Folgenden diskutierten Beispiele ein Ballonaufstiegsspektrum mit einem Elevationswinkel von -0.5° bei einer Flughöhe von 28.4 km gewählt (s. a. Abschnitt 4.1.2).

O_3 wird durch Analyse der Chappius-Absorptionsbanden in dem Auswertebereich zwischen 432.5-460 nm ausgewertet. Andere Wellenlängenintervalle führen aufgrund von großen Strukturen im Residuum, zu einem instabilen Fit. Das Fit-Szenario setzt sich aus den folgenden Absorptionswirkungsquerschnitten zusammen: O_3 ($T = 223$ K), NO_2 ($T = 220$ K und $T = 294$ K, wobei der Hoch- gegen den Niedrigtemperaturabsorptionswirkungsquerschnitt orthogonalisiert ist), O_4 ($T = 296$ K) und H_2O ($T = 296$ K). Abbildung 4.2 (a)-(e) zeigt ein Beispiel des DOAS-Fits von O_3 für ein Aufstiegsspektrum bei einer Flughöhe von 23.5 km. Die differentielle optische Dicke von O_3 (Bild (b)) liefert dabei eine dSCD von $(1.99 \pm 0.13) \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm². Das RMS des Residuums (Bild (f)) beträgt in diesem Auswertebereich $2.9 \cdot 10^{-4}$.

Die Analyse von NO_2 erfolgt in dem Spektralbereich von 432.5-449.9 nm. Dieser Bereich liefert die kleinste (1σ) Unsicherheit auf die jeweilige dSCD. Dabei werden Absorptionswirkungsquerschnitte von: NO_2 ($T = 220$ K), O_3 ($T = 223$ K und $T = 293$ K, gegeneinander orthogonalisiert), O_4 ($T = 296$ K) und H_2O ($T = 296$ K) in dem DOAS-Fit berücksichtigt. In Abbildung 4.2 (f)-(j) ist ein Beispiel der NO_2 Auswertung dargestellt. Dabei wird ein Aufstiegsspektrum bei einer Flughöhe von 26.5 km analysiert. Bild (h) illustriert die Absorptionstrukturen von NO_2 , die zu

einer dSCD von $(-1.76 \pm 0.21) \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² führen. Das Residuum (Bild (l)) weist dabei ein RMS von $2.7 \cdot 10^{-4}$ auf.

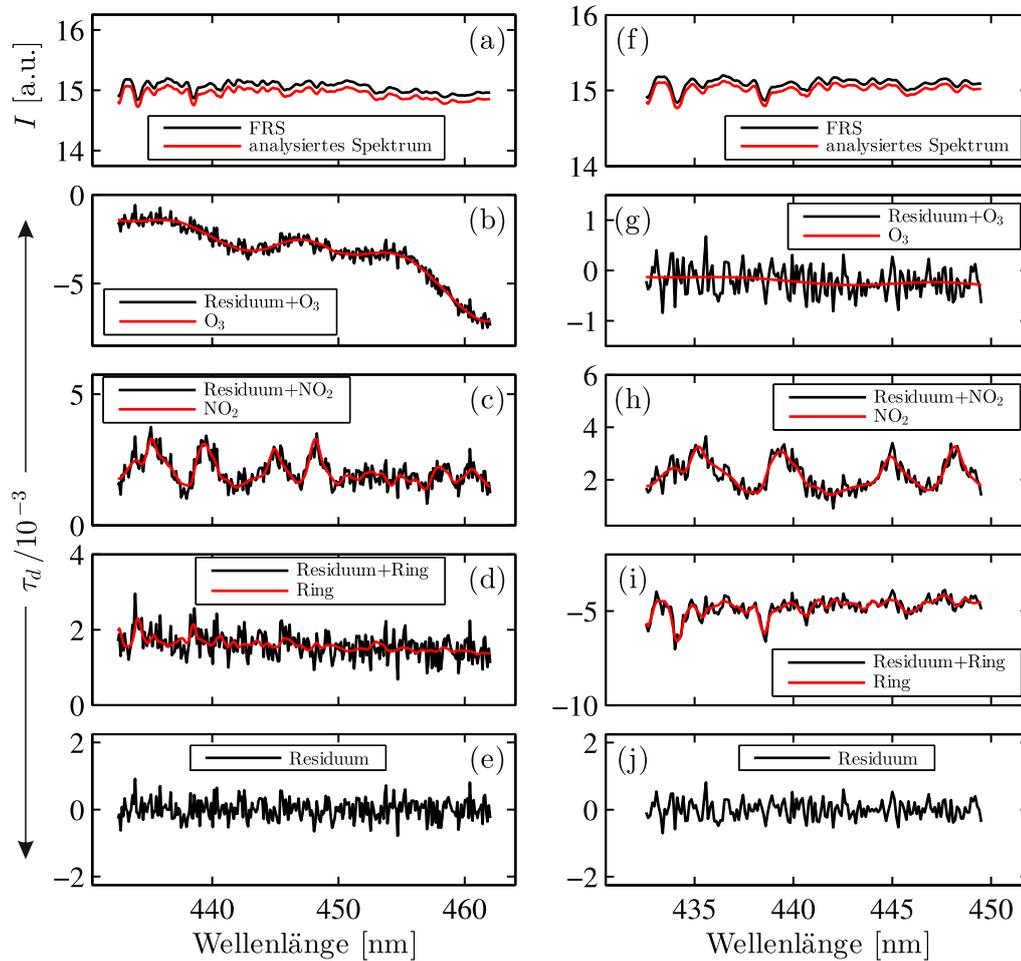


Abbildung 4.2: Beispiel der DOAS Auswertung von O_3 ((a)-(e)) und O_3 NO_2 ((f)-(j)) im sichtbaren Spektralbereich für ein Aufstiegsspektrum mit Elevationswinkel von -0.5° bei einer Flughöhe von 23.5 bzw. 26.5 km. Als Fraunhofer-Referenzspektrum FRS dient ein weiteres Aufstiegsspektrum bei einer Flughöhe von 28.4 km. Das FRS wird mit dem jeweiligen analysierten Spektrum in Bild (a) bzw. (f) verglichen. Die differentielle optische Dichte τ_d illustriert die Absorption der Spurengase. Bild (b)-(d) und (g)-(i) zeigt den jeweiligen skalierten Absorptionswirkungsquerschnitt (rote Linie), der die jeweilige Summe aus Absorptionswirkungsquerschnitt und Residuum (schwarze Linie) am besten beschreibt. Für O_3 (b) und NO_2 (h) können dSCDs von $(1.99 \pm 0.13) \cdot 10^{19}$ bzw. $(-1.76 \pm 0.21) \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² identifiziert werden.

4.1.2 Ergebnisse und Unsicherheiten der DOAS Analyse

Die ausgewerteten dSCDs von BrO, O_3 und NO_2 des UV Spektralbereichs für Messungen des Ballonaufstiegs und des Sonnenaufgangs werden in Abbildung 4.3 (a)-(c) bzw. (d)-(f) gezeigt. Zusätzlich werden die dSCDs von O_3 und NO_2 des sichtbaren Spektralbereichs nur für die Ballonaufstiegsmessungen in Abbildung 4.3 (a)-(c) dargestellt. Sonnenaufgangsmessungen dieses Spektralbereichs werden nicht weiter betrachtet, da die Zuordnung der Elevationswinkel zu den

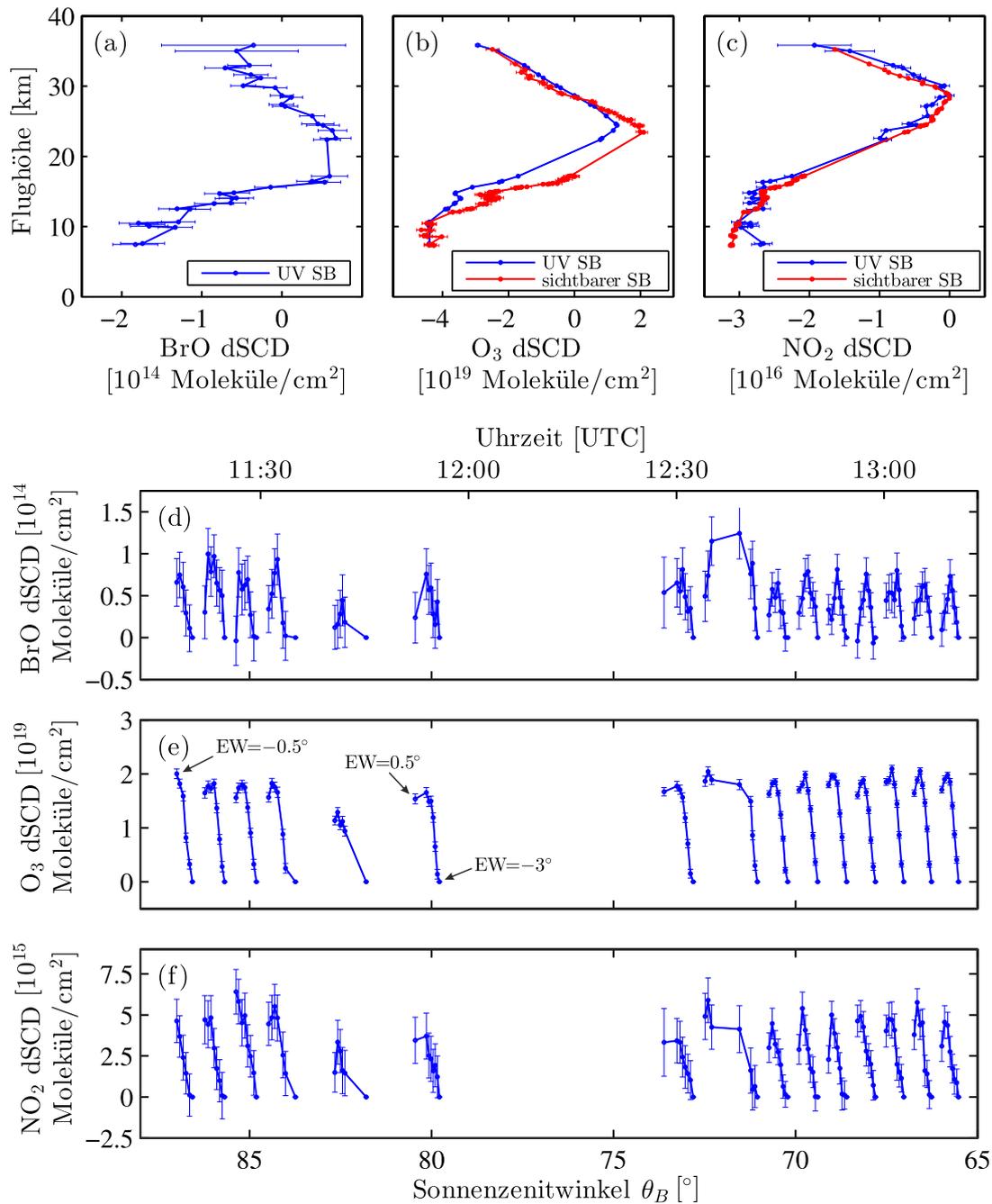


Abbildung 4.3: (a)-(c) dSCDs der Ballonaufstiegsmessungen als Funktion der Flughöhe des Ballons. Die Auswertung von BrO, O₃ und NO₂ im UV Spektralbereich (SB) erfolgt unter Verwendung eines FRS bei 28.7 km. Im sichtbaren SB wird O₃ und NO₂ mit einem FRS bei 28.7 km ausgewertet. Das jeweilige FRS wird durch eine dSCD von 0 Moleküle/cm² charakterisiert. (d)-(f) dSCDs des UV Spektralbereichs der Sonnenaufgangsmessungen von BrO, O₃ und NO₂. Die dSCD des größten Sonnenzenitwinkels (am Ballon θ_B) einer Messsequenz (bzw. eines Profils) repräsentiert einen Elevationswinkel (EW) von 0.5° und der kleinste einen von -3°. Die Schrittweite beträgt 0.5°. Für jede Messsequenz wird das jeweilige Spektrum bei -3° als FRS gewählt. Die koordiniert Universalzeit ist zusätzlich auf der oberen x-Ordinate aufgetragen.

einzelnen Spektren nicht eindeutig identifiziert werden kann. Für die Ballonaufstiegsmessungen erfolgt die Auftragung der dSCDs als Funktion der Flughöhe des Ballons, um bereits eine qualitative Höhenabhängigkeit zu erhalten. Die dSCDs des Sonnenaufgangs werden als Funktion des Sonnenzenitwinkels am Ballon θ_B bzw. der Universalzeit aufgetragen. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse des Ballonaufstiegs diskutiert.

Für Ballonaufstiegsmessungen steht pro dSCD ein Spektrum mit 36 addierten Einzelspektren zur Verfügung. Diese Anzahl erlaubt (nach Kapitel 3.3, Abb. 3.5) im Idealfall eine Reduktion des Photonenrauschens auf 1/6 im Vergleich zu einer Auswertung bestehend aus nur einem einzigen Spektrum. Aufgrund des eingebauten Filters in dem UV Messkanal (s. Kapitel 3.2) wurden etwa 1/3 weniger Spektren als mit dem Messkanal des sichtbaren Spektralbereichs aufgenommen. Ferner resultiert die Messlücke zwischen 17-22 km aus der Gondeldrehung (s. Kapitel 3.1). Die charakteristische Höhenabhängigkeit der Aufstiegsmessungen folgt aus der Proportionalität der dSCD zum BoxAMF und zur Konzentration des jeweiligen Spurengases. Da sich die BoxAMFs für Höhen über 20 km nicht signifikant ändern (s. a. Kapitel 2.3.3, Abb. 2.12), liegen die maximalen differentiellen Säulendichten von BrO, O₃ und NO₂ nahe des jeweiligen Konzentrationsmaximums bei etwa 18-20, 23, bzw. 29 km. Die Unterschiede zwischen den Absolutwerten der dSCDs eines Spurengases im UV bzw. sichtbaren Spektralbereich beruhen auf den variablen Absorptionseigenschaften und der Wellenlängenabhängigkeit der Photonenweglängen (BoxAMFs). Ferner definiert die Referenzsäulendichte (SCD₀) die Verschiebung der dSCDs um die Nulllinie.

Die statistischen Unsicherheiten auf die ausgewerteten dSCDs betragen für BrO im Durchschnitt $0.25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Aufgrund der vergleichsweise kleinsten Absorptionsbanden propagieren sie gleichzeitig in die Stabilität des DOAS-Fits von BrO, weshalb dSCDs oberhalb von 25 km leicht fluktuieren. O₃ dSCDs des UV Spektralbereichs weisen dagegen Fehler mit durchschnittlich $0.02 \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm² auf. Im sichtbaren Spektralbereich liegen sie im Durchschnitt bei $0.13 \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm². Für NO₂ dSCDs des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs werden Fehler von durchschnittlich $0.11 \cdot 10^{16}$ respektive $0.02 \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm² beobachtet. Neben den statischen Unsicherheiten existieren weitere, die zum Fehler der dSCDs beitragen. Dazu zählen beispielsweise die Genauigkeiten der Absorptionswirkungsquerschnitte (Tabelle 4.1) sowie die Wahl des FRS.

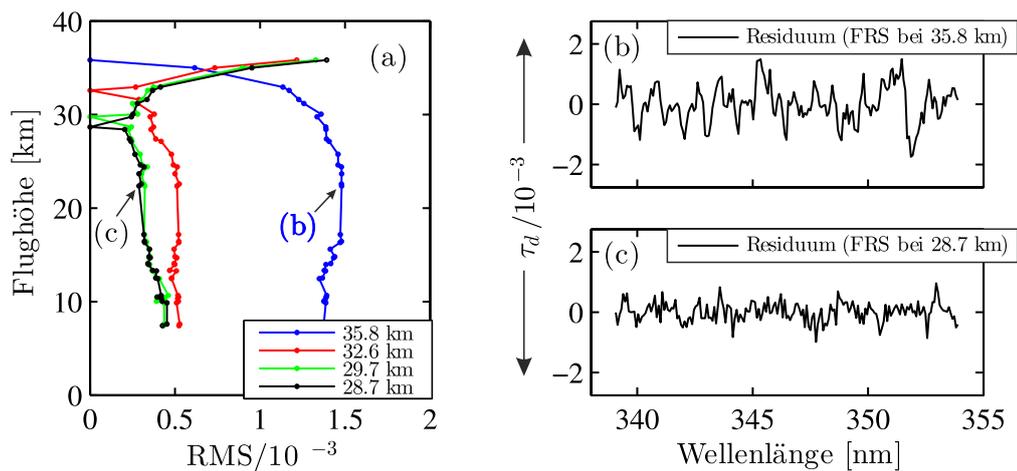


Abbildung 4.4: (a) Quadratische Mittel (RMS) als Funktion der Flughöhe des Ballons für ausgewertete dSCDs von O₃ im UV Spektralbereich. Dazu werden Spektren bei vier verschiedenen Flughöhen als FRS verwendet (s. Legende). (c), (d) Typische Residuen der Auswertung von dSCDs für ein Spektrum bei 23.5 km und einem FRS bei 28.7 bzw. 35.8 km. Die vergleichsweise breitbandige Strukturen sind in (b) deutlich erkennbar.

Idealerweise wird ein Spektrum bei maximaler Flughöhe als FRS gewählt, um die Absorption entlang der Sichtlinie zu minimieren und schließlich die differentielle optische Dichte für das Zielspurengas zu maximieren. Für die gemessenen Ballonaufstiegsspektren werden Fraunhofer-Referenzspektren bei niedrigeren Flughöhen verwendet, da Spektren bei Flughöhen über 29 km zu größeren Unsicherheiten auf die dSCDs führen. Anhand der sehr stabilen O₃ Auswertung im UV Spektralbereich wird im Folgenden der Einfluss von verschiedenen FRS (bei Flughöhen von 35.8, 32.6, 29.7, und 28.7 km) auf die DOAS Auswertung demonstriert. Dazu wird das RMS des Residuums der jeweiligen dSCD als Funktion der Flughöhe des Ballons untersucht (s. Abbildung 4.4 (a)).

Das FRS bei einer maximalen Flughöhe (35.8 km) liefert für analysierte Spektren unterhalb von 30 km die insgesamt größten quadratischen Mittel von durchschnittlich $1.45 \cdot 10^{-3}$ (s. blaue Linie in Abb. 4.4 (a)). Im Vergleich dazu führt das FRS bei 28.7 km für analysierte Spektren unterhalb von 30 km zu den kleinsten quadratischen Mitteln, die einen Faktor 3 kleiner sind (s. schwarze Linie in Abb. 4.4 (a)). Über 30 km nehmen die RMS jedoch als Funktion der Höhe zu und erreichen bei 35.8 km ebenfalls $1.4 \cdot 10^{-3}$ (s. schwarze Linie in Abb. 4.4 (a)). Ferner beginnen quadratische Mittel für ein FRS ab 29.7 km und darunterliegende analysierte Spektren gegen Minimalwerte zu konvergieren. Die großen RMS über 30 km deuten somit auf Strukturen in Spektren dieser Flughöhen hin, die in Spektren niedriger Flughöhen nicht enthalten sind. Diese Strukturen verbleiben im Residuum und stören die Auswertung signifikant, da sie ein sehr breitbandiges Muster aufweisen (Abb. 4.4 (b)). Wird das FRS bei 28.7 km gewählt, sind diese Strukturen nicht erkennbar und das Residuum folgt einer nahezu statistischen Residuenverteilung (Abb. 4.4 (c)).

Da das FRS bei 28.7 km die unterste Grenze der RMS für den Großteil der Spektren unter 30 km liefert, wird es als FRS für die DOAS Auswertung im UV Spektralbereich verwendet. Im sichtbaren Spektralbereich erfolgt die Auswahl des Fraunhofer-Referenzspektrums analog. Das FRS wird in diesem Fall bei einer Flughöhe von 28.4 km gewählt. In Kapitel 4.2 werden gemessene spektrale Strahldichten analysiert, die störende Effekte in Spektren über 30 km eindeutig bestätigen. Ursachen für Störeffekte könnten beispielsweise zusätzliche Signalbeiträge durch Lichtreflexionen an der Ballongondel oder ein Messsignal abhängiges Spektrometerstreulicht sein.

Die ausgewerteten dSCDs des Sonnenaufgangs beruhen auf Spektren mit 9 und 18 addierten Einzelspektren für Sonnenzenitwinkel (am Ballon θ_B) größer 79° bzw. kleiner 74° (s. Abb. 4.3 (d)-(f)). Insgesamt können 15 Messesequenzen berücksichtigt werden, wobei die Messlücke zwischen der sechsten und siebten Messesequenz auf Telemetrieunterbrechungen und daraus folgende Probleme der Messsoftware zurückzuführen ist. Jede Messesequenz beginnt mit einem Spektrum bei größtem Elevationswinkel von 0.5° und endet bei dem kleinsten von -3°. Die Winkelschrittweite beträgt dabei 0.5°. Vereinzelt Lücken in der Winkelabfolge resultieren aus zu wenig verfügbaren Einzelspektren für den Additionsprozess. Deshalb beginnt beispielsweise die erste Messesequenz bei -0.5°.

Die niedrige Flughöhe des Ballons beim Sonnenaufgang (18.5-20 km, s. Kapitel 3.1) erlaubt die Untersuchung von Tangentenhöhen zwischen 9 und 20 km. Um die geringste Absorption im FRS zu gewährleisten, wird in der DOAS Analyse das Spektrum bei kleinstem Elevationswinkel (vorzugsweise -3°) einer jeden Messesequenz gewählt. Ein FRS von der letzten Messesequenz (mit $\theta_B = 65^\circ$) für alle Spektren würde zwar die insgesamt kleinste Referenzsäulendichte aufweisen, führt jedoch zu ähnlichen breitbandigen Mustern in den Residuen der DOAS Analyse, die für dSCDs der Ballonaufstiegsspektren oberhalb von 30 km beobachtet wurden. Daher wird es nicht verwendet. Sensitivitätsstudien haben ferner gezeigt, dass die Muster in den Residuen als Funktion der Differenz zwischen dem Sonnenzenitwinkel des Fraunhofer-Referenz- sowie des analysierten Spektrums zunehmen und die DOAS Analyse signifikant verfälschen können. Für die DOAS

Analyse der Sonnenaufgangsmessungen wird aus diesem Grund ein FRS von jeder Messesequenz verwendet, um die kleinstmögliche Änderung des Sonnenzenitwinkels für jede Messesequenz zu berücksichtigen. Dies ermöglicht schließlich die maximale Kompensation von gleichartigen unerwünschten Strukturen im Fraunhofer-Referenz- und dem analysierten Spektrum, wodurch die kleinsten statistischen Residuenverteilungen erreicht werden können.

Die dSCDs von BrO und O₃ folgen für kleine Winkel einer knieähnlichen Form, da die Sichtlinie durch das Konzentrationsmaximum des jeweiligen Spurengases führt (s. Abb. 4.3 (d)-(f)). Im Fall von NO₂ steigen die dSCD dagegen als Funktion des Elevationswinkels, weil sich das Konzentrationsmaximum bei 29 km befindet. Die Auswertung von BrO liefert Unsicherheiten auf die dSCDs, die im Durchschnitt $0.24 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² betragen. Für O₃ ergeben sich Unsicherheiten von durchschnittlich $0.08 \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm², gefolgt von denen von NO₂ mit $1.13 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm².

4.1.3 Messungen von direktem Sonnenlicht

Die Analyse der Messungen des direkten Sonnenlichts hat ergeben, dass sich neben direktem Sonnenlicht auch ein signifikanter Anteil von Himmelsstreulicht in den gemessenen Spektren befindet. Dies folgt aus dem Vergleich von modellierten und gemessenen Säulendichten unter Berücksichtigung des Strahlungstransports für Himmelsstreulicht. Ferner bestätigen nachträgliche Labormessungen ebenfalls diese Erkenntnisse. Grund für den Anteil von Himmelsstreulicht ist die Verwendung eines Quarzdoms, den das Sonnenlicht durchdringt bevor es in die Teleskope gelangt (s. Kapitel 3.2). Da der Quarzdom eine vertikale Höhe von etwa 2 cm aufweist, gelangt neben dem direkten Sonnenlicht auch Himmelsstreulicht aus unteren Atmosphärenschichten in die Teleskope. Weitere Beiträge zum gemessenen Signal können zusätzlich von Reflexionen (an dem weißen Schutzmantel der Ballongondel) stammen. Da das Mini-DOAS Instrument vor dem Ballonflug nicht radiometrisch kalibriert wurde, ist es nicht möglich die Komposition der Lichtanteile in jedem Spektrum als Funktion der Höhe zu identifizieren. Somit ist die DOAS Analyse der Messungen des direkten Sonnenlichts zu unsicher und es muss darauf verzichtet werden.

4.2 Strahlungstransportmodellierung

Um aus den gemessenen dSCDs schräge Säulendichten (SCDs) und Vertikalprofile bestimmen zu können, müssen die Luftmassenfaktoren (BoxAMFs) berechnet werden. Die BoxAMFs folgen dabei aus dem Strahlungstransport (RT) der Himmelsstreulichtmessungen, welcher für die gegebene Atmosphäre bestmöglich rekonstruiert wird. Für die Anpassung des RT werden dazu gemessene und modellierte normierte spektrale Strahldichten der (in Abschnitt 4.1) analysierten Ballonaufstiegs- und Sonnenaufgangsmessungen verglichen. Absolute spektrale Strahldichten können nicht betrachtet werden, da das Mini-DOAS Instrument keiner radiometrischen Kalibrierung unterzogen wurde. Als Strahlungstransportmodell wird dazu McArtim (Version 3.5, Deutschmann u. a., 2011) verwendet, welches mit den folgenden grundlegenden Eingabedateien- und -parametern initialisiert wird: Zur Charakterisierung der Atmosphäre dient dabei das gemessene Temperatur- und Druckprofil des Ballonaufstiegs (s. Abb. C.4 in Anhang C) sowie Vertikalprofile von Spurengasen wie O₃, NO₂ und O₄. Die Konzentrationen der Spurengase basieren auf Rechnungen des photochemischen Modells SLIMCAT (Chipperfield, 1999; Chipperfield, 2007). Ferner wird das Rückstrahlvermögen der Erdoberfläche oder das von Wolken mittels einer variablen Albedo zwischen 0.05 und 0.3 berücksichtigt (Oikarinen u. a., 1999; Oikarinen, 2002). Auf weitere Streubeiträge wie beispielsweise durch Aerosolteilchen wird nach Deutschmann u. a. (2011) verzichtet, da Aerosolextinktionen in der Stratosphäre sehr gering sind. Dies folgt ferner aus der Abschätzung des Verhältnisses zwischen Rayleigh- und Aerosolextinktionen

für Luftdaten des Ballonaufstiegs¹ sowie typischen Aerosolextinktionen (von $0.25 \cdot 10^{-4} - 6.5 \cdot 10^{-4}$ 1/km, Oikarinen, 2002; Thomason u. a., 2003; Thomason u. a., 2018). Die Rayleighextinktion ist dabei um etwa einen Faktor 5-80 größer, als die Extinktion durch Aerosolteilchen. Für jede Messung werden zusätzlich die geographischen Koordinaten und die Flughöhe des Ballons, der Sonnenzenitwinkel am Ballon, der Azimutwinkel der Blickrichtung, der Elevationswinkel (EW) sowie das Sichtfeld des jeweiligen Teleskops implementiert. Eine detaillierte Zusammenfassung aller Parameter ist in Tabelle C.6 im Anhang C zu finden.

Der Vergleich zwischen gemessenen und modellierten normierten spektralen Strahldichten erfolgt für eine einzelne Wellenlänge, die in der Mitte des Auswertebereichs der DOAS Analysen liegt (Weidner u. a., 2005; Deutschmann u. a., 2011). Dabei wird für den UV Spektralbereich eine Wellenlänge von 350 nm betrachtet und für den sichtbaren Spektralbereich eine von 440 nm. Als Normierung dienen spektrale Strahldichten von Spektren mit höchstmöglichen Tangentenhöhen, da die Unsicherheiten im RT als Funktion der Höhe abnehmen (Deutschmann u. a. (2011)). Somit werden für Ballonaufstiegsmessungen die Fraunhofer-Referenzspektren (FRS) der DOAS Auswertung (bei 28.7 und 28.4 km für den UV bzw. sichtbaren Spektralbereich, s. Abschnitt 4.1.2) verwendet und für Sonnenaufgangsmessungen die des größten Elevationswinkels. Die Ergebnisse der Strahlungstransportmodellierung werden im Folgenden für die verwendeten Spektren diskutiert. Zusätzlich wird anhand dieser Ergebnisse erläutert, warum die Sonnenuntergangsmessungen für die DOAS Auswertung nicht betrachtet werden können.

Ergebnisse des Strahlungstransports

Die gemessenen und modellierten spektralen Strahldichten der Ballonaufstiegsmessungen (mittels der Limb-Beobachtungsgeometrie und konstanten Elevationswinkeln von -0.5°) werden für die Wellenlängen von 350 und 440 nm in Abbildung 4.5 (a) bzw. (b) dargestellt. Zusätzlich werden die normierten spektralen Strahldichten der Sonnenaufgangsmessungen (mit Elevationswinkeln von 0.5 bis -3°) des UV Spektralbereichs für eine Wellenlänge von 350 nm in Abbildung 4.5 (d) gezeigt. Für Ballonaufstiegsmessungen erfolgt die Auftragung der normierten spektralen Strahldichten als Funktion der Flughöhe des Ballons, für die des Sonnenaufgangs als Funktion des Sonnenzenitwinkels am Ballon θ_B bzw. der Universalzeit. Im Folgenden wird zunächst auf die Ergebnisse des Ballonaufstiegs eingegangen.

Spektrale Strahldichten der Ballonaufstiegsmessungen nehmen im Allgemeinen als Funktion der Höhe ab. Dies resultiert aus der optisch dünner werdenden Atmosphäre und somit geringen Anzahl von Luftmolekülen, die für die Streuung von Photonen zur Verfügung stehen (Kaiser u. a., 2004; Petty, 2006). In der Stratosphäre (für Höhen über 16 km) werden die Streuprozesse dabei durch Rayleigh-Streuung dominiert (Oikarinen u. a., 1999). Beiträge durch vielfach gestreute Photonen (an der Erdoberfläche oder Wolken) sind nur für Atmosphärenregionen (unterhalb von etwa 16 km) nahe oder in der Troposphäre relevant (Oikarinen u. a., 1999; Oikarinen, 2002). Die maximalen spektralen Strahldichten treten daher bei Höhen von etwa 10 und 7 km im UV (350 nm, Bild (a)) bzw. sichtbaren Spektralbereich (440 nm, Bild (b)) auf. Dabei beruhen Unterschiede zwischen den spektralen Strahldichten der Spektralbereiche auf der Wellenlängenabhängigkeit des Rayleigh-Streuwirkungsquerschnitts ($\propto \lambda^{-4}$, Kaiser u. a., 2004).

Die Modellierung der gemessenen spektralen Strahldichten erfolgt für Höhen zwischen 16-30 km bestmöglich mit einer konstanten Albedo von 0.05. Um den Einfluss einer Wolkenschicht in

¹Daraus ergibt sich zunächst die Konzentration der Luftmoleküle (z. B. Petty, 2006; Roedel u. a., 2011). Durch Multiplikation mit dem Rayleigh-Streuwirkungsquerschnitt (Gleichung 2.34 und 2.39, Kapitel 2.2.2) folgt die Rayleighextinktion in der Stratosphäre zu $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ 1/km (z. B. Platt u. a., 2008; Wendisch u. a., 2012).

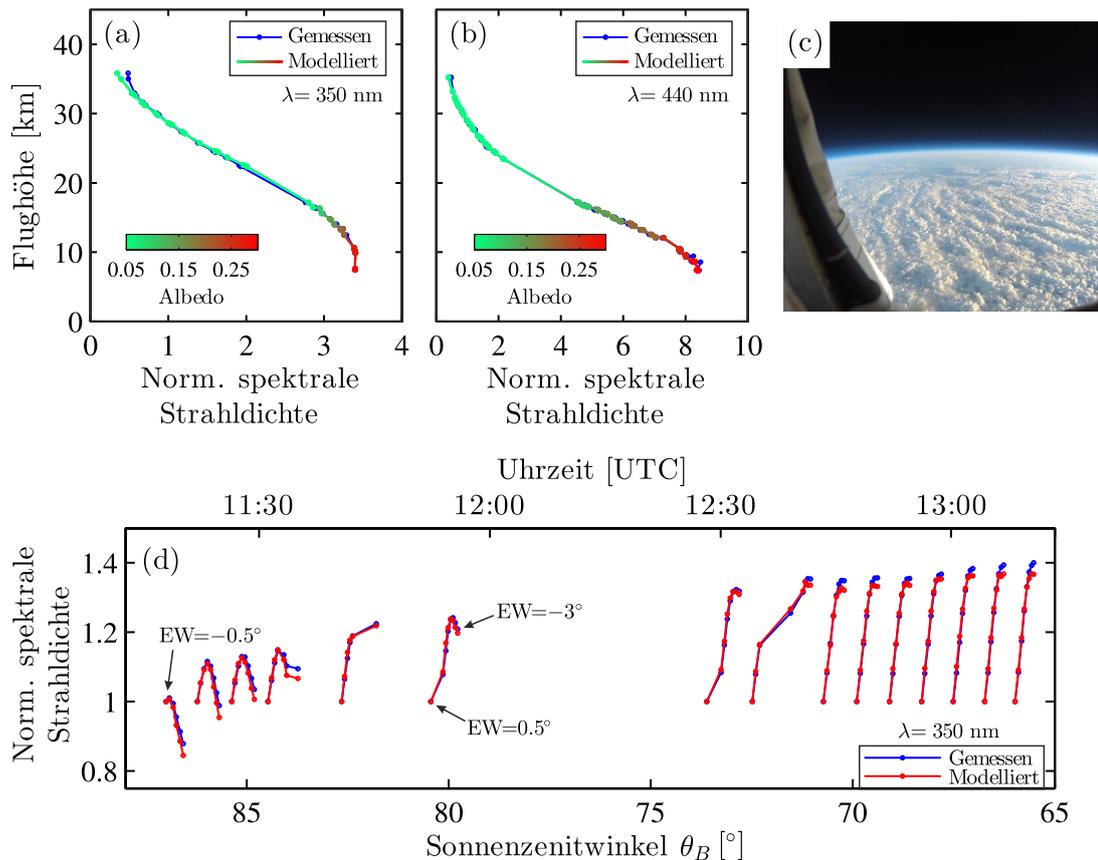


Abbildung 4.5: (a)-(b) Normierte spektrale Strahldichten der Ballonaufstiegsmessungen als Funktion der Flughöhe des Ballons. Im UV Spektralbereich (bei einer Wellenlänge von 350 nm) erfolgt die Normierung auf das FRS bei 28.7 km. Im sichtbaren Spektralbereich (bei einer Wellenlänge von 440 nm) wird dazu das FRS bei 28.4 km betrachtet. Die Farben der modellierten spektralen Strahldichten repräsentieren die implementierte Albedo zwischen 0.05 und 0.3. (c) Illustration der Wolkendecke während des Ballonaufstiegs. Das Bild zeigt den Blick von der Ballongondel, nachdem die maximale Flughöhe von 36.5 km erreicht wurde. (d) Normierte spektrale Strahldichten des UV Spektralbereichs (350 nm) der Sonnenaufgangsmessungen. Die normierte spektrale Strahldichte des größten Sonnenzenitwinkels (am Ballon θ_B) einer Messsequenz repräsentiert einen Elevationswinkel (EW) von 0.5° (bzw. -0.5° bei der ersten Sequenz) und die kleinste einen von -3° . Die Schrittweite beträgt 0.5° . Für jede Messsequenz wird das jeweilige erste Spektrum mit größtem EW für die Normierung gewählt. Die koordinierte Universalzeit ist zusätzlich auf der oberen x-Ordinate aufgetragen.

der Troposphäre (s. Abb. 4.5 (c)) auf die Messung zu berücksichtigen, wird für Höhen unter 16 km eine höhenabhängige Albedo (s. farbige Linien) verwendet (Oikarinen u. a., 1999; Oikarinen, 2002). Die Albedo beschreibt dabei den zusätzlichen Betrag von reflektierten und vielfach gestreuten Photonen an der Wolktoberfläche. Mit dieser Randbedingung lassen sich für Höhen unter 30 km die niedrigsten relativen Abweichungen zwischen der Messung und dem Modell von maximal 2% erzielen.

Bei der DOAS Auswertung der Ballonaufstiegsmessungen haben Fraunhofer-Referenzspektren von Flughöhen oberhalb von 30 km zu den größten quadratischen Mitteln in den Residuen und Unsicherheiten der ausgewerteten dSCDs geführt (s. Abschnitt 4.1.2). Auch normierte spektrale

Strahldichten dieser Spektren weisen insbesondere im UV Spektralbereich (Bild (a)) die größten Unsicherheiten auf. Das Messergebnis ist dabei um bis zu 30% größer als das des Modells. Die gemessenen normierten spektralen Strahldichten konvergieren nämlich zwischen 30 und 35 km zunächst gegen etwa 0.5 und steigen anschließend leicht an, anstatt wie in der Modellrechnung, ab 30 km kontinuierlich abzunehmen. Da dieses Messsignal nicht mit dem RTM erklärt werden kann, resultiert es höchstwahrscheinlich aus einer Komposition von gemessenem Himmelsstreu-licht und zusätzlichen Lichtbeiträgen zum Messsignal (Rault, 2005; Lichtenberg u. a., 2006; Rault u. a., 2007; Rohen u. a., 2008). Diese Beiträge können beispielsweise von dem Instrument selbst stammen (Messsignal abhängiges Spektrometerstreulicht) oder durch Lichtreflexionen an der Ballongondel verursacht werden (Rault, 2005; Lichtenberg u. a., 2006; Rault u. a., 2007; Rohen u. a., 2008). Sie treten insbesondere bei geringen (terrestrischen) spektralen Strahldichten auf (s. a. DOAS Auswertung in Abschnitt 4.1.2) und sind daher höhen- sowie sonnenzenitwinkelabhängig. Aufgrund der beobachteten Höhenabhängigkeit könnte außerdem erhöhtes UV-B Licht oberhalb der Ozonschicht ein Spektrometerstreulichtsignal verursachen. Die zusätzlichen Lichtbeiträge führen zu unerwünschten Signalbeiträgen und somit zu großen Unsicherheiten der (normierten) spektralen Strahldichten und dSCDs für Höhen über 30 km (s. a. Abschnitt 4.1.2). Eine genauere Identifizierung der Lichtzusammensetzung des gemessenen Lichtsignals kann nicht durchgeführt werden, da keine absoluten spektralen Strahldichten mit dem Instrument beobachtet werden.

Die Auswertung der Sonnenuntergangsmessungen im UV Spektralbereich (nicht abgebildet) liefert (unter Verwendung von Fraunhofer-Referenzspektren mit Tangentenhöhe von 29 km) ebenfalls größere gemessene als modellierte normierte spektrale Strahldichten oberhalb von 29 km. Dabei beträgt die Abweichung bis zu 50%. Da nur 4 der insgesamt 11 implementierten Elevationswinkel Tangentenhöhen unter dieser Höhe repräsentieren, kann keine zufriedenstellende DOAS Analyse durchgeführt werden. Grund hierfür ist die Absorptionsmenge im möglichen FRS und dem analysierten Spektrum. Für beide Spektren ist sie in diesem Fall zu identisch, um spektrale Signaturen von Spurengasen identifizieren zu können. Somit müssen Messungen des Sonnenuntergangs verworfen werden.

Sonnenaufgangsmessungen wurden unter wolkenlosen Wetterbedingungen aufgenommen. Daher erfolgt die bestmögliche Modellierung der gemessenen spektralen Strahldichten mit einer konstanten Albedo von 0.05 (s. Abb. 4.5 (d)). Die beobachteten Unsicherheiten (der Ballonaufstiegs-messungen) für Flughöhen ab etwa 30 km treten aufgrund der niedrigeren Flughöhe des Ballons (18.5-20 km, s. Kapitel 3.1) nicht auf. Für die ersten drei Messesequenzen (und Sonnenzenitwinkeln zwischen 84° - 88°) steigen die normierten spektralen Strahldichten zunächst in Abhängigkeit des Elevationswinkels. Bei den folgenden Messesequenzen nehmen sie dagegen als Funktion des Elevationswinkels ab. Ab einem Sonnenzenitwinkel von 80° ist schließlich die Form eines Knies, ähnlich der Form der Aufstiegsmessungen zu erkennen. Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen spektralen Strahldichten sind für die erste Messesequenz (mit unter 4%) am größten und liegen für die restlichen Messesequenzen bei maximal 2%.

In Bezug auf die Bestimmung von Säulendichten und Vertikalprofilen resultieren die geringen Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten normierten spektralen Strahldichten (für Ballonaufstiegsmessungen unterhalb von 30 km und Sonnenaufgangsmessungen) in Unterschieden von maximal 0.5%. Da dies die insgesamt kleinste Unsicherheit für die SCDs und Vertikalprofile darstellt, werden Unsicherheiten auf den Strahlungstransport im Weiteren vernachlässigt.

4.3 Bestimmung der Referenzsäulendichten

Zur Bestimmung von Vertikalprofilen müssen die schrägen Säulendichten (SCDs) der Zielspurgase (BrO, O₃ und NO₂) berechnet werden. Die SCDs folgen dabei aus der Summe der gemessenen dSCDs (s. Abschnitt 4.1.2) und der jeweiligen Referenzsäulendichte (SCD₀). Für Himmelsstreulichtmessungen des Aufstiegs und Sonnenaufgangs basieren die Referenzsäulendichten auf modellierten SCDs, welche sich (nach Kapitel 2.3.4, Gleichung 2.53) aus den berechneten BoxAMFs und Konzentrationsprofilen aus a priori Wissen ergeben. Im Folgenden wird die Bestimmung der Referenzsäulendichte und deren Unsicherheit anhand der Aufstiegsmessungen von O₃ im UV Spektralbereich diskutiert. Die daraus resultierenden gemessenen SCDs werden anschließend mit den modellierten verglichen. Abschließend wird kurz auf die Berechnung der SCD₀ für die Sonnenaufgangsmessungen eingegangen.

Für Aufstiegsmessungen stehen zur Modellierung der Säulendichten Konzentrationsprofile aus dem photochemischen Transportmodell SLIMCAT (Chipperfield, 1999; Chipperfield, 2007) und dem photochemischen 1-D Boxmodell (Sinnhuber u. a., 2005) zur Verfügung. Zusätzlich wird für O₃ auf Messungen anderer Instrumente (wie MIPAS-B2 oder Ozonsonden) zurückgegriffen, die ebenfalls während des Ballonfluges aufgenommen wurden.

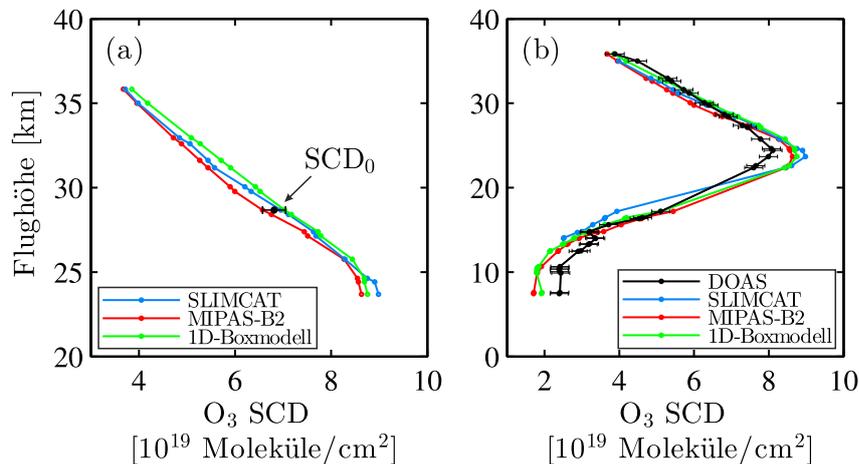


Abbildung 4.6: (a) Modellierte schräge Säulendichten (SCDs) von O₃ für die Ballonaufstiegsmessungen des UV Spektralbereichs als Funktion der Flughöhe des Ballons. Die Referenzsäulendichte (SCD₀) wird durch den schwarzen mit Fehlerbalken behafteten Punkt repräsentiert. (b) Gesamtes Ozonprofil der gemessenen und modellierten SCDs als Funktion der Flughöhe des Ballons.

Die resultierenden modellierten SCDs von O₃ sind für Flughöhen zwischen 23-36 km in Abbildung 4.6 (a) dargestellt. Dabei führen die drei unterschiedlichen Konzentrationsprofile zu SCDs, die Abweichungen von 2-8% aufweisen. Die Referenzsäulendichte wird daher aus dem Mittelwert der minimalen und maximalen modellierten SCD für die Höhe des Fraunhofer-Referenzspektrums (FRS) berechnet. Aus der Schwankungsbreite der SCDs folgt die Standardabweichung des Mittelwertes, welche die Unsicherheit auf die SCD₀ beschreibt (s. z. B. Gleichung 4.50 in Eckey u. a., 2013).

Im Fall der Aufstiegsmessungen des UV Spektralbereichs wird das FRS bei 28.7 km verwendet. Somit ergibt sich eine Referenzsäulendichte von $6.80 \pm 0.24 \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm² (s. schwarzer Punkt in Abb. 4.6 (a)). Die daraus folgenden gemessenen SCDs von O₃ werden zum Vergleich in Abbildung 4.6 (b) neben den modellierten SCDs als Funktion der Flughöhe gezeigt. Sie weisen relative Fehler von 3-10% auf, welche durch Fehlerfortpflanzung aus den statischen Fehlern der

dSCDs und der Unsicherheit der SCD_0 folgen. Die Abweichungen zu den modellierten SCDs liegen innerhalb der (2σ) Unsicherheiten. Für BrO und NO_2 sowie die Messungen des sichtbaren Spektralbereichs erfolgt die Berechnung der SCD_0 des jeweiligen FRS analog. Alle Referenzsäulendichten der gemessenen dSCDs des Aufstiegs (aus Abschnitt 4.1.2) sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Referenzsäulendichten (SCD_0) für dSCDs der Aufstiegsmessungen.

Spurengas	Spektralbereich (SB)	SCD_0 [Moleküle/cm ²]
BrO	UV SB	$1.55 \pm 0.04 \cdot 10^{14}$
O_3	UV SB	$6.80 \pm 0.24 \cdot 10^{19}$
	sichtbarer SB	$6.94 \pm 0.22 \cdot 10^{19}$
NO_2	UV SB	$4.18 \pm 0.15 \cdot 10^{16}$
	sichtbarer SB	$4.22 \pm 0.18 \cdot 10^{16}$

Für Sonnenaufgangsmessungen beruht die Berechnung der Referenzsäulendichten für dSCDs von BrO und NO_2 nur auf Konzentrationen des 1-D Boxmodells. Grund hierfür ist die benötigte hohe Auflösung des Sonnenzenitwinkels (von mindestens 0.1°), um insbesondere die Photochemie von BrO zufriedenstellend analysieren zu können. Da in SLIMCAT die Auflösung nur etwa 5° beträgt, wird auf a priori Wissen aus diesem Modell verzichtet. Die Unsicherheit für die jeweilige SCD_0 der beiden Spurengase ergibt sich dabei aus den JPL-Ungenauigkeiten der photochemischen Parameter (Reaktionsrate k_{BrO+NO_2} sowie Photolyserate $J(BrONO_2)$, s. Kapitel 5.3.1 oder Burkholder u. a., 2015).

4.4 Bestimmung von Vertikalprofilen

In diesem Unterkapitel wird die Bestimmung der Vertikalprofile anhand der schrägen Säulendichten (SCDs) von O_3 demonstriert. Die SCDs folgen dabei aus den Aufstiegsmessungen des UV Spektralbereichs (s. Abschnitt 4.3). Aufgrund der Messlücke (zwischen 17-22 km, s. Kapitel 3.1) wird dazu neben der Maximum-a-posteriori Methode (MAP) die Tikhonov-Phillips-Regularisierung (TPR) verwendet. Der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden zeigt, weshalb die MAP-Methode in diesem Fall ungeeignet ist und stattdessen die TPR für die Invertierung der SCDs aller Spurengase verwendet wird. Die Vorgehensweisen beruhen dabei auf den theoretischen Hintergrundüberlegungen aus Kapitel 2.3.5. Als a priori Profil kommt für beide Methoden ein kombiniertes Ozonprofil zum Einsatz, bestehend aus beim Ballonflug gemessenen Konzentrationen einer Ozonsonde (für Höhen unter 20 km) und dem Ozonprofil von MIPAS-B2 (für Höhen über 20 km). Außerdem wird ein Höhengitter mit einer Gitterkonstanten von 1 km berücksichtigt.

Die resultierenden Konzentrationsprofile sind in Abbildung 4.7 (a) dargestellt. Ihre Qualität wird dabei durch die jeweiligen Auflösungsfunktionen der MAP Methode und TPR charakterisiert (s. Abbildung 4.7 (b) bzw. (c)). Für Höhen von 12-18 km und 22-35 km sind die Auflösungsfunktionen maximal (~ 1) und weisen eine Halbwertsbreite von 1 km auf. Daher trägt das a priori Wissen nur innerhalb der Messlücke und unter 10 km signifikant zu den Ergebnissen bei. Die größten Abweichungen zwischen den Konzentrationen beider Methoden treten somit ebenfalls in den gleichen Höhenregionen auf. Insbesondere in der Messlücke ist die MAP Methode sehr sensitiv auf die fehlenden Messungen. Dabei weichen die Konzentrationen in Abhängigkeit der angenommenen a priori Kovarianzen von denen der TPR ab. Wird dazu (für die Höhenregion

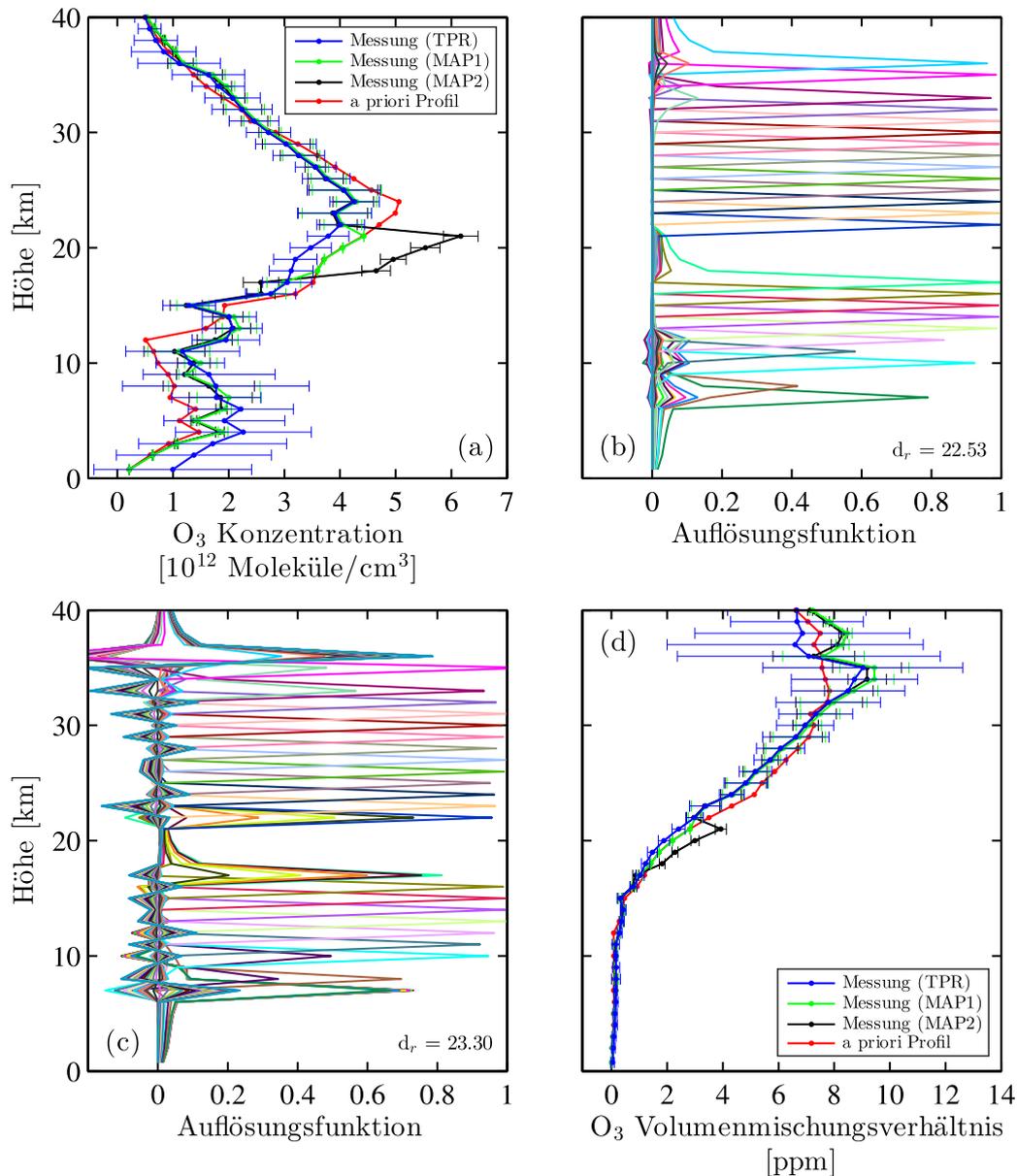


Abbildung 4.7: (a) O₃ Konzentrationsprofile der Aufstiegsmessungen des UV Spektralbereichs. Dabei wird die Tikhonov-Phillips-Regularisierung (TPR) und Maximum-a-posteriori Methode (MAP) für minimale (MAP1) und große a priori Kovarianzen (MAP2) verwendet. Das a priori Profil repräsentiert ein kombiniertes Ozonprofil von MIPAS-B2 und einer Ozonsonde. (b) und (c) Auflösungsfunktionen der Konzentrationen, die auf MAP1 bzw. TPR beruhen. Der Parameter d_r beschreibt dabei die Anzahl der Freiheitsgrade. (d) Volumenmischungsverhältnisse von O₃ als Funktion der Höhe.

der Messlücke) eine minimale Unsicherheit auf das a priori betrachtet (MAP1, grüne Linie), ist das Ergebnis gleich den a priori Konzentrationen. Eine große Unsicherheit resultiert dagegen in einem starken Überschwingen (MAP2, schwarze Linie), wodurch auch die Ergebnisse für darunter liegende Höhen beeinflusst werden. Da die TPR diese Eigenschaften nicht aufweist und im direkten Vergleich ein sehr glattes Profil liefert, wird sie vorzugsweise als Inversionsmethode für die Bestimmung von Konzentrationen der Aufstiegsmessungen verwendet.

Die relativen Fehler auf die Konzentrationen der MAP Methode und TPR liegen über der

Messlücke (22-35 km) zwischen 5-20% bzw. 8-26%. Für Höhen darunter (12-18 km) betragen sie 10-22% bzw. 16-30%. Unter 10 km weichen die Fehler beider Methoden stärker voneinander ab, da das a priori Wissen unterschiedlich in das Ergebnis eingeht. Die Konzentrationen der MAP Methode gleichen dabei denen des a priori Profils und sind deshalb mit kleineren Fehlern behaftet. Im Fall der PTR werden die absoluten Abweichungen zwischen dem a priori Profil und den bestimmten Konzentrationen durch größere Fehler kompensiert.

Abschließend wird kurz auf die Volumenmischungsverhältnisse als Funktion der Höhe eingegangen (s. Abb. 4.7 (d)). Sie folgen aus den Konzentrationsprofilen und weisen daher die identischen relativen Fehler und Abweichungen zwischen den Ergebnissen beider Methoden auf. Ferner ist das Maximum der Volumenmischungsverhältnisse im Vergleich zu dem der Konzentrationen um etwa 10 km nach oben verschoben. Für DOAS Messungen ist daher die Analyse von Konzentrationen angebrachter, da die Höhenabhängigkeit der SCDs denen der Konzentrationen gleicht (s. a. Abschnitt 4.3, Abb. 4.6 (b)).

Auf die Ergebnisse der weiteren Spurengase (insbesondere BrO) wird ausführlich in Kapitel 5 eingegangen. Dabei beruhen Ergebnisse der jeweiligen TPR auf fast identischen Auflösungsfunktionen und Freiheitsgraden (von 23-24) wie in Abbildung 4.7 (c).

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ballonmessungen diskutiert. Neben den Vertikalprofilen von O_3 , NO_2 und BrO zählt dazu die Bestimmung des anorganischen stratosphärischen Broms (Br_y) sowie die Untersuchung des $J(BrONO_2)/k_{BrO+NO_2}$ Verhältnisses. Das Kapitel beginnt mit der Diskussion der Vertikalprofile der Himmelsstreulichtmessungen des Ballonaufstiegs (Abschnitt 5.1). Dabei werden zunächst die beobachteten Konzentrationen und Volumenmischungsverhältnisse von O_3 und NO_2 validiert (Abschnitt 5.1.1). Die Ergebnisse der Validierung erlauben anschließend die Bewertung des gemessenen BrO Profils mit Hinblick auf Modellstudien von SLIMCAT und des 1D-Boxmodells (Abschnitt 5.1.2) sowie die Bestimmung von Br_y (Abschnitt 5.2). Im letzten Abschnitt 5.3 wird die Photochemie des Bromsystems anhand der Sonnenaufgangsmessungen von BrO analysiert und daraus ein neues $J(BrONO_2)/k_{BrO+NO_2}$ Verhältnis abgeleitet.

5.1 Vertikalprofile

Die Vertikalprofile folgen (nach Kapitel 2.3.5 und 4.4) aus den gemessenen schrägen Säulendichten (SCDs) des jeweiligen Spurengases unter Verwendung der Tikhonov-Phillips-Regularisierung. Dazu stehen für O_3 und NO_2 die SCDs des UV und sichtbaren Spektralbereichs und für BrO die des UV Spektralbereichs zur Verfügung (s. Kapitel 4). Die Qualität der Vertikalprofile wird dabei durch ähnliche Auflösungsfunktionen wie in Kapitel 4.4 (mit 23-24 Freiheitsgraden) beschrieben. Ferner folgen die Vertikalprofile zwischen 17-22 km (aufgrund der Messlücke, s. Kapitel 3.1) weitgehend dem a priori Profil. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse von O_3 und NO_2 eingegangen. Abschließend folgt die Diskussion des Vertikalprofils von BrO (s. Abschnitt 5.1.2).

5.1.1 O_3 und NO_2

Für die Bewertung und Interpretation der abgeleiteten Vertikalprofile von O_3 und NO_2 , werden die jeweiligen DOAS Ergebnisse beider Spektralbereiche zunächst miteinander verglichen. Die weitere Validierung erfolgt für beide Spurengase anhand von Modellrechnungen aus dem photochemischen Transportmodell SLIMCAT (Chipperfield, 1999; Chipperfield, 2007) und dem photochemischen 1-D Boxmodell (Sinnhuber u. a., 2005). Ferner wird für O_3 auf simultane Messungen von MIPAS-B2 und einer Ozonsonde (s. a. Kapitel 3) sowie auf Satellitenmessungen des *Aura Microwave Limb Sounder* (MLS) Instruments (z. B. Ziemke u. a., 2012) zurückgegriffen. Die verwendeten MLS Daten (der Version 3.3, Livesey u. a., 2011) repräsentieren dabei Messungen, die den geographischen Koordinaten der Ballongondel zum Zeitpunkt der DOAS Messungen am nächsten liegen.

Alle Datensätze der Konzentrationen und Volumenmischungsverhältnisse sind für O_3 und NO_2 als Funktion der Höhe in Abbildung 5.1 (a), (c) bzw. (b), (d) dargestellt. Dabei wird die Höhenregion zwischen 7-36 km betrachtet, da für andere Höhen keine DOAS Messungen

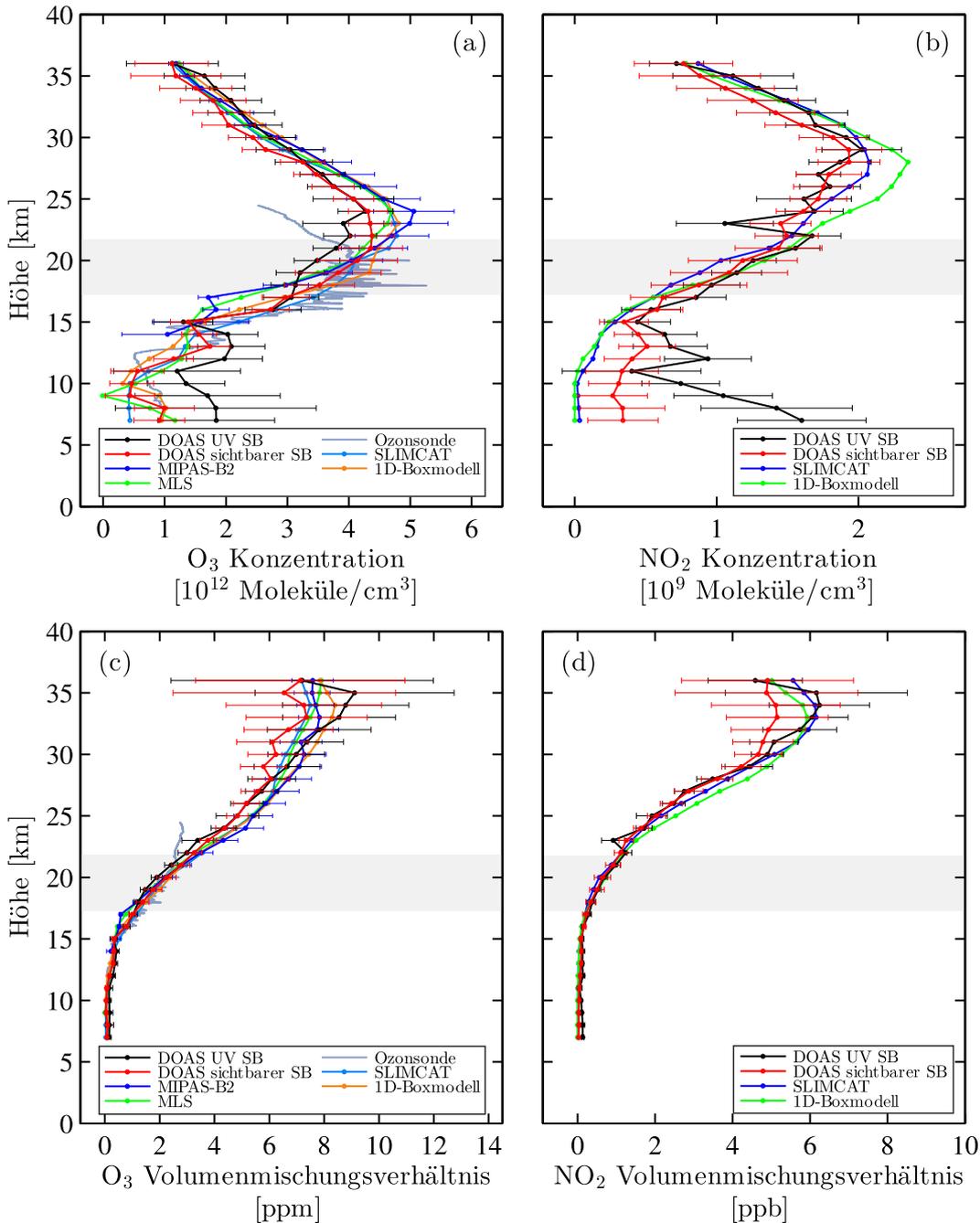


Abbildung 5.1: (a) und (b) zeigt die Konzentrationsprofile der Ballonaufstiegsmessungen von O₃ bzw. NO₂. In Bild (c) und (d) sind deren Volumenmischungsverhältnisse als Funktion der Höhe dargestellt. Für beide Spurengase stehen zur Validierung Modellergebnisse des photochemischen Modells SLIMCAT und eines 1-D Boxmodells zur Verfügung. Im Fall von O₃ werden zusätzlich Satellitenmessungen des Aura Microwave Limb Sounder (MLS) Instruments sowie die simultanen Messungen von MIPAS-B2 und einer Ozonsonde berücksichtigt. Die graue Schattierung charakterisiert dabei die Messlücke (zwischen 17-22 km, s. Kapitel 3.1). Die Vertikalprofile der DOAS Messungen beruhen auf der Tikhonov-Phillips-Regularisierung (s. a. Kapitel 4.4). Für Auflösungsfunktionen s. a. Abb. A.3 im Anhang A.

vorhanden sind. Im Folgenden wird mit der Diskussion der Konzentrationsprofile begonnen.

Die Ozonkonzentrationsprofile der DOAS Messungen (s. schwarze und rote Linie in Bild (a)) weisen für die Höhenregionen 15-17 km und 24-27 km eine gute Übereinstimmung (mit Abweichungen von 1-2%) auf. Für Höhen über 27 km und unter 15 km sind die Konzentrationen des sichtbaren Spektralbereichs (s. rote Linie) dagegen um bis zu 10 bzw. 50% kleiner. Nahe des Konzentrationsmaximums (bei 23 km) werden im UV Spektralbereich (s. schwarze Linie) etwa 9% geringere O₃ Konzentrationen beobachtet. Die Abweichungen zwischen den Konzentrationen beider Spektralbereiche werden dabei durch die Messunsicherheiten gut repräsentiert. Sie betragen für die Höhen zwischen 12-35 km im UV Spektralbereich 8-30% und im sichtbaren 7-39%. Für Höhen über 30 km und unter 12 km nehmen die Unsicherheiten stark zu. Die Zunahme resultiert zum einen aus der geringeren Anzahl von verfügbaren Spektren (s. a. Kapitel 4.4) und somit aus einer geringeren Höhenauflösung. Zum anderen führen die (in Kapitel 4) beobachteten Unsicherheiten der DOAS Analyse (durch den Einfluss von potentiellm Spektrometerstreulicht) für Spektren oberhalb von 30 km zu einem weiteren Fehlerbeitrag. Unter 12 km tragen ferner die geringen Ozonkonzentration in der Troposphäre zu kleineren und fehlerbehafteteren SCDs, und somit zu unsichereren Konzentrationen bei. Insgesamt sind beide Profile jedoch innerhalb der 1 σ Unsicherheiten kompatibel.

Die DOAS Profile werden für Höhen oberhalb der Messlücke mit Konzentrationen der Modelle (s. orange u. hellblaue Linie), MLS (s. grüne Linie) und MIPAS-B2 (s. dunkelblaue Linie) verglichen. Sie weisen dabei größtenteils geringere Konzentrationen auf, die jedoch innerhalb der Fehler der Messungen übereinstimmen. Am Konzentrationsmaximum (bei 24 km) können die größten Abweichungen mit 10-15% beobachtet werden. Für Höhen unter der Messlücke stehen zusätzlich hoch aufgelöste Messungen der Ozonsonde (s. dunkelgraue Linie) für den Vergleich zur Verfügung. Die DOAS Profile stimmen (insbesondere zwischen 12-17 km) am besten mit Konzentrationen der Ozonsonde und denen von SLIMCAT überein. Die größten Abweichungen (mit maximal 45%) treten in Bezug auf MIPAS-B2 und MLS (für die Höhenregion 16-17 km) auf und befinden sich im 2-3 σ Unsicherheitsintervall. Konzentrationen verbleibender Höhen (7-12 km) liegen innerhalb der Fehler der DOAS Profile.

Die Abweichungen zwischen den Profilen können aus den verschiedenen Höhenauflösungen der Instrumente resultieren. Beispielsweise verfügt die Ozonsonde (mit 0.1 km) über die höchste Auflösung, wodurch sehr feine Strukturen (z. B. zwischen 10-15 km) im Vertikalprofil erkennbar sind. In dem Profil von MLS und MIPAS-B2 sowie den Profilen der Modelle sind diese Strukturen jedoch nicht zu beobachten, da sie gröbere Auflösungen in dieser Höhenregion aufweisen. Um die Abweichungen zwischen den Ozonkonzentrationen der DOAS Messungen und denen von MIPAS-B2 genauer analysieren zu können, werden die Höhenauflösungen der Profile aneinander angepasst (s. nächster Abschnitt). Ist die Höhenauflösung verantwortlich für die Abweichungen sollten diese verschwinden oder zumindest abnehmen.

Die Konzentrationsprofile der DOAS Messungen von NO₂ stimmen für Höhen von 15-36 km innerhalb ihrer 1 σ Unsicherheiten gut überein (s. Bild (b)). Abweichungen der absoluten Konzentrationen liegen maximal bei 15% (zwischen 30-36 km) und minimal bei 3.5% (nahe des Konzentrationsmaximums zwischen 24-30 km). Unterhalb 15 km werden die Abweichungen größer und befinden sich im 2 σ Unsicherheitsintervall. Im Vergleich mit den Modellergebnissen weisen die DOAS Profile die geringsten Abweichungen in Bezug auf die SLIMCAT Konzentrationen auf. Unterhalb 17 km steigen dabei die Abweichungen an und liegen für das Profil des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs maximal im 2-3 σ und 1 σ Bereich. Da die Auflösungsfunktionen für die Höhenregion 12-17 km denen von O₃ entsprechen (~ 1 , s. Kapitel 4.4), weisen die DOAS Profile eine höhere Höhenauflösung (1-1.5 km) als die Modellprofile (1.5-2 km) auf. Daher werden feinere Strukturen in SLIMCAT und dem 1D-Boxmodell nicht simuliert. Ferner

folgen die höheren Konzentrationen des 1D-Boxmodells zwischen 16-32 km und besonders am Konzentrationsmaximum aus der standardmäßigen Modellinitialisierung, die auf a priori Wissen beruht (Sinnhuber u. a., 2005). Sie wird beispielsweise für die Untersuchung von BrO gesondert angepasst (s. Abschnitt 5.1.2).

Die Volumenmischungsverhältnisse als Funktion der Höhe weisen die identischen relativen Abweichungen und Unsicherheiten der Konzentrationsprofile auf (s. Abb. 5.1 (c), (d)). Sie sind jedoch aufgrund ihrer charakteristischen Höhenabhängigkeit für Höhen unter 30 km schwierig unterscheidbar. Maximale Volumenmischungsverhältnisse werden für O₃ in der Höhenregion 33-35 km beobachtet und betragen 9.1 ± 3.6 ppm und 7.4 ± 2.2 ppm für die Messung des UV bzw. sichtbaren Spektralbereichs. Im Fall von NO₂ treten die maximalen Volumenmischungsverhältnisse zwischen 33-34 km auf und betragen 5.2 ± 1.3 ppb bzw. 6.2 ± 2.3 ppb.

Glättung der gemessenen Vertikalprofile von O₃ und NO₂

Um den Einfluss der Höhenauflösung auf die Abweichungen zwischen den Ozonprofilen der DOAS Messungen und dem Profil der MIPAS-B2 Messung genauer zu untersuchen, wird die höhere Auflösung der DOAS Profile auf die niedrigere der MIPAS-B2 Messung reduziert. Die Vorgehensweise beruht dabei auf Kapitel 2.3.5 und resultiert in glatteren, den sogenannten *geglätteten* DOAS Profilen. Neben dieser Analyse werden zusätzlich die Höhenauflösungen der DOAS Ergebnisse von O₃ und NO₂ für den UV und sichtbaren Spektralbereich aneinander angepasst. Dabei besitzen die Profile des UV Spektralbereichs eine etwas geringere Auflösung. Durch Glättung der Profile des sichtbaren Spektralbereichs wird daher eine bessere Übereinstimmung für

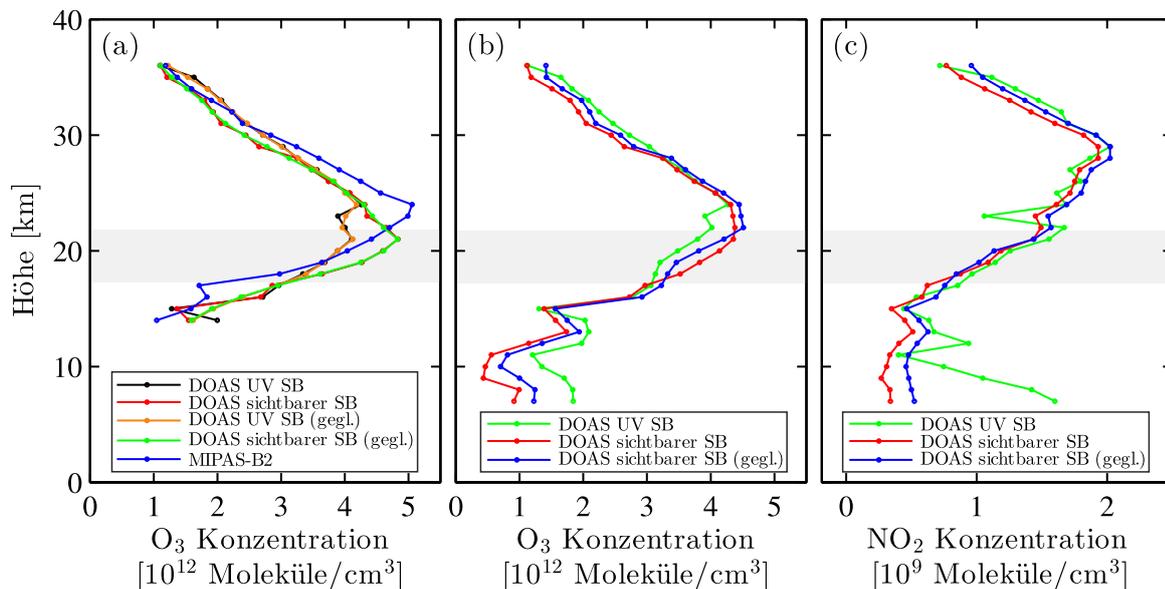


Abbildung 5.2: (a) Vergleich der absoluten Ozonkonzentrationen von MIPAS-B2 mit denen der geglätteten (gegl.) DOAS Profile des UV und sichtbaren Spektralbereichs (SB). Dabei wird die anfängliche höhere Auflösung der DOAS Profile mittels der Auflösungsfunktion von MIPAS-B2 reduziert (s. a. Kapitel 2.3.5). Bild (b) und (c) zeigt für O₃ bzw. NO₂ jeweils den Vergleich der gemessenen DOAS Profile mit dem geglätteten Profil des sichtbaren Spektralbereichs. Das Profil des sichtbaren Spektralbereichs verfügt dabei über eine höhere Auflösung und wird daher mit der Auflösungsfunktion des UV Spektralbereichs geglättet. Die graue Schattierung repräsentiert in allen Bildern die Messlücke.

die Höhenbereiche 7-15 und 27-36 km erwartet. Im Folgenden werden zuerst die Ozonprofile der DOAS Messungen mit dem Profil von MIPAS-B2 verglichen.

Abbildung 5.2 (a) zeigt die Ozonprofile von MIPAS-B2, die der hoch aufgelösten und der geglätteten DOAS Profile. Die geglätteten Konzentrationsprofile weisen oberhalb der Messlücke keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu den hoch aufgelösten Profilen auf. Unter 17 km verschwinden jedoch die feineren Strukturen der hoch aufgelösten Profile, wodurch die Abweichungen zu MIPAS-B2 (insbesondere bei 16 km) um 15% reduziert werden. Somit hat die Höhenauflösung einen Einfluss auf die Abweichungen und das Angleichen verbessert die Übereinstimmung der Ergebnisse. Weitere Ursachen für die Abweichungen, wie beispielsweise die Messung unterschiedlicher Luftmassen aufgrund der unterschiedlichen Beobachtungsgeometrien, können anhand von Modellanalysen (mit SLIMCAT) ausgeschlossen werden. Dies folgt aus modellierten horizontalen Ozonverteilungen, welche keine Inhomogenitäten aufweisen.

Die Glättung der DOAS Profile des sichtbaren Spektralbereichs von O_3 und NO_2 führt zu der erwarteten Abnahme von Abweichungen zwischen absoluten Konzentrationen beider Spektralbereiche (s. Abb. 5.2 (b) bzw. (c)). Für Höhen über 27 und unter 15 km beträgt die Abnahme dabei mindestens ein Faktor 2, wodurch Abweichungen von anfänglich maximal 30% auf unter 14% reduziert werden. Somit kann die Höhenauflösung neben den spektralen Unsicherheiten als Ursache für die Abweichungen der DOAS Vertikalprofile identifiziert werden.

5.1.2 BrO

Die bestimmten Konzentrationen und Volumenmischungsverhältnisse von BrO sind als Funktion der Höhe in Abbildung 5.3 (a) bzw. (b) dargestellt. Dabei wird die Höhenregion von 7-36 km betrachtet, da für andere Höhen keine SCDs gemessen wurden. Zur Interpretation der Ergebnisse wird auf Modellrechnungen von SLIMCAT und dem 1D-Boxmodell zurückgegriffen, in denen ein anorganisches stratosphärisches Brom (Br_y) von 20.6 ppt bzw. 20.4 ppt standardmäßig angenommen wird (WMO (2019); s. a. Kapitel 2.1.3). Ferner wird nach Sinnhuber u. a. (2005) das 1D-Boxmodell unter Berücksichtigung der gemessenen Konzentrationsprofile von NO_2 (s. Abschnitt 5.1.1) initialisiert. Grund hierfür ist der Einfluss von NO_2 Konzentrationen auf das Bromsystem und daher auf Konzentrationen von BrO.

Die Konzentrationen der DOAS Messungen (s. Abb. 5.3 (a), blaue Linie) stimmen zwischen 22-36 km innerhalb ihrer Messunsicherheiten mit denen der Modelle (s. rote und grüne Linie) überein. Für Höhen unter der Messlücke (s. graue Schattierung) liegen am Konzentrationsmaximum (zwischen 16-17 km) nur die Konzentrationen von SLIMCAT im 1σ Unsicherheitsintervall. Unter 16 km weist das gemessene Profil stark abnehmende Konzentrationen auf, wobei die Höhenabhängigkeit den Konzentrationen der DOAS Profile von O_3 und NO_2 ähnelt. Innerhalb der Fehler wird dabei nur eine Übereinstimmung mit den Konzentrationen des 1D-Boxmodells beobachtet.

Die relativen Fehler des DOAS Profils liegen für die Höhenregion 13-31 km zwischen 15-60%. Für Höhen über 31 km werden sie aufgrund der zunehmenden Unsicherheiten in der DOAS Analyse (s. Kapitel 4) größer. Unter 13 km sind die Konzentrationen von BrO in der Troposphäre zu gering, um nachgewiesen werden zu können. Daher werden die Ergebnisse sehr unsicher und die Fehler steigen auf über 100%.

Die großen Abweichungen zwischen den Profilen der Modelle insbesondere für Höhen unter 20 km resultieren aus den unterschiedlichen Annahmen von sehr kurzlebigen organischen Bromverbindungen (Br_y^{VLS}) von 6 und 0 ppt in SLIMCAT bzw. dem 1D-Boxmodell (s. a. Kapitel 2.1.3). Das 1D-Boxmodell enthält stattdessen 6 ppt CH_3Br . Als Folge werden die anorganischen Verbindungen wie BrO in SLIMCAT schneller (und bereits bei geringen Höhen) als im 1D-Boxmodell

gebildet. Die Übereinstimmung des gemessenen Profils mit dem des 1D-Boxmodells deutet auf weniger kurzlebige Substanzen in der Atmosphäre hin, als in SLIMCAT angenommen werden. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben wird in aktuellen Studien ein $\text{Br}_y^{\text{VSLs}}$ von 5 ± 2 ppt berichtet (WMO, 2019). Dieses Mischungsverhältnis würde die DOAS Messung wohl knapp innerhalb der Messunsicherheiten beschreiben. Aufgrund fehlender Simulationen kann dieser Aspekt jedoch nicht eindeutig untersucht werden und muss in zukünftigen Studien erörtert werden.

Abschließend wird auf die gemessenen Volumenmischungsverhältnisse eingegangen (s. Abb. 5.3 (b)). Neben den gleichen relativen Fehlern wie die der absoluten Konzentrationen weisen sie die identischen relativen Abweichungen zu den Modellen auf. Maximale Volumenmischungsverhältnisse werden ab 31 km beobachtet und betragen 18.6 ± 7.8 ppt. Die gemessenen Volumenmischungsverhältnisse dienen ferner als Grundlage für die Bestimmung des anorganischen stratosphärischen Broms (s. Abschnitt 5.2).

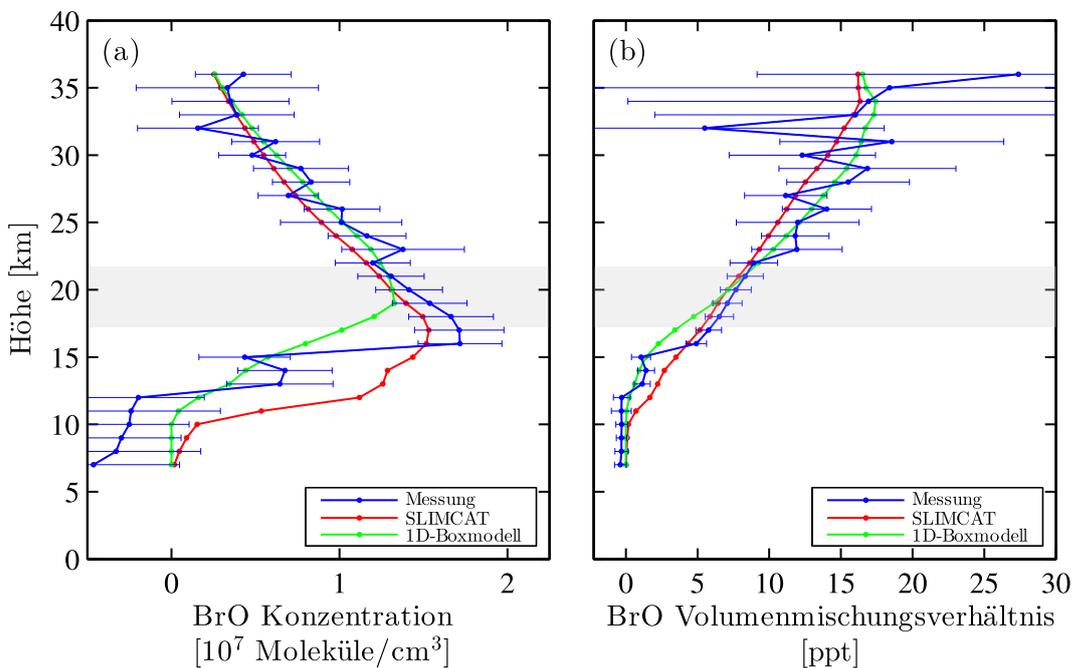


Abbildung 5.3: Bild (a) zeigt das Konzentrationsprofil der Ballonaufstiegsmessungen von BrO und (b) die daraus folgenden Volumenmischungsverhältnisse als Funktion der Höhe. Zur Beurteilung der Profile werden zusätzlich Modellergebnisse des photochemischen Modells SLIMCAT und eines 1-D Boxmodells dargestellt. Die graue Schattierung beschreibt die Messlücke (zwischen 17-22 km, s. Kapitel 3.1). Vertikalprofile der DOAS Messungen beruhen auf der Tikhonov-Phillips-Regularisierung (s. a. Kapitel 4.4). Dabei wird als a priori Profil das Modellergebnis aus SLIMCAT verwendet. Die sprunghafte Höhenabhängigkeit der Vertikalprofile für Höhen unter 17 km folgt somit aus den gemessenen dSCDs von BrO (s. a. Kapitel 4.1.1 für die dSCDs und Abb. A.3 im Anhang A für die Auflösungsfunktionen von BrO).

5.2 Anorganisches stratosphärisches Brom

In diesem Unterkapitel wird das anorganische stratosphärische Brom (Br_y) bestimmt. Dazu dienen neben dem gemessenen Vertikalprofil von BrO (s. Abschnitt 5.1.2) Modellrechnungen aus SLIMCAT. Abschließend wird das Ergebnis des anorganischen stratosphärischen Broms in den Bromtrend (s. Kapitel 2.1) eingeordnet und diskutiert.

Zur Bestimmung von Br_y wird (nach z. B. Dorf, 2005; Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b) die sogenannte anorganische Methode verwendet. Sie beruht auf der Relation:

$$\text{Br}_y = \text{BrO} \cdot \left(\frac{\text{Br}_y^{\text{mod}}}{\text{BrO}^{\text{mod}}} \right) \quad (5.1)$$

und erlaubt die Berechnung des anorganischen Broms aus dem gemessenen BrO in Verbindung mit dem modellierten Verhältnis ($\text{Br}_y^{\text{mod}}/\text{BrO}^{\text{mod}}$). SLIMCAT wird in diesem Fall als photochemisches Modell verwendet, da es auf der aktuellsten Jet Propulsion Laboratory (JPL) Zusammenstellung (Burkholder u. a., 2015) beruht. Somit werden Unsicherheiten in der tagesrelevanten Photochemie von BrO (s. Kapitel 2.1) im Vergleich zum 1D-Boxmodell (welches mit Sander u. a. (2011) initialisiert wird) minimiert. Für die weitere Berechnung wird ferner das Höhenintervall von 27 bis 31 km betrachtet, da bromhaltige organische Quellgase ab 27 km vollständig in Produktgase umgewandelt wurden und somit das anorganische Brom in der Stratosphäre maximal wird (s. Kapitel 2.1). Für Höhen über 31 km werden keine Volumenmischungsverhältnisse für die Berechnung von Br_y herangezogen, weil die Unsicherheiten im Vertikalprofil von BrO sehr groß werden (s. Abschnitt 5.1.2). Das anorganische stratosphärische Brom ergibt sich anschließend aus einem gewichteten Mittelwert für das betrachtete Höhenintervall.

Die Fehler auf Br_y folgen aus der Unsicherheit der DOAS Auswertung von BrO ($\sim 30\%$), des Absorptionswirkungsquerschnitts von BrO (8% , s. Kapitel 4) sowie aus der Bromchemie während des Tages. Die Bromchemie wird hierbei besonders durch die Reaktion von Br mit O_3 (über $k_{\text{Br}+\text{O}_3}$) zu BrO und O_2 sowie der Photolyse von BrO zu Br und O gesteuert (s.

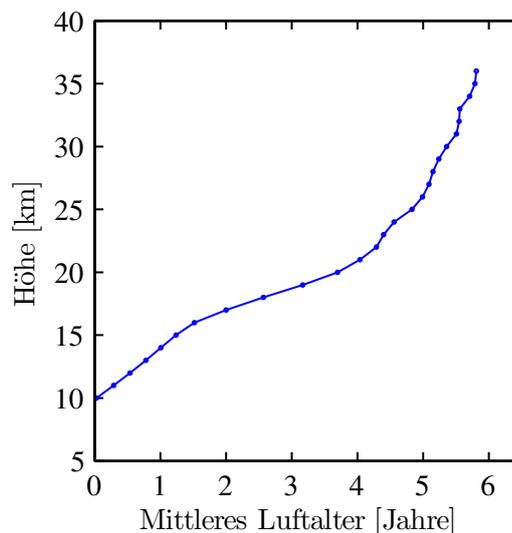


Abbildung 5.4: Mittleres Luftalter der stratosphärischen Luftmassen als Funktion der Höhe für den Timmins Ballonflug. Die Berechnung beruht dabei auf einem simultan gemessenen N_2O Vertikalprofil von MIPAS-B2 in Verbindung mit einer Korrelationsanalyse nach Engel u. a. (2002) und Engel pers. Kommunikation (2018).

Reaktion 2.14 bzw. 2.16 in Kapitel 2.1). Die größte Ungenauigkeit dieser Reaktionen resultiert aus der Reaktionsrate $k_{\text{Br}+\text{O}_3}$ (Reaktion 2.14). Sie beträgt 15% und wird für die Fehlerberechnung verwendet. Mit allen Unsicherheiten ergibt sich insgesamt ein Br_y von 21.4 ± 4.8 ppt.

Um das bestimmte Br_y in den Bromtrend einordnen zu können, muss das Jahr, in dem die untersuchten Luftmassen in die Stratosphäre eingetreten sind, ermittelt werden (s. a. Kapitel 2.1.3). Dies erfolgt mit Hilfe des mittleren Luftalters. Für die untersuchten Luftmassen lässt es sich nach Engel u. a. (2002) und Engel pers. Kommunikation (2018) aus simultan gemessenen Mischungsverhältnissen von Distickstoffmonoxid (N_2O) abschätzen. Hierzu wird die Korrelation der Mischungsverhältnisse von N_2O mit mittleren Luftaltern, die auf Beobachtungen von Schwefelhexafluorid (SF_6) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) beruhen, ausgenutzt (Engel u. a., 2002, Abb. 3).

Mit den von MIPAS-B2 (während des Ballonfluges) gemessenen N_2O Mischungsverhältnissen folgt schließlich das mittlere Luftalter als Funktion der Höhe (s. Abb. 5.4). Es weist die größte Änderung für Höhen unter 25 km auf und steigt dabei von 0 auf 4.8 Jahre an. Für das betrachtete Höhenintervall der Br_y -Berechnung (zwischen 27 und 31 km) lässt sich eine Schwankungsbreite

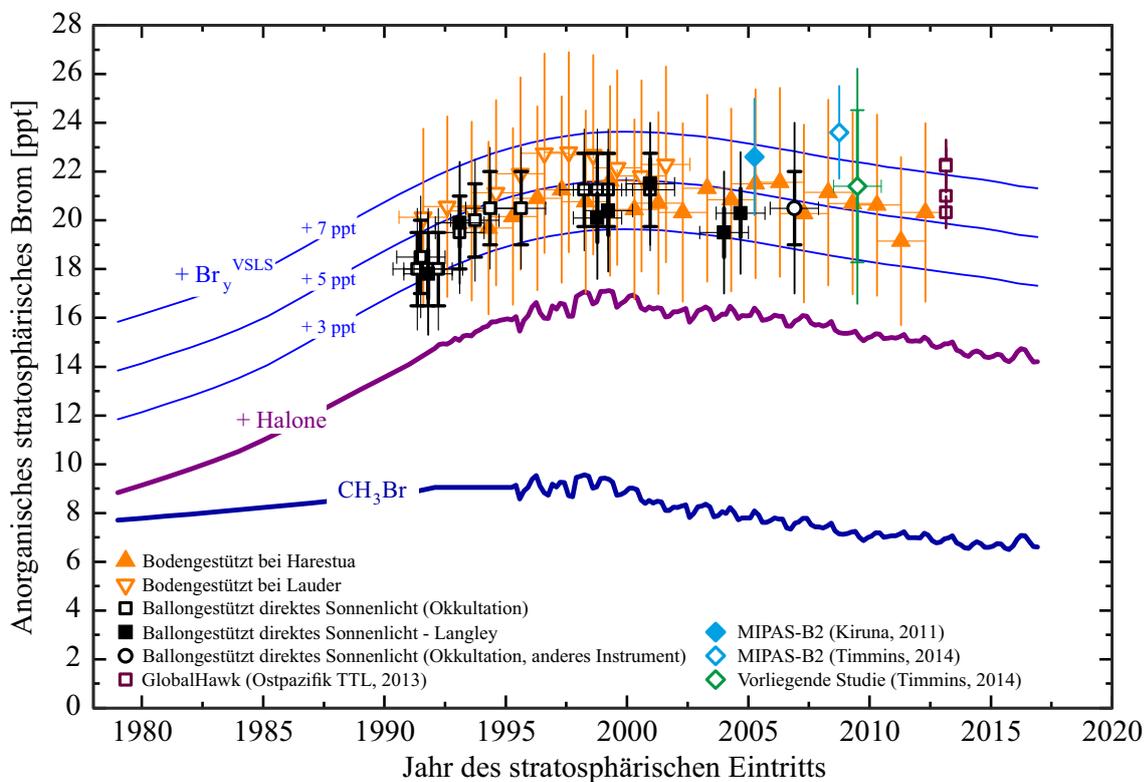


Abbildung 5.5: Aktualisierter Bromtrend von Dorf u. a. (2006b) und WMO (2019) (s. Abb. 2.6). Dabei wird das anorganische stratosphärische Brom (Br_y) als Funktion des Jahres aufgetragen, in dem die untersuchten Luftmassen in die Stratosphäre eingetreten sind. Das ermittelte Br_y der DOAS Messung ist als grüner Diamant dargestellt. Die dicken Fehlerbalken beschreiben dabei den statistischen Fehler (resultierend aus den Unsicherheiten des gemessenen BrO Profils) und die dünnen repräsentieren den Gesamtfehler. Zusätzlich sind Ergebnisse von MIPAS-B2 eingezeichnet (blaue Diamanten), welche aus Messungen von BrONO_2 abgeleitet wurden (Wetzel u. a., 2017). Für weitere grundlegende Erläuterungen der restlichen Messungen (von Br_y und bromhaltigen organischen Quellgasen) wird auf Abbildung 2.6 (s. Kapitel 2.1) verwiesen.

von 5.1-5.5 Jahren beobachten, die im Mittel ein mittleres Luftalter von 5.3 Jahren ergibt. Hierbei wird zusätzlich eine Unsicherheit von ± 1 Jahr berücksichtigt, die aus Fehlerbeiträgen der Spurengase in der verwendeten Korrelationsanalyse folgen (Engel u. a., 2002; Engel u. a., 2008; Engel u. a., 2017, Engel pers. Kommunikation 2018). Das abgeschätzte mittlere Luftalter von 5.3 ± 1 Jahren ist ferner identisch mit Ergebnissen von Engel u. a. (2017), die aus Studien eines weiteren Ballonfluges von Timmins resultieren. Somit entspricht das gemessene Br_y im Mittel Luftmassen, die im Mai 2009 (bzw. 2008 oder 2010) in die Stratosphäre eingetreten sind. Abbildung 5.5 zeigt den aktualisierten Bromtrend (WMO, 2019; s. a. Abb. 2.6 in Kapitel 2.1), in dem das diskutierte Br_y der DOAS Messung als grüner Diamant dargestellt ist. Der dickere (vertikale) Fehlerbalken beschreibt dabei nur die aus der DOAS Auswertung resultierende Unsicherheit.

In Bezug auf den Bromtrend lässt sich das berechnete Br_y mit Ergebnissen aus bodengestützten Messungen von stratosphärischem BrO bei Harestua (Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008; Carpenter u. a., 2014; siehe orange Dreiecke in Abb. 5.5) vergleichen, die auf Luftmassen mit einem ähnlichen Zeitpunkt des stratosphärischen Eintritts (im Jahr 2009) beruhen. Dabei weist das berechnete Br_y des Ballonfluges ein etwa 0.2-0.5 ppt größeres Volumenmischungsverhältnis auf, ist jedoch innerhalb der Messunsicherheiten mit den bodengestützten Ergebnissen kompatibel. Ferner liegt es innerhalb des erwarteten Br_y -Intervalls von 18.5-22.5 ppt, welches aus Messungen der organischen bromhaltigen Verbindungen (mit $\text{Br}_y^{\text{VSLs}} = 3$ bzw. 7 ppt) hervorgeht (WMO, 2019; s. a. Kapitel 2.1). Ein weiteres Br_y Ergebnis wurde aus BrONO_2 Messungen von MIPAS-B2 bestimmt (s. blauer-weißer Diamant in Abb. 5.5; Wetzell u. a., 2017), die während der Nacht des Ballonfluges von Timmins am 9. September 2014 aufgenommen wurden. Dabei resultiert das Br_y aus Luftmassen die im September 2008 in die Stratosphäre eingetreten sind. Das Mischungsverhältnis ist in diesem Fall 2.2 ppt größer als das der DOAS Messung, liegt jedoch ebenfalls innerhalb des 1σ Unsicherheitsintervalls. Insgesamt weisen beide Ergebnisse des Ballonfluges (etwas) größere absolute Mischungsverhältnisse als vergleichbare bodengestützte Beobachtungen auf.

Die unterschiedlichen stratosphärischen Eintrittszeitpunkte der Luftmassen für das Ergebnis der DOAS und der MIPAS-B2 Messung sind auf eine andere Berechnungsmethode zurückzuführen. Dabei wird für Luftmassen der MIPAS-B2 Messung das mittlere Luftalter aus Studien von SF_6 (Haenel u. a., 2015) abgeleitet. Aufgrund einer möglichen Überschätzung des Luftalters mit dieser Methode (infolge des mesosphärischen Abbaus von SF_6 , s. Ray u. a., 2016) wird sie für die DOAS Messung jedoch nicht betrachtet.

5.3 $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis

In diesem Unterkapitel wird anhand der Sonnenaufgangsmessungen von BrO und Modellstudien (des 1D-Boxmodells) die Photochemie des Bromsystems und schließlich das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis untersucht. Im ersten Abschnitt 5.3.1 wird dazu zunächst ein Überblick über die aktuellsten Unsicherheiten der relevanten photochemischen Reaktionen gegeben. Anschließend folgt die Diskussion der Ergebnisse des Sonnenaufgangs von O_3 , NO_2 und BrO in Abschnitt 5.3.2. Dabei werden gemessene mit modellierten schrägen Säulendichten (SCDs) verglichen. Im letzten Abschnitt 5.3.3 wird die Photochemie der gemessenen BrO SCDs mittels des 1D-Boxmodells analysiert und daraus ein neues $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis bestimmt.

5.3.1 Unsicherheiten der Reaktionsparameter $J(\text{BrONO}_2)$ und $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$

Die Photolyse von BrONO_2 zu BrO und NO_2 sowie die Reaktion von BrO und NO_2 zu BrONO_2 (s. Reaktion 2.24 bzw. 2.21, Kapitel 2.1), wird während des Sonnenauf- und -untergangs über die Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ respektive die Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ gesteuert. Für beide Reaktionsparameter existieren signifikante Unsicherheiten, die in der aktuellsten JPL-2015 Zusammenstellung aufgeführt werden (Burkholder u. a., 2015). Die Unsicherheit von $J(\text{BrONO}_2)$ wird dabei mit einem Faktor von 1.4 angegeben. Sie resultiert aus den Ungenauigkeiten des Absorptionswirkungsquerschnitts von Bromnitrat $\sigma(\text{BrONO}_2)$, die insbesondere im UV-A und sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden (Burkholder u. a., 2015). In Bezug auf atmosphärische Messungen können weitere Fehlerbeiträge aus Unsicherheiten des gemessenen aktinischen Flusses folgen, zu dem die Photolyserate außerdem proportional ist. Aufgrund der sehr genauen Rekonstruktion des Strahlungstransports der DOAS Messungen (s. Kapitel 4.2), kann diese Fehlerquelle jedoch vernachlässigt werden. Für die Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ wird die kleinste 1σ Ungenauigkeit mit einem Faktor von 1.2 bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) angegeben. Die Reaktionsrate weist jedoch für andere (und vor allem für tiefere) Temperaturen größere Ungenauigkeiten auf.

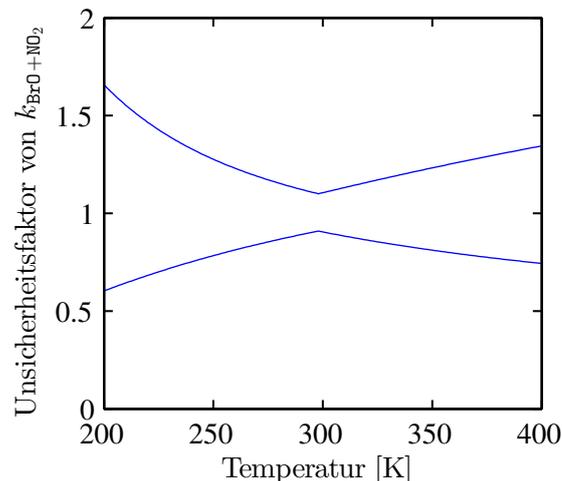


Abbildung 5.6: Obere und untere Grenze des Unsicherheitsfaktors der Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ als Funktion der Temperatur. Die Bestimmung der absoluten Unsicherheit von $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ erfolgt durch Multiplikation der oberen bzw. unteren Grenze des Unsicherheitsfaktors mit der Reaktionsrate. Parameter für die Berechnung des Unsicherheitsfaktors beruhen auf Tabelle 2.1 aus Burkholder u. a. (2015).

Durch Extrapolation der Daten lässt sich der entsprechende Unsicherheitsfaktor von $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$

als Funktion der Temperatur berechnen (Burkholder u. a., 2015). Ausgehend von 298 K nimmt die Ungenauigkeit für steigende Temperaturen linear und für fallende näherungsweise exponentiell zu (s. Abb. 5.6). Mit Bezug auf die durchschnittliche Atmosphärentemperatur von $T = 220$ K, die während den Messungen herrschte, beträgt die 1σ Ungenauigkeit der Reaktionsrate ein Faktor von 1.47. Insgesamt ergeben sich somit Unsicherheitsfaktorintervalle von 0.71-1.4 und 0.68-1.47 für $J(\text{BrONO}_2)$ bzw. $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$.

5.3.2 Gemessene und modellierte SCDs der Sonnenaufgangsmessungen von O_3 , NO_2 und BrO

Für die Analyse der Sonnenaufgangsmessungen von O_3 , NO_2 und BrO, werden gemessene und modellierte schräge Säulendichten (SCDs) des jeweiligen Spurengases miteinander verglichen. Dies ermöglicht die vollständige Berücksichtigung der dynamischen Photochemie von BrO (bzw. NO_2), die sich entlang der Sichtlinie aufgrund lokaler Einflüsse ändern kann. Lokale Einflüsse auf die Photochemie resultieren in diesem Zusammenhang grundlegend aus der Ortsabhängigkeit des Sonnenzenitwinkels. Als Folge ändert sich die lokale Photolyserate als Funktion der geographischen Länge sowie Breite und somit die lokale Konzentration von photochemisch aktiven Spurengasen wie BrO. Sofern die Sichtlinien eine große Änderung der geographischen Länge aufweisen (z. B. in Richtung der Sonnenposition verlaufen), ist ein signifikanter Einfluss auf lokale Konzentrationen ab einem Sonnenzenitwinkel am Ballon θ_B von etwa 88° (d.h. bei einem Sonnenstand nahe des Horizonts) zu beobachten (Harder u. a., 2000). Für die gemessenen SCDs ist der Einfluss jedoch sehr klein, da die Messungen zum einen bei kleineren Sonnenzenitwinkeln (von maximal 86.7°) durchgeführt wurden. Zum anderen verliefen die Sichtlinien stets bei einem sonnenrelativen Azimutwinkel ϕ_R von 90° (s. Kapitel 3.1, Abb. 3.2), weshalb sich überwiegend die geographische Breite entlang der Sichtlinien geändert hat.

Für den Vergleich zwischen der Messung und dem Modell werden die (photo)chemischen Konzentrationsfelder (von O_3 , NO_2 und BrO) als Funktion der Uhrzeit und des Sonnenzenitwinkels mit dem 1D-Boxmodell modelliert (s. a. Kapitel 2.1.2, Abb. 2.3). Das 1D-Modell wird dabei standardmäßig mit $\text{Br}_y = 20.4$ ppt und der JPL-2011 Zusammenstellung (Sander u. a., 2011) initialisiert. Die jeweilige modellierte SCD folgt anschließend aus dem Integral der lokalen Konzentrationen entlang der Sichtlinie zur Zeit der gemessenen SCD.

Um eine realitätsnahe Modellierung von BrO Konzentrationen zu gewährleisten, wird mit der Diskussion der Ergebnisse von O_3 und NO_2 begonnen. Insbesondere NO_2 repräsentiert einen wichtigen Indikator, da dieses Spurengas mit dem Bromsystem interagiert. Für alle Spurengase werden nur gemessene SCDs verwendet, deren dSCDs über der Nachweisgrenze liegen. Diese ergibt sich aus dem Quotienten der dSCD und dem entsprechenden Messfehler. Nach Stutz u. a. (1996) wird ein Spurengas erfolgreich detektiert, sofern der genannte Quotient größer oder gleich 2 ist. Ferner werden die jeweiligen Referenzsäulendichten (SCD_0) nicht als einzelne SCDs für den Vergleich verwendet, da sie nur auf Modellinformation beruhen und somit das quantitative Ergebnis der gemessenen SCDs (aufgrund der 1:1 Übereinstimmung) verfälschen.

Die gemessenen SCDs von O_3 sind in Abbildung 5.7 (a) und (b) als Funktion der modellierten SCDs aufgetragen. Dabei wird eine 1:1 Übereinstimmung durch die schwarze diagonale Linie repräsentiert. Da O_x ($= \text{O}_3 + \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}(^3\text{P})$) photochemisch stabil ist, werden zur Bestimmung der modellierten SCDs neben den Modellkonzentrationen aus dem 1D-Boxmodell auch Konzentrationen aus SLIMCAT sowie den Ozonmessungen des Ballonaufstiegs verwendet. Die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und modellierten SCDs ist (innerhalb der Unsicherheiten) für die DOAS Konzentrationen der Ballonaufstiegsmessungen zu beobachten (Bild (a)). Dabei liegen insbesondere die absoluten SCDs des sichtbaren Spektralbereichs (größtenteils) auf der Diagonalen, wodurch die sehr gute Reproduzierbarkeit der Ballonaufstiegsmessungen

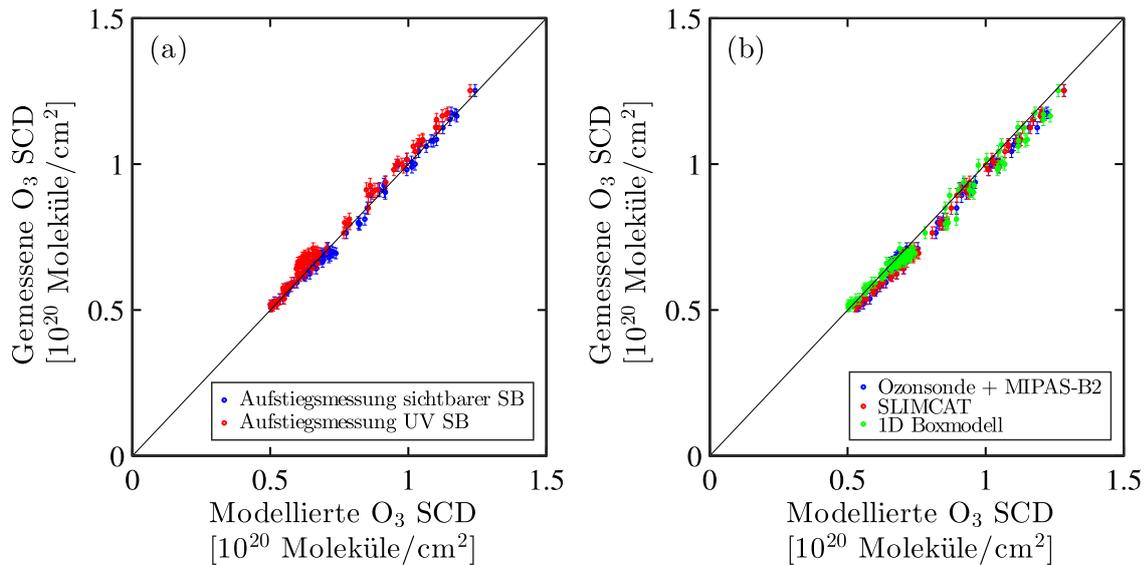


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen gemessenen und modellierten O_3 SCDs. In Bild (a) beruhen die modellierten SCDs auf den während des Ballonaufstiegs gemessenen Vertikalprofilen der DOAS Messungen. Bild (b) zeigt den Vergleich mit modellierten SCDs unter Berücksichtigung der Konzentrationen aus dem 1D-Boxmodell, SLIMCAT sowie aus der Messung der Ozonsonde (≤ 20 km) und MIPAS-B2 (> 20 km) des Ballonaufstiegs.

demonstriert wird (Bild (a)). Basieren die modellierten SCDs auf Konzentrationen aus den Modellen, so lässt sich die identische qualitative Struktur und ebenfalls eine gute Übereinstimmung erkennen (Bild (b)). Die Abweichungen zwischen den gemessenen und modellierten SCDs nehmen dabei (im Vergleich zu den Ergebnissen basierend auf den Ballonaufstiegsmessungen in Bild (a)) etwas zu (auf maximal 3%) und liegen im $1-2\sigma$ Unsicherheitsintervall. Da aufgrund verschiedener Höhenauflösungen leichte Abweichungen bei den Vertikalprofilen der Ballonaufstiegsmessungen beobachtet wurden, sind diese Abweichungen jedoch zu erwarten. Ferner folgt der Anstieg der SCDs entlang der Diagonalen aus den zunehmenden Luftmassenfaktoren als Funktion des Sonnenzenit- und Elevationswinkels. Daher sind die SCDs am größten für den niedrigsten lokalen Sonnenstand (am Ballon von $\theta_B = 86.7^\circ$) sowie die größten Elevationswinkel (zwischen 0.5 und -1°).

Für NO_2 lässt sich innerhalb der Unsicherheiten ebenfalls eine Übereinstimmung zwischen den gemessenen und modellierten SCDs beobachten (s. Abb. 5.8 (a)). Insgesamt sind die SCDs dabei ausgeglichen um die 1:1 Linie verteilt. Somit wird das 1D-Boxmodell mit den richtigen Randbedingungen initialisiert und die NO_y Photochemie realistisch simuliert.

Die gemessenen und modellierten SCDs von BrO sind in Abbildung 5.8 (b) dargestellt. In diesem Fall sind zusätzlich die Unsicherheiten der modellierten SCDs aufgetragen, welche aus den JPL-2015 Unsicherheiten resultieren (s. Abschnitt 5.3). Im Vergleich zu den schrägen Säulendichten der anderen Spurengase, weichen die SCDs für die größten Sonnenzenitwinkel (am Ballon zwischen $80-86.7^\circ$) deutlich von einer ausgeglichenen Verteilung um die 1:1 Linie ab (s. schwarzer Kreis). Die gemessenen schrägen Säulendichten sind dabei größer als die modellierten. Sie steigen von $2.7 \cdot 10^{14}$ auf etwa $3.1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² an, wohingegen die modellierten mit maximal $2.7 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² konstant bleiben. Innerhalb der JPL-Unsicherheiten (x-Ordinate) sind die SCDs zwar kompatibel, jedoch teilweise nicht in Bezug auf die Messfehler (y-Ordinate).

Ursachen für die Abweichungen können nur zu niedrige BrO Konzentrationen als Funktion der Zeit im modellierten Konzentrationsfeld sein, da weitere Einflüsse auf die SCDs nur auf den

Strahlungstransport zurückzuführen sind. Aufgrund der Ergebnisse von O_3 und NO_2 können Ungenauigkeiten im Strahlungstransport jedoch ausgeschlossen werden. Da die Abweichungen zusätzlich im photochemisch dominierten Zeitbereich auftreten, können zu niedrige Konzentrationen im 1D-Boxmodell wiederum aus einer unpassenden Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ und/oder Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ resultieren (Kreycy u. a., 2013). Eine höhere Konzentration in der Messung bedeutet in diesem Zusammenhang eine (zeitlich) schnellere Bildung von BrO aus dem nächtlichen Reservoirgas BrONO_2 , als mit den JPL-Standardparametern zu erwarten ist. Diese Aspekte werden in dem folgenden Abschnitt näher diskutiert.

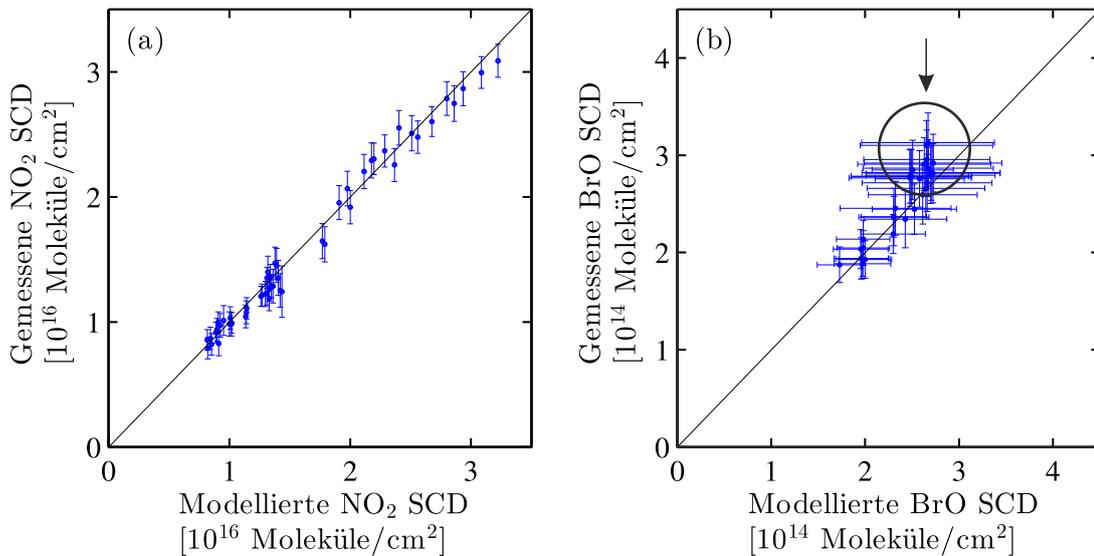


Abbildung 5.8: Bild (a) und (b) zeigt jeweils die gemessenen SCDs als Funktion der modellierten SCDs von NO_2 bzw. BrO . Dabei basieren die modellierten SCDs auf der Initialisierung des 1D-Boxmodells mit der Standardphotochemie (JPL-2011, Sander u. a., 2011). Die schwarze diagonale Linie repräsentiert die 1:1 Übereinstimmung zwischen der Messung und dem Modell. Fehler auf die modellierten SCDs von BrO resultieren aus der JPL-2015 Zusammenstellung (s. Abschnitt 5.3.1). Innerhalb des schwarzen Kreises (in Bild (b)) sind die gemessenen SCDs deutlich größer als die modellierten. Die Abweichungen treten im photochemisch dominierten Zeitabschnitt zwischen 11:00 und 11:45 Uhr (mit Sonnenzenitwinkeln am Ballon zwischen $80\text{--}86,7^\circ$) auf.

5.3.3 Analyse der Photochemie und Bestimmung des $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses

Um die Photochemie des Sonnenaufgangs genauer zu untersuchen, wird mit der Analyse des Einflusses der Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ und der Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ auf die zeitliche Änderung von BrO Konzentrationen begonnen. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wird anschließend das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis ermittelt.

Die Analyse der Photochemie erfolgt im Allgemeinen durch Skalierung der JPL-Vorgaben von $J(\text{BrONO}_2)$ bzw. $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ im 1D-Boxmodell. Um zunächst gezielt zu quantifizieren, welcher der beiden Parameter bei gleichwertiger Skalierung effektiver zur Änderung von BrO beiträgt, werden die modellierten Konzentrationen mit denen der Standardparameter verglichen. Da während des Sonnenaufgangs die gemessenen BrO SCDs größer als die modellierten sind, wird dabei entweder die Photolyserate erhöht oder die Reaktionsrate gesenkt. Durch eine größere Photolyserate

wird BrONO_2 schneller in BrO umgewandelt. Eine kleinere Reaktionsrate führt zu einer langsameren Reaktion von BrO mit NO_2 und daher ebenfalls zu einer höheren BrO Konzentration. Als Skalierungsfaktoren werden in diesem Fall die Grenzen des JPL-Unsicherheitsintervalls von $J(\text{BrONO}_2)$ gewählt, damit Konzentrationsänderungen klar ersichtlich sind. Schließlich wird das 1D-Boxmodell (neben den unskalierten JPL-Vorgaben) mit $J_{\text{mod}} = 1.4 \cdot J_{\text{JPL}}$ und $k_{\text{mod}} = k_{\text{JPL}}$ bzw. $k_{\text{mod}} = 0.71 \cdot k_{\text{JPL}}$ und $J_{\text{mod}} = J_{\text{JPL}}$ initialisiert.

Die resultierenden BrO Konzentrationen und die daraus folgenden relativen Änderungen in Bezug auf die Standardinitialisierung sind in Abbildung 5.9 (a)-(b) bzw. (c)-(d) für zwei verschiedene Höhen (20 und 15 km) als Funktion der koordinierten Universalzeit (UTC) dargestellt. Zusätzlich ist der lokale Sonnenzenitwinkel auf der oberen x-Ordinate aufgetragen. Für die gemessenen SCDs sind diese Höhen von besonderem Interesse, da sie von den Sichtlinien der Messungen durchlaufen werden. Die Einflüsse der gewählten Reaktionsparameter auf die Bildung von BrO sind dabei stark höhenabhängig. Beispielsweise liefert die erhöhte Photolyserate bei 20 km für Uhrzeiten vor 11:00 Uhr UTC und Sonnenzenitwinkeln $> 90^\circ$ den größten Einfluss (mit einem Anstieg der BrO Konzentrationen von knapp 28%, Bild (a) und (c)). Ein etwa halb so großer Anstieg wird hingegen durch die gleichwertige Reaktionsrate um 11:00 Uhr UTC bewirkt. Für spätere Zeiten trägt die Reaktionsrate geringfügig mehr als die Photolyserate zur Änderung der BrO Konzentrationen bei. Bei 15 km nimmt die Effizienz der Photolyse vergleichsweise ab (Bild (b) und (d)), wobei die Reaktionsrate für die größten Sonnenzenitwinkel den dominierenden Einfluss zeigt.

Zur Beschreibung der gemessenen SCDs müssen daher beide Reaktionsparameter explizit berücksichtigt werden. Die Skalierung sollte dabei in die diskutierten Richtungen erfol-

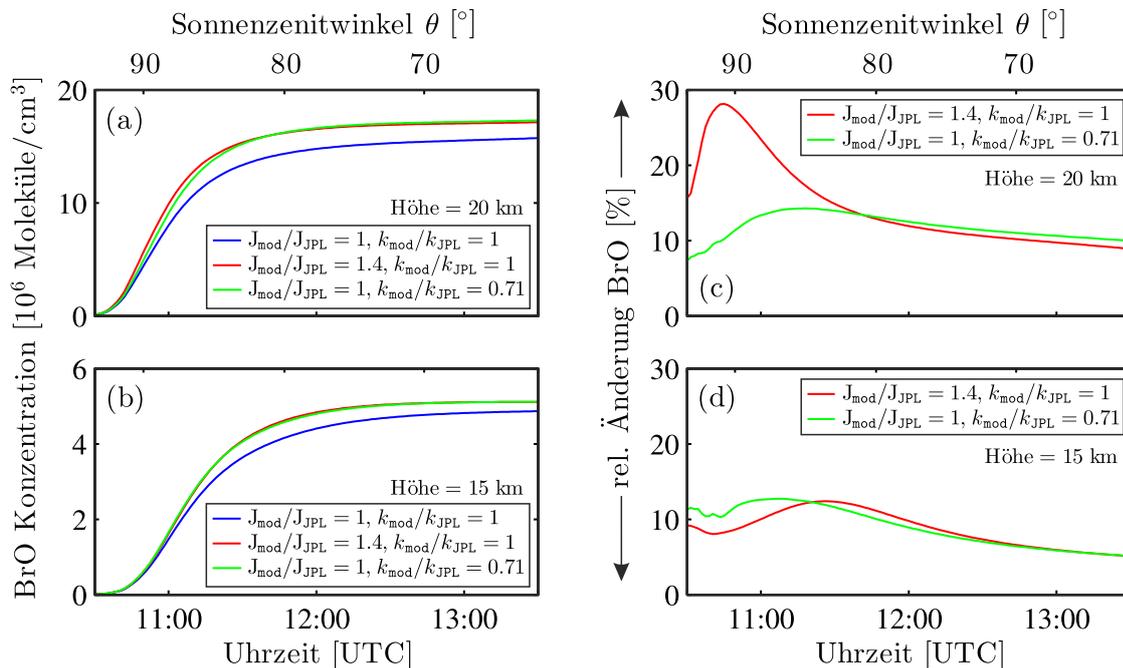


Abbildung 5.9: Bild (a)-(b) zeigt die modellierten BrO Konzentrationen als Funktion der koordinierten Universalzeit (UTC bzw. des lokalen Sonnenzenitwinkels) für verschiedene Höhen und Modellinitialisierungen. Dabei werden die JPL-Vorgaben der Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ bzw. der Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ in dem 1D-Boxmodell skaliert. In Bild (c)-(d) sind die relativen Änderungen der BrO Konzentrationen in Bezug auf die Konzentrationen der JPL-Vorgaben dargestellt. Die jeweiligen Höhen und Skalierungsfaktoren sind den Bildern zu entnehmen.

gen, d. h. die Photolyse erhöht und gleichzeitig die Reaktionsrate gesenkt werden. Um das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis zu ermitteln, werden Sensitivitätsstudien mit verschiedenen Kombinationen der $J(\text{BrONO}_2)$ und $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Skalierung durchgeführt. Für jedes modellierte Konzentrationsfeld werden anschließend (wie in Abschnitt 5.3.2, Abb. 5.8 (b)) die gemessenen SCDs als Funktion der modellierten aufgetragen. Durch Anpassung einer xy-fehlergewichteten Regressionsgeraden, die außerdem durch den Nullpunkt verläuft, wird der Einfluss auf das Ergebnis anhand der Geradensteigung analysiert. Die Parameter der photochemischen Reaktionen werden so lange variiert, bis die Geradensteigung einen Wert von 1 erreicht hat. Innerhalb der Unsicherheiten repräsentiert diese Steigung die ausgeglichene Verteilung der SCDs um die 1:1 Linie und gleichzeitig beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und modellierten SCDs.

Für die Vorgaben der JPL-Zusammenstellung liefert die lineare Regression eine (positive) Geradensteigung von 1.043 ± 0.019 . Eine Steigung von 1 lässt sich schließlich durch Vergrößerung der Photolyserate und Verkleinerung der Reaktionsrate mittels $J_{\text{mod}} = 1.3 \cdot J_{\text{JPL}}$ respektive $k_{\text{mod}} = 0.86 \cdot k_{\text{JPL}}$ erzielen (s. Abb. 5.10). Die daraus resultierende Zunahme der zeitabhängigen Konzentrationen wirken sich signifikant auf die zuvor zu kleinen modellierten SCDs aus. Somit können die anfänglichen Abweichungen zwischen den schrägen Säulendichten eindeutig auf Einflüsse der Photochemie zurückgeführt werden. Insgesamt ergibt sich daraus ein Quotient der Reaktionsparameter von $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{mod}} = 1.5 (+0.8 - 0.4) \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{JPL}}$ ($T = 220 \text{ K}$). Das Verhältnis impliziert eine effizientere Photolyse von BrONO_2 während des Sonnenaufgangs, aber gleichzeitig auch eine verminderte Reaktion von BrO und NO_2 während des Sonnenuntergangs. Es liegt ferner innerhalb der JPL-Unsicherheiten und ist mit Ergebnissen vergangener Ballonflüge (d.h. mit $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{mod}} = 1.7 (+0.4 - 0.2) \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{JPL}}$ von Kreyca u. a. (2013)) kompatibel.

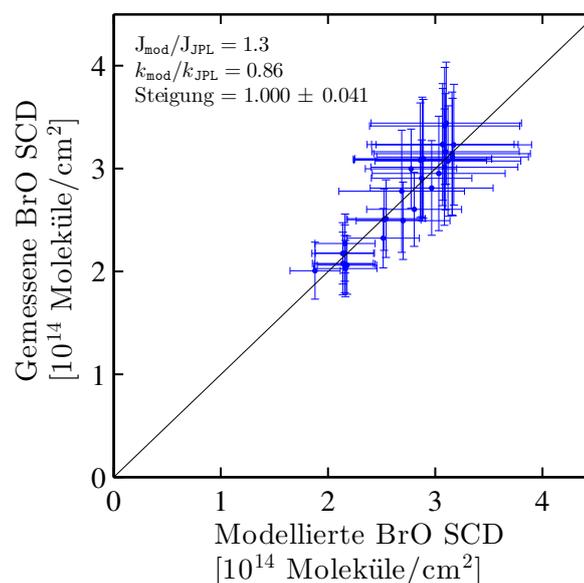


Abbildung 5.10: Vergleich der gemessenen und angepassten modellierten schrägen Säulendichten von BrO zur Bestimmung des $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses. Für die modellierten SCDs wird das 1D-Boxmodell dabei mit skalierten JPL-Vorgaben von $J(\text{BrONO}_2)$ bzw. $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ (s. Bild) initialisiert. Die die Steigung (mit Wert 1) der angepassten linearen Regression zeigt die bestmögliche Übereinstimmung innerhalb der Fehler zwischen der Messung und dem Modell. Der Quotient der Skalierungsfaktoren liefert das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis.

Abschließend wird kurz auf die Auswirkungen des beobachteten $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses auf den globalen stratosphärischen Ozonverlust und das bestimmte Br_y eingegangen. Da BrONO_2 (während des Sonnenuntergangs) langsamer gebildet und (während des Sonnenaufgangs) schneller durch Photolyse in BrO umwandelt wird, stehen theoretisch mehr BrO Moleküle für katalytische Ozonabbauprozesse zur Verfügung. Eine geeignete Simulation zur Quantifizierung des Ozonabbaus wird beispielsweise in Kreycy u. a. (2013) für $J_{\text{mod}} = 1.27 \cdot J_{\text{JPL}}$ und $k_{\text{mod}} = 0.75 \cdot k_{\text{JPL}}$ (d. h. $1.7 \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{JPL}}$) präsentiert. Die simulierte und systematische Abnahme von globalem Ozon durch erhöhte BrO Konzentrationen ist dabei jedoch gering und beträgt maximal 0.8%. Somit würde das ermittelte absolute $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis (von $1.5 \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2} |_{\text{JPL}}$) zu einem potentiell noch niedrigerem Abbau von stratosphärischem Ozon führen.

In Bezug auf das anorganische stratosphärische Brom führen die erhöhten BrO Konzentrationen zu einer Abnahme von Br_y um 0.6 ppt. Dies folgt aus Gleichung 5.1, in der das modellierte Br_y/BrO Verhältnis (für die verendeten Höhenregion zwischen 27-31 km) um durchschnittlich 2.8% reduziert wird (s. Abb. 5.11, blaue Linie). Erfolgt die Bestimmung von Br_y jedoch aus Messungen während des Sonnenunter- und/oder Sonnenaufgangs (mit Sonnenzenitwinkeln zwischen $80\text{-}90^\circ$) und Lichtwegen durch Atmosphärenschichten unterhalb von 35 km, wird eine größere Abnahme (des Br_y/BrO Verhältnisses) erwartet (s. Abb. 5.11). Grund hierfür ist der als Funktion des Sonnenzenitwinkels zunehmende sowie mit der Höhe abnehmende Einfluss von BrONO_2 (s. a. Abb. 2.3 in Kapitel 2.1.2) und somit des ermittelten $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses auf das Bromsystem. Für Höhen über 35 km hat eine Änderung des $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses (fast) keine Auswirkung auf die Zusammensetzung des Bromsystems, weil Br_y überwiegend in Form von BrO und Br vorliegt.

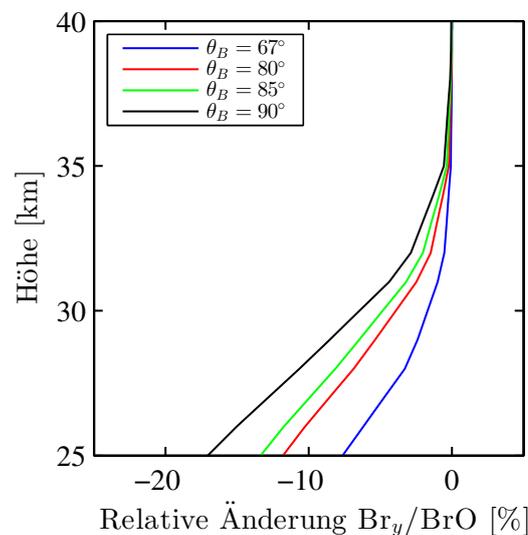


Abbildung 5.11: Relative Änderung des modellierten Br_y/BrO Verhältnisses als Funktion der Höhe für die Erhöhung des $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses von 1 auf den ermittelten Wert von 1.5 (für photochemische Parameter s. Abb. 5.10). Dabei wird die Änderung für verschiedene Sonnenzenitwinkel am Ballon θ_B (s. Legende) dargestellt. $\theta_B = 67^\circ$ entspricht im Mittel dem Sonnenzenitwinkel der Ballonaufstiegsmessungen (für Höhen zwischen 27-31 km, s. a. Abschnitt 5.2), aus denen das Br_y abgeleitet wurde.

Kapitel 6

Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sind ballongestützte Himmelsstreulichtmessungen unter Verwendung der DOAS Methode (Platt u. a., 1979) erfolgreich auf spektrale Signaturen von O_3 , NO_2 and BrO untersucht worden. Hierzu dienten Messungen an Bord eines Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014 nahe der Stadt Timmins (49°N , Ontario, Kanada). Ein Spektrometersystem bestehend aus einem UV und sichtbaren Spektralbereich nahm dabei Absorptionsspektren des Himmelsstreulichts während des Ballonaufstiegs und während des Sonnenaufgangs mit der sogenannten Limb-Beobachtungsgeometrie (d. h. mit Teleskopausrichtungen relativ zum Horizont) auf. Präzise Strahlungstransportrekonstruktionen mittels des Strahlungstransportmodells McArtim (Deutschmann u. a., 2011) lieferten in Kombination mit der Tikhonov-Phillips-Regularisierung (Phillips, 1962; Tikhonov, 1963) Vertikalprofile der Aufstiegsmessungen für die genannten Spurengase. Sie stehen überwiegend innerhalb der Messungenauigkeiten beispielsweise mit Ergebnissen aus photochemischen Transportmodellen wie einem eindimensionalen Boxmodell (Sinnhuber u. a., 2005) und dem dreidimensionalen SLIMCAT Model (Chipperfield, 1999; Chipperfield, 2007) im Einklang. Neben diesen Beobachtungen ermöglichte die gute Übereinstimmung der Vertikalprofile des UV und sichtbaren Spektralbereichs von O_3 respektive NO_2 eine vertrauenswürdige Interpretation von BrO Ergebnissen und somit die Bestimmung des anorganischen stratosphärischen Broms (Br_y). Für die Analyse der Photochemie des Bromsystems dienten die Sonnenaufgangsmessungen von BrO , welche mit Studien des eindimensionalen Boxmodells verglichen wurden. Dabei sind markante Abweichungen zwischen den Messungen und Modellstudien für Sonnenzenitwinkel am Ballon zwischen 80 - 87° beobachtet worden. Diese Diskrepanzen konnten auf Einflüsse der Photochemie durch die photochemischen Parameter (wie die Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ und Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$) zurückgeführt werden. Insgesamt ergeben sich somit die folgenden Ergebnisse für die wissenschaftlichen Fragestellungen, d. h. für das anorganische stratosphärische Brom (Br_y) und das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis.

Das anorganische stratosphärische Brom folgt aus dem gemessenen Vertikalprofil von BrO . Es beträgt 21.4 ± 4.8 ppt für 5.3 ± 1 Jahre alte Luftmassen, die im Mai 2009 (bzw. 2008-2010) in die Stratosphäre eingetreten sind (s. Abb. 6.1 grüner Diamant). Innerhalb der Messungenauigkeiten ist das Ergebnis mit Beobachtungen boden- (Sinnhuber u. a., 2002; Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008; Carpenter u. a., 2014) und ballongestützter DOAS Messungen (Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b; Dorf u. a., 2008), flugzeuggestützter DOAS Messungen über dem Ostpazifik (Werner u. a., 2017) sowie weiteren ballongestützten Studien von MIPAS-B2 (Wetzel u. a., 2017) kompatibel, welche aus Luftmassen mit stratosphärischen Eintrittszeitpunkten zwischen 1994 und 2013 abgeleitet werden können (s. Abb. 6.1). Hinsichtlich der beobachteten maximalen Mischungsverhältnisse (zwischen 1998 und 2000), die aus den boden- und ballongestützten DOAS Messungen (s. orange-weiße Dreiecke bzw. schwarze und schwarz-weiße Vierecke in Abb. 6.1) resultieren, ist das gemessene Br_y etwa 1.6 ppt ($\sim 8\%$) bzw. 0.1 ppt ($\sim 0.5\%$) kleiner. Gegenüber den flugzeuggestützten Br_y -Studien über dem Ostpazifik mit jüngsten stratosphärischen Eintrittszeitpunkten der Luftmassen (Anfang 2013, s. violett-weiße Vierecke in Abb. 6.1) weist

es ein etwa 0.9 ppt (4%) geringeres und ein 0.4-1.1 ppt ($\sim 2-5\%$) größeres Mischungsverhältnis auf. Mit Hinblick auf die Unsicherheit des Alters der Luftmassen (von ± 1 Jahr) lässt sich das gemessene anorganische stratosphärische Brom insbesondere mit Ergebnissen der bodengestützten DOAS Messungen (Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008; Carpenter u. a., 2014) und einer ballongestützten Studie von MIPAS-B2 (Wetzel u. a., 2017) vergleichen, die auf Luftmassen mit ähnlichen stratosphärischen Eintrittszeitpunkten (zwischen 2008 und 2010) zurückzuführen sind. Im direkten Vergleich mit den bodengestützten Ergebnissen (s. orange Dreiecke in Abb. 6.1) ist das gemessene Br_y etwa 0.2-0.5 ppt ($\sim 1-2\%$) größer. In Bezug auf das MIPAS-B2 Ergebnis (das ebenfalls aus Messungen des Timmins Ballonfluges resultiert, s. blau-weißer Diamant in Abb. 6.1), weist es dagegen ein 2.2 ppt ($\sim 10\%$) geringeres Mischungsverhältnis auf. Neben diesen Vergleichen lässt sich das gemessene anorganische stratosphärische Brom außerdem innerhalb des erwarteten Br_y -Intervalls von 18.5-22.5 ppt (s. dünne blaue Linien in Abb. 6.1) einordnen, das aus der Summation der organischen bromhaltigen Quellgase (von CH_3Br und Halonen plus einem Beitrag von $Br_y^{VSLs} = 5$ (3-7) ppt der sehr kurzlebigen bromhaltigen Substanzen (VSLs) sowie deren anorganischen Produktgase) folgt (WMO, 2019).

Für das Jahr 2016 werden im Durchschnitt aus dem Bromtrend und aktuellsten Studien der organischen bromhaltigen Quellgase (unter Berücksichtigung von $Br_y^{VSLs} = 5$ ppt) Mischungsverhältnisse von Br_y auf 19-20 ppt bzw. 19.6 ppt geschätzt (s. Abb. 6.1 und WMO (2019)). Um diese Prognosen anhand von stratosphärischen Beobachtungen zukünftiger Ballonflüge quantifizieren zu können, muss für ballongestützte Messungen das mittlere Alter der stratosphärischen Luftmassen beachtet werden. Ausgehend von einem typischen mittleren Luftalter von 4.3-6.3 Jahren sollten geeignete Ballonflüge dazu zwischen 2020-2022 stattfinden.

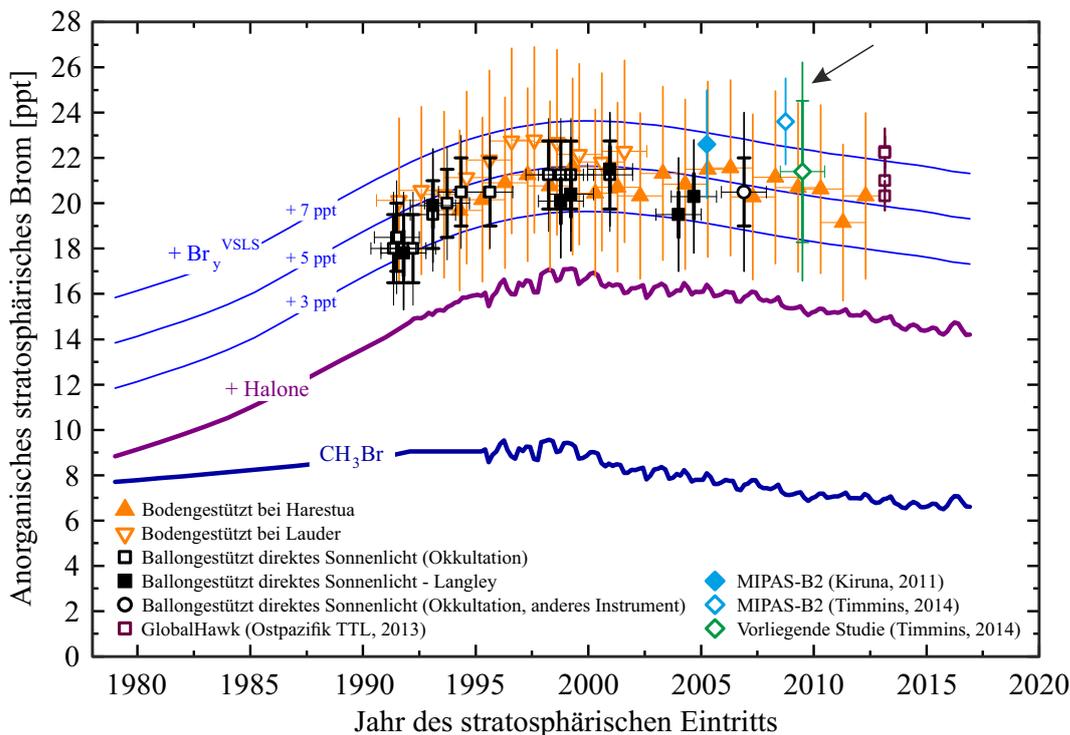


Abbildung 6.1: Aktualisierter Bromtrend von Dorf u. a. (2006b) und WMO (2019). Das anorganische stratosphärische Brom (Br_y) ist dabei in Abhängigkeit des Jahres aufgetragen, in dem die untersuchten Luftmassen in die Stratosphäre eingetreten sind. Das ermittelte Br_y der DOAS Messung ist als grüner Diamant dargestellt. Für weitere grundlegende Erläuterungen s. Abbildung 2.6 und 5.5 (in Kapitel 2.1 bzw. 5.2).

Das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis ergibt sich aus den Sonnenaufgangsmessungen von BrO bei einer mittleren stratosphärischen Temperatur von $T = 220 \text{ K}$ zu $1.5 (+0.8 - 0.4) \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}|_{\text{JPL}}$. Im Vergleich zu den Vorgaben der Jet Propulsion Laboratory (JPL) Zusammenstellung (Sander u. a., 2011; Burkholder u. a., 2015) ist es deutlich größer, liegt jedoch innerhalb der JPL-Ungenauigkeiten. Das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis setzt sich dabei aus einer erhöhten Photolyserate $J(\text{BrONO}_2)$ und verringerten Reaktionsrate $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ zusammen. Als Folge wird BrO einerseits während des Sonnenuntergangs vergleichsweise langsamer in das nächtliche Bromnitrat (BrONO_2) umgewandelt. Andererseits wird es beim Sonnenaufgang schneller aus BrONO_2 gebildet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit denen einer vergangenen Arbeit von Kreycy u. a. (2013) ($J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}|_{\text{mod}} = 1.7 (+0.4 - 0.2) \times J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}|_{\text{JPL}}$). Zur weiteren Quantifizierung dieser Ergebnisse sollte die Untersuchung der Photochemie des Bromsystems daher in Zukunft gezielt fortgesetzt werden.

Das erhöhte $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis hat ferner die folgenden Auswirkungen auf den Ozonabbau und das bestimmte anorganische stratosphärische Brom: Aufgrund der gestiegenen BrO Konzentrationen, stehen mehr BrO Moleküle für katalytische Ozonabbauprozesse zur Verfügung. Dies trägt jedoch nur zu einem zusätzlichen globalen Ozonverlust von unter 0.8% bei (Kreycy u. a., 2013). In Bezug auf die Berechnung von Br_y mittels der anorganischen Methode würde die Konzentrationszunahme zu einer Verringerung um etwa 0.6 ppt (3%) führen. Da die Einflüsse der Photochemie auf die Änderung von BrO zeitabhängig sind, könnte ein vergrößertes $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis jedoch bei der Interpretation von Himmelsstreulichtmessungen während des Sonnenunter- oder Sonnenaufgangs (bei Sonnenzenitwinkeln zwischen $80\text{-}90^\circ$) zu einer weiteren Verringerung von Br_y führen.

Ausblick

Um Einflüsse von bromhaltigen Quellgasen auf katalytische Ozonabbauprozesse weiterhin quantifizieren zu können, ist die Weiterführung des Bromtrends (s. Abb. 6.1) und eine verbesserte Analyse der Photochemie des Bromsystems nötig. Insbesondere für stratosphärische Ballonmessungen von BrO sollte dabei der Fokus auf einer verbesserten Messgenauigkeit liegen, damit das Br_y und das $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis präziser bestimmt werden kann. Zur erfolgreichen Realisierung dieser Ziele können beispielsweise die folgenden instrumentellen und methodischen Maßnahmen beitragen:

- Die optische Kalibrierung des Mini-DOAS Instruments sollte mittels eines sensiblen Faser-einkopplungssystems optimiert werden. Im Vergleich zu Messungen des Ballonfluges könnte dies die Aufnahme einer höheren Anzahl von Spektren pro Zeit ermöglichen und somit zu einer Reduktion des Signal-Rausch Verhältnisses führen. Als Folge können die Unsicherheiten der gemessenen differentiellen schrägen Säulendichten ebenfalls gesenkt werden. Insbesondere für Himmelsstreulichtmessungen während des Sonnenunter- und Sonnenaufgangs erlaubt eine geringere Aufnahmezeit pro Spektrum schließlich mehr Messsequenzen und daher eine zeitlich hochaufgelöstere Analyse der Photochemie des Bromsystems.
- Die Teleskope des Mini-DOAS Instruments müssen zur Beobachtung von direktem Sonnenlicht überarbeitet werden, da Direktlichtmessungen des Ballonfluges einen Anteil von Himmelsstreulicht enthalten und deshalb nicht analysiert werden konnten. Ursache hierfür sind die Quarzdome, die als optische Lichteinkopplungselemente verwendet wurden (s. Kapitel 3.2). In Zukunft müssen diese Quarzdome daher entfernt oder deren Sichtfelder stark eingeschränkt werden. Um ferner die Aufnahme von direktem Sonnenlicht zu garantieren,

könnte alternativ ein Sonnenfolger (nach z. B. Harder u. a., 2000; Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b) konstruiert werden, womit das direkte Sonnenlicht in die Teleskope eingekoppelt wird.

Die zusätzliche Verfügbarkeit von Messungen des direkten Sonnenlichts würde neben einer geringeren Messunsicherheit von BrO (Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b) insbesondere für Br_y zu mindestens drei weiteren Messergebnissen führen. Ein Ergebnis kann dabei aus dem BrO Vertikalprofil des Ballonaufstiegs mit der anorganischen Methode folgen. Ein weiteres könnte jeweils aus BrO Messungen des Sonnenunter- bzw. Sonnenaufgangs mittels der Langley Methode abgeleitet werden (Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2008). Für die Untersuchung der Photochemie haben Messungen von direktem Sonnenlicht jedoch einen Nachteil, denn sie geben die Beobachtungsgeometrie und den Sonnenstand (d. h. die Photolyserate) vor (Dorf, 2005; Dorf u. a., 2006a).

- Die Zusammenstellung und Kompatibilität der Instrumente an Bord der Ballongondel muss beachtet werden, um BrO, NO_2 und $BrONO_2$ simultan messen zu können. Dies ermöglicht eine gezieltere Analyse und Validierung der Photochemie des Bromsystems und schließlich die Bestimmung des $J(BrONO_2)/k_{BrO+NO_2}$ Verhältnisses aus den beiden grundlegenden Spurengasen BrO und $BrONO_2$. Bei diesem Ballonflug wurde diese Idee zwar berücksichtigt, Messungen zu gleichen Zeiten konnten jedoch aufgrund des Ballonflugprofils und diverser instrumenteller Probleme nicht realisiert werden. Für zukünftige Flüge sollte dies daher ein elementares Ziel sein (s. HEMERA 2020 (Mantovani, 2019; Raizonville u. a., 2019)).
- Präzisere Labormessungen der Reaktionsrate k_{BrO+NO_2} bei einer Temperatur von 220 K und des Absorptionswirkungsquerschnitts von Bromnitrat im UV-A Spektralbereich (aus dem die Photolyserate $J(BrONO_2)$ folgt) würden zu genaueren Modellstudien der Photochemie des Bromsystems führen. Dies erlaubt eine verbesserte Beurteilung der Messergebnisse beim Sonnenunter- bzw. Sonnenaufgang und somit eine kleinere Unsicherheit des daraus resultierenden $J(BrONO_2)/k_{BrO+NO_2}$ Verhältnisses.

Die erfolgreiche Weiterführung des Bromtrends mit präziseren Mischungsverhältnissen von Br_y ermöglicht ferner die Analyse von Br_y -Ergebnissen, die aus flugzeuggestützten BrO Messungen in der tropischen Tropopausenregion (TTL engl. tropical tropopause layer) über dem Ostpazifik für Luftmassen mit stratosphärischen Eintrittszeitpunkten Anfang 2013 abgeleitet wurden (Werner u. a., 2017) (s. violett-weiße Vierecke in Abb. 6.1). Diese Ergebnisse weisen 2 (1-3) ppt größere Mischungsverhältnisse auf, als im Mittel aus dem Bromtrend der stratosphärischen Messungen (z. B. Dorf u. a., 2006a; Dorf u. a., 2006b; Hendrick u. a., 2007; Hendrick u. a., 2008) und der Summation der bromhaltigen Quellgase (CH_3Br , Halone) unter Annahme von typischerweise $Br_y^{VLS} = 5$ ppt (WMO, 2019) folgen. Da der Grund für die beobachteten Unterschiede zwischen Messergebnissen in der TTL und der Stratosphäre derzeit unbekannt ist, werden zukünftige stratosphärische Ballonstudien von Br_y und BrO zeigen, ob Messungenauigkeiten und/oder eine der folgenden Ursachen dafür verantwortlich sind:

- (a) Eine Zunahme von Br_y aufgrund eines Anstieges der Mischungsverhältnisse von sehr kurzlebigen bromhaltigen Substanzen (VLS) in der TTL, oberen Tropo- (UT engl. upper troposphere) und unteren Stratosphäre (LS engl. lower stratosphere) nach 2012 (z. B. Navarro u. a., 2015; Andrews u. a., 2016; Pan u. a., 2017; Koenig u. a., 2017; Werner u. a., 2017).
- (b) Ein nicht berücksichtigter Abbauprozess von anorganischen Bromverbindungen in der TTL, UT bzw. LS beispielsweise durch heterogene Reaktionen (z. B. Aschmann u. a., 2013; Sander, 2015; WMO, 2019).

Sollte der zukünftige Bromtrend von dem negativen Trend der bromhaltigen Quellgase CH_3Br und Halone (s. a. Abb. 6.1) abweichen, deutet dies auf (a) hin. Folgt er stattdessen dem Trend von CH_3Br und dem der Halone, wird (b) favorisiert. In diesem Fall muss insbesondere der Transport von anorganischen Bromverbindungen in die Stratosphäre gezielt auf mögliche Senken untersucht werden.

Anhang

A Ergänzende Abbildungen

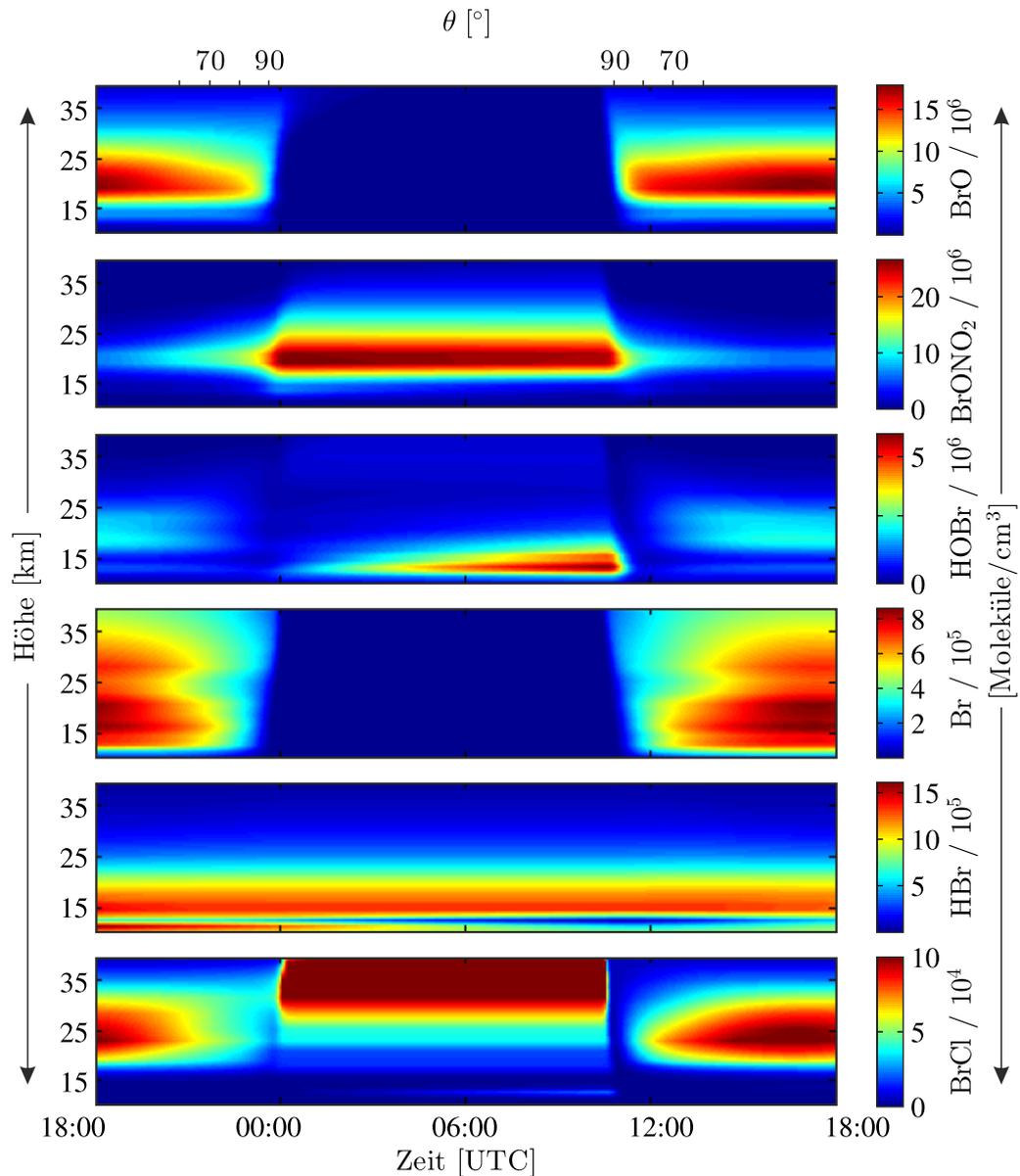


Abbildung A.2: Simulierter Tagesgang von Konzentrationen der Verbindungen des Br_γ-Systems als Funktion der Höhe, Universalzeit und dem Sonnenzenitwinkel θ . Die Simulation beruht auf dem eindimensionalen photochemischen Boxmodell (Sinnhuber u. a., 2005) und umfasst die Zeitspanne des Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014.

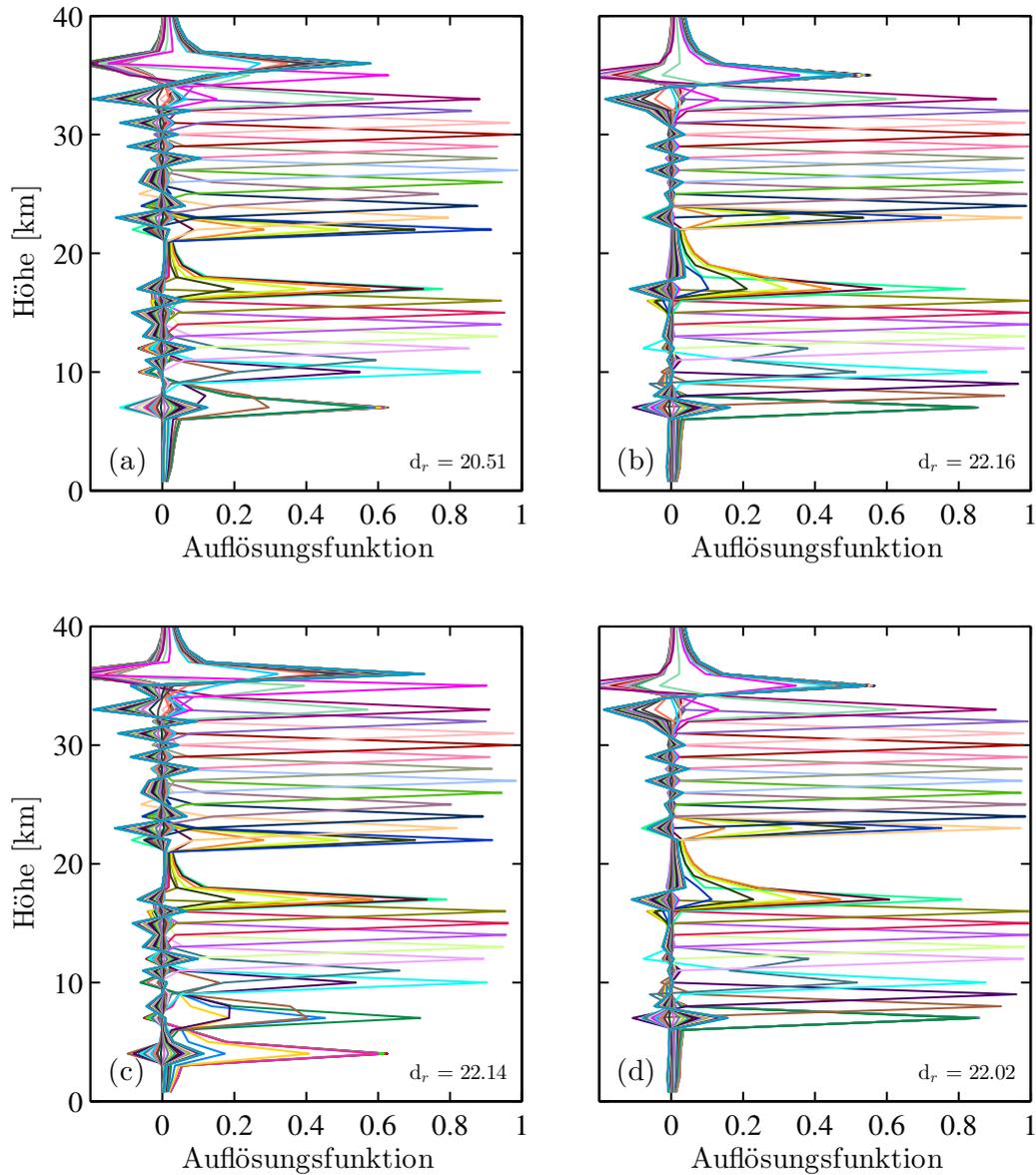


Abbildung A.3: Auflösungsfunktionen als Funktion der Höhe der bestimmten Vertikalprofile (aus Kapitel 5) von (a) BrO, (b) O_3 des sichtbaren Spektralbereichs sowie von NO_2 des (c) UV und (d) sichtbaren Spektralbereichs. Die Auflösungsfunktionen von O_3 des UV Spektralbereichs sind in Kapitel 4.4 Abb. 4.7 zu finden. Die Größe d_r beschreibt die Anzahl der Freiheitsgrade.

B Ergänzungen zum Mini-DOAS Instrument

Quecksilber-Cadmium Emissionslinien

Tabelle B.1: Überblick der Quecksilber und Cadmium Emissionslinien, die zur Pixel-Wellenlängen Kalibrierung der Spektrometer verwendet werden. Die Literaturwellenlängen sind dabei in Luft und im Vakuum angegeben (Spalte 1 bzw. 2). Zusätzlich werden die jeweiligen Energieniveaus n der Energieübergänge ($(n+1) \rightarrow (n)$) mit zugehöriger Elektronenkonfiguration und spektroskopischer Notation ($^{2S+1}L_J$) gezeigt (Spalte 3 bzw. 4). In der fünften Spalte werden die beobachteten Wellenlängen λ_{Beo} der Übergänge aufgelistet. Dabei beschreibt der hochgestellte Index a , Wellenlängen von Emissionslinien, die aufgrund der limitierten Spektrometerauflösung nicht einzeln beobachtet werden können. Daher folgen die verwendeten Wellenlängen entweder aus der gemittelten Wellenlänge der betrachteten Linien oder es wird diejenige mit maximalem Signal verwendet (z. B. bei 434.88 nm). In der letzten Spalte werden die gemessenen Linienbreiten (FWHM, engl. full width at half maximum) gezeigt. Literaturwerte beruhen auf Linstrom u. a. (2018).

Element	λ_{Luft} [nm]	λ_{Vakuum} [nm]	Energieniveau ($n+1$)		(Ziel-)Energieniveau (n)		λ_{Beo} [nm]	FWHM [nm]
			e ⁻ Konfiguration	$^{2S+1}L_J$	e ⁻ Konfiguration	$^{2S+1}L_J$		
Cd	326.1055	326.2007	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₁	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	¹ S ₀	326.20	0.63
Hg	334.1484	334.2460	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 8s	³ S ₁	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	³ P ₂	334.25	0.66
Cd	340.3652	340.4646	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5d	³ D ₁	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₀	340.47	0.67
Cd	346.6199	346.7211	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5d	³ D ₂	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₁	346.79 ^a	0.68
Cd	346.7655	346.8668	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5d	³ D ₁	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₁		
Cd	361.0508	361.1562	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5d	³ D ₃	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₂	361.28 ^a	0.66
Cd	361.2873	361.3928	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5d	³ D ₂	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₂		
Hg	365.0158	365.1224	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6d	³ D ₃	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	³ P ₂	365.12	0.71
Hg	365.4842	365.5909	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6d	³ D ₂	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	³ P ₂	365.59	
Hg	366.2887	366.3957	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6d	³ D ₁	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	³ P ₂	366.42 ^a	0.69
Hg	366.3284	366.4354	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6d	¹ D ₂	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	³ P ₂		
Hg	434.3634	434.4902	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 7d	¹ D ₁	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	¹ P ₁	434.88 ^a	-
Hg	434.7495	434.8764	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 7d	¹ D ₂	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	¹ P ₁		
Hg	435.8334	435.9515	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 7s	³ S ₁	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	³ P ₁	435.95	0.50
Cd	467.8149	467.9515	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 6s	³ S ₁	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₀	467.95	0.52
Cd	479.9912	480.1314	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 6s	³ S ₁	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₁	480.13	0.51
Hg	491.6068	491.7503	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 8s	¹ S ₀	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s 6p	¹ P ₁	491.75	0.50
Cd	508.5822	508.7307	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 6s	³ S ₁	[Kr] 4d ¹⁰ 5s 5p	³ P ₂	508.73	0.48

Eigenschaften des Mini-DOAS Instruments

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften des Mini-DOAS Instruments in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle B.2: Zusammenfassung der grundlegenden Eigenschaften des Mini-DOAS Instruments. Dabei werden die jeweiligen Eigenschaften der Spektrometer- und Teleskopeinheit getrennt angegeben.

Eigenschaften Spektrometereinheit	
Größe	30 cm × 25.5 cm × 15 cm
Gewicht	11 kg ohne und 19 kg mit Eiswasser
Eigenschaften Teleskopeinheit	
Größe	15 × 15 × 6 cm
Gewicht	2 kg
Eigenschaften bezogen auf das gesamte Insgesamt	
Energieverbrauch	36 W
Datenrate: Telemetrie	64 kB/s
Datenrate: Telekommando	32 kB/s

Tabelle B.3: Zusammenfassung der Teleskopeigenschaften des Mini-DOAS Instruments. Dabei wird zwischen dem Messkanal des UV und sichtbaren Spektralbereichs unterschieden.

	UV Spektralbereich	Sichtbarer Spektralbereich
Linse	$f = 36$ mm, $\varnothing = 12$ mm, Quarzglas	$f = 36$ mm, $\varnothing = 12$ mm, BK7
Prisma	Umlenkprisma 12×12 mm, Quarzglas	Umlenkprisma 12×12 mm, BK5
Filter	Hoya U-340	-
Diffuser	Dicke 1.6 mm, $\varnothing = 15$ mm, Quarzglas	Dicke 1.6 mm, $\varnothing = 15$ mm, BK7
Sichtfeld gemessen	vertikal 0.30°	vertikal 0.22°
Sichtfeld theoretisch	horizontal 2.07° , vertikal 0.32°	horizontal 2.08° , vertikal 0.24°
Glasfaserbündel	linear, 6×200 μm (bzw. 220 μm mit Mantel), Quarzglas	linear, 8×150 μm (bzw. 165 nm (bzw. 165 nm μm Mantel), Quarzglas
Motor/Kontroller	Faulhaber 1226 E 012 B K1855/Faulhaber MCBL3002S RS	

Tabelle B.4: Zusammenfassung der Spektrometereigenschaften des Mini-DOAS Instruments. Dabei wird zwischen dem Messkanal des UV und sichtbaren Spektralbereichs unterschieden.

	UV Spektralbereich	Sichtbarer Spektralbereich
Modell	QE65000	QEPro
Wellenlängenbereich	321-396 nm	414-517 nm
Beugungsgitter	holographisches Gitter (H7) mit 2400 Rillen pro mm	holographisches Gitter (H10) mit 1800 Rillen pro mm
Dispersion	0.072 nm/Pixel	0.1 nm/Pixel
Eingangsschlitz	200 μm (~ 8.4 Pixel)	100 μm (~ 5 Pixel)
Spektrale Auflösung	~ 0.65 nm	0.5 nm

Berechnung des Photonengeräusches und Signal-Rausch Verhältnisses

Im Folgenden wird die Herleitung für die theoretische Berechnung des Photonengeräusches und Signal-Rausch Verhältnisses eines Quotientenspektrums (Gleichung 3.6 bzw. 3.7 aus Kapitel 3.3) näher diskutiert. Ausgehend von zwei Spektren $I_0(N_s)$ und $I(N_s)$ mit N_s Einzelspektren und gleicher Detektorsättigung lässt sich das gesamte Rauschen pro Detektorpixel aus dem Quotienten beider Spektren bestimmen (Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008; General, 2014). Gemäß der DOAS Methode wird in diesem Fall zusätzlich der Logarithmus des Quotienten betrachtet (Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008; General, 2014):

$$\sigma_{I_0/I}(N_s) = \ln \left[\frac{I_0(N_s)}{I(N_s)} \right]. \quad (1)$$

Der Quotient erlaubt dabei das (fast vollständige) Eliminieren von gleichen systematischen Strukturen (für identische Pixel bzw. Wellenlängen), sodass eine statistische Verteilung um 1 verbleibt (Platt u. a., 2008). Das Photonengeräusch $\sigma_{p,I_0/I}(N_s)$ des Quotienten (dieser *beiden* Spektren) folgt durch Fehlerfortpflanzung aus Gleichung 1. Unter Berücksichtigung von gleichen Signalen (mit N_e generierten Photoelektronen für N_s Einzelspektren) und $\sigma_p(N_s) = \sqrt{N_e(N_s)}$ ergibt sich für die Standardabweichung (Weidner u. a., 2005; Platt u. a., 2008):

$$\sigma_{p,I_0/I}(N_s) = \sqrt{\left(\frac{\partial \sigma_{I_0/I}(N_s)}{\partial I_0(N_s)} \cdot \sigma_{p,I_0}(N_s) \right)^2 + \left(\frac{\partial \sigma_{I_0/I}(N_s)}{\partial I(N_s)} \cdot \sigma_{p,I}(N_s) \right)^2} \quad (2)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{I_0(N_s)} \cdot \sigma_{p,I_0}(N_s) \right)^2 + \left(\frac{1}{I(N_s)} \cdot \sigma_{p,I}(N_s) \right)^2} \quad (3)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\sqrt{N_e(N_s)}}{N_e(N_s)} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{N_e(N_s)}}{N_e(N_s)} \right)^2} \quad (4)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{N_e(N_s)}}. \quad (5)$$

Aus der Relation für das Signal-Rausch Verhältnis (SNR) (Gleichung 3.4 aus Kapitel 3.3) und der Bedingung, dass das Photonengeräusch viel größer als das Dunkelstrom- und Ausleseräuschen ist ($\sigma_p \gg \sigma_D, \sigma_R$), folgt:

$$\text{SNR}(N_s) = \frac{N_e(N_s)}{\sigma_p(N_s)} = \sqrt{N_e(N_s)}. \quad (6)$$

Wird in Gleichung 6 $\sigma_p(N_s)$ durch $\sigma_{p,I_0/I}(N_s)$ (aus Gleichung 5) ersetzt, lässt sich das SNR für das Quotientenspektrum (von Gleichung 1) schließlich ausdrücken durch:

$$\text{SNR}(N_s) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma_{p,I_0/I}(N_s)}. \quad (7)$$

Um alle Detektorpixel zu berücksichtigen, wird für die Berechnung von $\sigma_{p,I_0/I}(N_s)$ und $\text{SNR}(N_s)$ (in Kapitel 3.3) der Mittelwert der ADUs (ADU_g) eines Spektralbereichs betrachtet (Weidner u. a., 2005; Großmann, 2014; General, 2014; Schmitt, 2016). Die verwendeten Parameter der Spektrometerdetektoren sind in Tabelle B.5 zusammengefasst.

Tabelle B.5: Zusammenfassung der technischen Daten der Spektrometerdetektoren, die für die Berechnung des theoretischen Photonenrauschens und Signal-Rausch Verhältnisses (in Kapitel 3.3) des betrachteten Spektralbereichs (SB) verwendet werden. Ausgenommen von ADU_g , beruhen die Daten auf Ocean Optics, 2013; Ocean Optics, 2016.

	UV Spektralbereich (QE65000)	Sichtbarer Spektralbereich (QEPro)
Detektor	S7031-1006	S7031-1006(S)
Quanteneffizienz [%]	48	60-84
Gain G [Elektronen/Count]	22.9	7.5
A/D-Konverter	16	~ 17.6
Auflösung [bit]		
Full-Well-Kapazität (engl. full well capacity) [Elektronen/Pixel]	$1.5 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$
Anzahl maximaler ADUs ADU_m [Counts]	65536	$2 \cdot 10^5$
Mittlere Anzahl ADUs ADU_g zur Berechnung der Photoelektronen [Counts]	$\sim 0.21 \cdot ADU_m$ (gesamter SB) $\sim 0.32 \cdot ADU_m$ (346-360 nm)	$\sim 0.48 \cdot ADU_m$ (gesamter SB) $\sim 0.42 \cdot ADU_m$ (432.5-449.9 nm)

C Ergänzungen zur Strahlungstransportmodellierung

In diesem Anhang werden die verwendeten Parameter und Annahmen zur Initialisierung der Strahlungstransportsoftware McArtim aufgeführt. Dazu zählt das gemessene Temperatur- und Druckprofil des Ballonfluges sowie weitere spezifische Eingabeparameter für McArtim.

Temperatur- und Druckprofil des Ballonfluges

Während des Ballonfluges gemessenes Temperatur- und Druckprofil. Für Höhen ab 37 km werden typische Daten aus ECMWF Analysen von Dee u. a. (2011) zur Extrapolation verwendet.

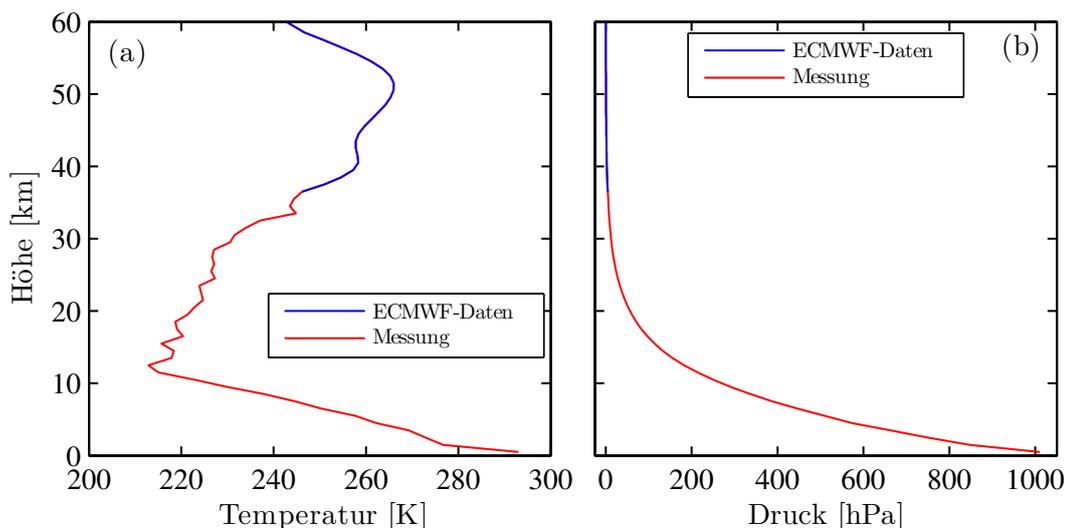


Abbildung C.4: Temperatur- und Druckprofil, das während des Ballonaufstiegs am 7. September 2014 mit weiteren Instrumenten an Bord der Ballongondel gemessen wurde. Für Höhen ab 37 km werden typische Daten aus ECMWF-ERA-Interim-Analysen (Dee u. a., 2011) zur Extrapolation verwendet.

Eingabeparameter für die Strahlungstransportsoftware McArtim

Die Eingabeparameter für die Strahlungstransportsoftware McArtim werden in der folgenden Tabelle C.6 zusammengefasst.

Tabelle C.6: Eingabeparameter für die Strahlungstransportsoftware McArtim zur Modellierung des Strahlungstransports von Himmelsstreulicht. Im Folgenden werden nur die verwendeten Parameter aufgelistet. Für weitere Eingabeparameter s. Deutschmann u. a. (2011).

Eingabeparameter	Erläuterung	Einheit	Quelle/Implementiert
Luftdaten	Vertikales Temperatur- und Druckprofil	K, mbar	Messung beim Ballonflug, s. Abb. C.4
Absorber	Temperaturabhängige Absorptionswirkungsquerschnitte und Vertikalprofile von Spurengasen mit größten optischen Dichten in der Modellatmosphäre (z. B. O ₃ , O ₄ , NO ₂)	cm ² , Moleküle/cm ³	s. Tab. 4.1, Kapitel 4
Albedo	Rückstrahlungsvermögen der Erdoberfläche oder von Wolken	- -	0.08-0.3 (beim Aufstieg) 0.08 (beim Sonnenaufgang)
Höhe	Flughöhe des Instruments (d. h. Flughöhe des Ballons)	km	GPS Daten vom Ballonflug, s. Abb. 3.2, Kapitel 3.2
Longitude	Geographische Länge	°	s. Abb. 3.2, Kapitel 3.2
Latitude	Geographische Breite	°	s. Abb. 3.2, Kapitel 3.2
Colatitude	90° - geographische Breite	°	folgt aus geo. Breite
Elevationswinkel	Winkel zwischen dem Horizont und der Sichtlinie des Teleskops	° °	Ballonaufstieg: -0.5°, Sonnenaufgang: 0.5° bis -3°
nördlicher Azimutwinkel	Nördlicher Azimutwinkel der Blickrichtung der Teleskope	° °	s. Abb. 3.2, Kapitel 3.2
Sonnenzenitwinkel	Winkel zwischen der Sonnenposition und dem Zenit, bezogen auf die Ballonposition.	° °	s. Abb. 3.2, Kapitel 3.2
solarer Azimutwinkel	Nördlicher Azimutwinkel der Sonne	°	-
solarer relativer Azimutwinkel ϕ_R	Differenz zwischen dem solaren Azimutwinkel und dem nördlichen Azimutwinkel der Blickrichtung	°	90°
Sichtfeld	Horizontales und vertikales Sichtfeld des betrachteten Teleskops	°	s. Tab. B.3
Wellenlänge	Wellenlänge innerhalb des Auswertefensters der DOAS Analyse für den jew. Spektralbereich (SB)	nm	UV SB: 350 nm Sichtbarer SB: 440 nm
Höhengitter	Vertikale Höhe der Modellatmosphäre	km	0-60 km
Höhengitterkonstante	Vertikale Höhe der Atmosphärenschichten	km	1 km
Photonen	Anzahl der modellierten Photonen		100000

Abbildungsverzeichnis

2.1	Relative globale mittlere Ozonverlustraten durch katalytische Zyklen.	7
2.2	Polarer Ozonabbau und das Ozonloch.	8
2.3	Simulierter Tagesgang von Volumenmischungsverhältnissen der Verbindungen des Br_y -Systems.	9
2.4	Mischungsverhältnisse und relative Beiträge der bromhaltigen Quellgase für stratosphärisches Brom.	11
2.5	Grundlegende chemische und dynamische Prozesse von sehr kurzlebigen Verbindungen (VSLS), während des Transports von der Erdoberfläche in die Stratosphäre.	12
2.6	Bromtrend aus WMO (2019).	14
2.7	Extraterrestrische und abgeschwächte spektrale Strahlungsflussdichte.	17
2.8	BrO Absorptionswirkungsquerschnitt für eine Temperatur von 228 K und Erläuterung der elektronischen Vibrationsübergänge.	20
2.9	Messgeometrien des Ballonexperiments.	24
2.10	Veranschaulichung der DOAS Methode.	25
2.11	Temperaturabhängigkeit des differentiellen Absorptionswirkungsquerschnitts von BrO	29
2.12	BoxAMFs der Aufstiegsmessungen von direktem Sonnenlicht und Himmelsstreulicht.	31
3.1	Trajektorie des Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014.	39
3.2	Flugparameter des Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014.	40
3.3	Gondel des Ballonfluges vom 7. bis 8. September 2014.	42
3.4	Illustration der Komponenten des Mini-DOAS Instruments.	43
3.5	Teleskope des Mini-DOAS Instruments.	44
3.6	Spektrometereinheit des Mini-DOAS Instruments.	46
3.7	Telekommando-Telemetrie-Interface des Mini-DOAS Instruments.	47
3.8	Vertikales Sichtfeld der Teleskope des Mini-DOAS Instruments.	49
3.9	Rauschen und SNR des Mini-DOAS Instruments.	53
3.10	Offsetspektren der Spektrometer des Mini-DOAS Instruments.	54
3.11	Dunkelstromspektren der Spektrometer des Mini-DOAS Instruments.	55
3.12	Mit dem Mini-DOAS Instrument gemessene HgCd Spektren, die für die Pixelwellenlängen Kalibrierung der Spektrometer verwendet wurden.	56
3.13	Transmissionskurven der optischen Filter, die für die Streulichtanalyse verwendet wurden.	57
3.14	Relativer Anteil von Spektrometerstreulicht des Mini-DOAS Instruments.	58
4.1	DOAS Analyse von BrO , O_3 und NO_2 im UV Spektralbereich.	61
4.2	DOAS Analyse von O_3 und NO_2 im sichtbaren Spektralbereich.	63
4.3	dSCDs von BrO , O_3 und NO_2 im UV und von O_3 und NO_2 im sichtbaren Spektralbereich.	64
4.4	RMS der ausgewerteten O_3 dSCDs im UV Spektralbereich.	65
4.5	Normierte spektrale Strahldichten im UV und sichtbaren Spektralbereich.	69
4.6	Bestimmung der Referenzsäulendichten.	71

4.7	Vergleich MAP und TPR Methode anhand von O ₃ im UV Spektralbereich.	73
5.1	Vertikalprofile der Ballonaufstiegsmessungen von O ₃ und NO ₂	76
5.2	Vergleich zwischen gemessenen und geglätteten Vertikalprofilen von O ₃ und NO ₂	78
5.3	Gemessene Vertikalprofile von BrO.	80
5.4	Mittleres stratosphärisches Luftalter als Funktion der Höhe für den Ballonflug von Timmins.	81
5.5	Gemessenes anorganisches stratosphärisches Brom (Br _y).	82
5.6	Temperaturabhängigkeit des Unsicherheitsfaktors von $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$	84
5.7	Vergleich zwischen gemessenen und modellierten O ₃ SCDs für die Sonnenaufgangsmessungen.	86
5.8	Gemessene und modellierte SCDs von NO ₂ und BrO für die Sonnenaufgangsmessungen.	87
5.9	Einfluss der Reaktionsparameter (J(BrONO ₂) und $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$) auf die Änderung von BrO Konzentrationen während des Sonnenaufgangs.	88
5.10	Ermitteltes J(BrONO ₂)/ $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnis.	89
5.11	Relative Änderung des Br _y /BrO Verhältnisses aufgrund des bestimmten J(BrONO ₂)/ $k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ Verhältnisses.	90
6.1	Gemessenes anorganisches stratosphärisches Brom (Zusammenfassung).	92
A.2	Simulierter Tagesgang von Konzentrationen der Verbindungen des Br _y -Systems.	97
A.3	Auflösungsfunktionen des Vertikalprofils von BrO, O ₃ und NO ₂	98
C.4	Temperatur- und Druckprofil des Ballonfluges.	103

Tabellenverzeichnis

2.1	Wichtigste Eigenschaften der bromhaltigen Quellgase im Jahr 2016.	13
3.1	Eigenschaften der Instrumente der Ballonnutzlast.	42
4.1	Absorptionswirkungsquerschnitte der DOAS Analyse.	60
4.2	Referenzsäulendichten für dSCDs der Aufstiegsmessungen.	72
B.1	Für die Kalibrierung des Mini-DOAS Instruments verwendeten Quecksilber-Cadmium Emissionslinien.	99
B.2	Zusammenfassung der grundlegenden Eigenschaften des Mini-DOAS Instruments.	100
B.3	Zusammenfassung der Eigenschaften der Teleskope des Mini-DOAS Instruments.	100
B.4	Zusammenfassung der Eigenschaften der Spektrometer des Mini-DOAS Instruments.	101
B.5	Zusammenfassung der technischen Daten der Spektrometerdetektoren.	102
C.6	Verwendete Eingabeparameter für die Strahlungstransportsoftware McArtim. . .	104

Publikationen

- Wetzel, G., H. Oelhaf, M. Höpfner, F. Friedl-Vallon, A. Ebersoldt, T. Gulde, S. Kazarski, O. Kirner, A. Kleinert, G. Maucher, H. Nordmeyer, J. Orphal, R. Ruhnke und B.-M. Sinnhuber (2017). „Diurnal variations of BrONO₂ observed by MIPAS-B at midlatitudes and in the Arctic“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**:23, 14631–14643. DOI: [10.5194/acp-17-14631-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-14631-2017)
- Volk, C., C. Neumann, S. Kazarski, S. Fringes, S. Engels, F. Haupt, A. Müller und C. Stampfer (2013). „Probing relaxation times in graphene quantum dots“. *Nature Communications*, **4**: 1753. DOI: [10.1038/ncomms2738](https://doi.org/10.1038/ncomms2738)

Literatur

- Aliwell, S. R., M. Van Roozendaal, P. V. Johnston, A. Richter, T. Wagner, D. W. Arlander, J. P. Burrows, D. J. Fish, R. L. Jones, K. K. Tørnkvist, J.-C. Lambert, K. Pfeilsticker und I. Pundt (2002). „Analysis for BrO in zenith-sky spectra: An intercomparison exercise for analysis improvement“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **107**:D14, ACH 10–1–ACH 10–20. DOI: [10.1029/2001JD000329](https://doi.org/10.1029/2001JD000329).
- Andrews, S. J., L. J. Carpenter, E. C. Apel, E. Atlas, V. Donets, J. R. Hopkins, R. S. Hornbrook, A. C. Lewis, R. T. Lidster, R. Lueb, J. Minaeian, M. Navarro, S. Punjabi, D. Riemer und S. Schauffler (2016). „A comparison of very short lived halocarbon (VSLS) and DMS aircraft measurements in the tropical west Pacific from CAST, ATTREX and CONTRAST“. *Atmospheric Measurement Techniques*, **9**:10, 5213–5225. DOI: [10.5194/amt-9-5213-2016](https://doi.org/10.5194/amt-9-5213-2016).
- Aschmann, J. und B.-M. Sinnhuber (2013). „Contribution of very short-lived substances to stratospheric bromine loading: uncertainties and constraints“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**:3, 1203–1219. DOI: [10.5194/acp-13-1203-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-1203-2013).
- Bates, D. R. und M. Nicolet (1950). „Atmospheric hydrogen“. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, **62**: 106–110. DOI: [10.1086/126244](https://doi.org/10.1086/126244).
- Birk, M., G. Wagner, G. de Lange, A. de Lange, B. N. Ellison, M. R. Harman, A. Murk, H. Oelhaf, G. Maucher und C. Sartorius (2010). „TELIS: TeraHertz and subMMW Limb Sounder - Project Summary After First Successful Flight“. *21st International Symposium on Space Terahertz Technology, Oxford, 23-25 March*, **100**: 14009–14017.
- Bösch, H., C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, R. Fitzenberger, H. Harder, C. Schiller, M. Schneider, T. Trautmann und K. Pfeilsticker (2001). „Comparison of measured and modeled stratospheric UV/visible actinic fluxes at large solar zenith angles“. *Geophys. Res. Lett.*, **28**:7, 1179–1182. DOI: [10.1029/2000GL012134](https://doi.org/10.1029/2000GL012134).
- Brasseur, G. und S. Solomon (2012). *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. Springer Netherlands. ISBN: 9789400947627.
- Brasseur, Guy P., Claire Granier und Stacy Walters (1990). „Future changes in stratospheric ozone and the role of heterogeneous chemistry“. *Nature*, **348**:6302, 626–628. ISSN: 1476-4687. DOI: doi.org/10.1038/348626a0.
- Brinckmann, S., A. Engel, H. Bönisch, B. Quack und E. Atlas (2012). „Short-lived brominated hydrocarbons – observations in the source regions and the tropical tropopause layer“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**:3, 1213–1228. DOI: [10.5194/acp-12-1213-2012](https://doi.org/10.5194/acp-12-1213-2012).
- Burkholder, J. B., S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M. Wilmouth und P. H. Wine (2015). „Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies Evaluation no. 18“. *JPL-Publication*, **15-10**: URL: https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_Publication_15-10.pdf.

- Burrows J. P. and Platt, U. und P. Borrell (2011). *The Remote Sensing of Tropospheric Composition from Space*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 9783642147906. DOI: [10.1007/978-3-642-14791-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-14791-3).
- Bussemer, M. (1993). *Der Ring-Effekt: Ursachen und Einfluss auf die spektroskopische Messung stratosphärischer Spurenstoffe*, Diploma thesis. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Butler, J. H., M. Battle, M. L. Bender, S. A. Montzka, A. D. Clarke, E. S. Saltzman, C. M. Sucher, J. P. Severinghaus und J. W. Elkins (Juni 1999). „A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air“. *Nature*, **399**: 749. DOI: [10.1038/21586](https://doi.org/10.1038/21586).
- Butz, A. (2006). *Case Studies of Stratospheric Nitrogen, Chlorine and Iodine Photochemistry Based on Balloon Borne UV/visible and IR Absorption Spectroscopy*, Dissertation. University of Heidelberg.
- Butz, A., H. Bösch, C. Camy-Peyret, M. Chipperfield, M. Dorf, G. Dufour, K. Grunow, P. Jeseck, S. Kühl, S. Payan, I. Pepin, J. Pukite, A. Rozanov, C. von Savigny, C. Sioris, T. Wagner, F. Weidner und K. Pfeilsticker (2006). „Inter-comparison of stratospheric O₃ and NO₂ abundances retrieved from balloon borne direct sun observations and Envisat/SCIAMACHY limb measurements“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**:5, 1293–1314. DOI: [10.5194/acp-6-1293-2006](https://doi.org/10.5194/acp-6-1293-2006).
- Calvetti, D., L. Reichel und A. Shuibi (2004). „L-Curve and Curvature Bounds for Tikhonov Regularization“. *Numerical Algorithms*, **35**:2, 301–314. ISSN: 1572-9265. DOI: [10.1023/B:NUMA.0000021764.16526.47](https://doi.org/10.1023/B:NUMA.0000021764.16526.47).
- Carpenter, L. J., S. Reimann, J. B. Burkholder, C. Clerbaux, B. D. Hall, R. Hossaini, J. C. Laube, und S. A. Yvon-Lewis (2014). „Ozone-Depleting Substances (ODSs) and other gases of interest to the Montreal Protocol, Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 55“. *World Meteorological Organisation (WMO), Geneva, Switzerland*, 416 pp.
- Chance, K. V. und R. J. D. Spurr (1997). „Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum“. *Appl. Opt.*, **36**:21, 5224–5230. DOI: [10.1364/AO.36.005224](https://doi.org/10.1364/AO.36.005224).
- Chapman, S. (1930). „XXXV. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere“. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **10**:64, 369–383. DOI: [10.1080/14786443009461588](https://doi.org/10.1080/14786443009461588).
- Chipperfield, M. P. (1999). „Multiannual simulations with a three-dimensional chemical transport model“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**:D1, 1781–1805. ISSN: 2156-2202. DOI: [10.1029/98JD02597](https://doi.org/10.1029/98JD02597).
- (2007). „New version of the TOMCAT/SLIMCAT off-line chemical transport model: Intercomparison of stratospheric tracer experiments“. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **132**:617, 1179–1203. ISSN: 1477-870X. DOI: [10.1256/qj.05.51](https://doi.org/10.1256/qj.05.51).
- Chipperfield, M. P. und S.R. Arnold (2015). „NUMERICAL MODELS | Chemistry Models“. In: *Encyclopedia of Atmospheric Sciences (Second Edition)*. Hrsg. von Gerald R. North, John Pyle und Fuqing Zhang. Second Edition. Oxford: Academic Press, 135–143. ISBN: 9780123822253. DOI: [10.1016/B978-0-12-382225-3.00249-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382225-3.00249-8).
- Chipperfield, M. P., S. Bekki, S. Dhomse, N. R. P. Harris, B. Hassler, R. Hossaini, W. Steinbrecht, R. Thiéblemont und M. Weber (Sep. 2017). „Detecting recovery of the

- stratospheric ozone layer“. *Nature*, **549**: 211. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature23681>.
- Cornu, A. (1879). „Observation de la limite ultraviolette du spectre solaire a diverses altitudes“. *C. R. Acad. Sci.*, **89**:808.
- Corporation, Newport (2017). „Oriel Product Training - Spectral Irradiance“. URL: http://assets.newport.com/webdocuments-en/images/light_sources.pdf.
- Cox, R.A., D.W. Sheppard und M.P. Stevens (1982). „Absorption coefficients and kinetics of the BrO radical using molecular modulation“. *Journal of Photochemistry*, **19**:3, 189–207. DOI: [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(82\)80022-1](https://doi.org/10.1016/0047-2670(82)80022-1).
- Crutzen, P. J. (1970). „The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content“. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **96**:408, 320–325. ISSN: 1477-870X. DOI: [10.1002/qj.49709640815](https://doi.org/10.1002/qj.49709640815).
- Crutzen, P. J. und F. Arnold (Dez. 1986). „Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime ‘ozone hole’“. *Nature*, **324**: 651. DOI: [10.1038/324651a0](https://doi.org/10.1038/324651a0).
- Dee, D. P., S. M. Uppala, A. J. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M. A. Balmaseda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A. C. M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol, R. Dragani, M. Fuentes, A. J. Geer, L. Haimberger, S. B. Healy, H. Hersbach, E. V. Hólm, L. Isaksen, P. Kållberg, M. Köhler, M. Matricardi, A. P. McNally, B. M. Monge-Sanz, J.-J. Morcrette, B.-K. Park, C. Peubey, P. de Rosnay, C. Tavolato, J.-N. Thépaut und F. Vitart (2011). „The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system“. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **137**:656, 553–597. ISSN: 1477-870X. DOI: [10.1002/qj.828](https://doi.org/10.1002/qj.828).
- Demtröder, W. (2016). *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Springer Berlin Heidelberg. DOI: [10.1007/978-3-662-49094-5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49094-5).
- Demtröder, W. (2013a). *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*. Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783642299438. DOI: [10.1007/978-3-642-29944-5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-29944-5).
- (2013b). *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. De Gruyter. ISBN: 9783486714890. DOI: [10.1524/9783486714890](https://doi.org/10.1524/9783486714890).
- (2018). *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*. Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783540792956. DOI: [10.1007/978-3-662-54847-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54847-9).
- Deutschmann, T., S. Beirle, U. Frieß, M. Grzegorski, K. Kern, L. Kritten, U. Platt, C. Prados-Roman, J. Pukite, T. Wagner, B. Werner und K. Pfeilsticker (2011). „The Monte Carlo atmospheric radiative transfer model McArtim: Introduction and validation of Jacobians and 3D features“. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **112**:6, 1119–1137. ISSN: 0022-4073. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2010.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.12.009).
- Dobson, G. M. B. und D. N. Harrison (1926). „Measurements of the amount of ozone in the earth’s atmosphere and its relation to other geophysical conditions“. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **110**:756, 660–693. ISSN: 0950-1207. DOI: [10.1098/rspa.1926.0040](https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0040).
- Dorf, M. (2005). *Investigation of Inorganic Stratospheric Bromine using Balloon-Borne DOAS Measurements and Model Simulations*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg.

- Dorf, M., H. Bösch, A. Butz, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, A. Engel, F. Goutail, K. Grunow, F. Hendrick, S. Hrechanyy, B. Naujokat, J.-P. Pommereau, M. Van Roozendael, C. Sioris, F. Stroh, F. Weidner und K. Pfeilsticker (2006a). „Balloon-borne stratospheric BrO measurements: Intercomparison with ENVISAT/SCIAMACHY BrO limb profiles“. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**: 2483–2501. DOI: [10.5194/acp-6-2483-2006](https://doi.org/10.5194/acp-6-2483-2006).
- Dorf, M., J. H. Butler, A. Butz, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, L. Kritten, S. A. Montzka, B. Simmes, F. Weidner und K. Pfeilsticker (2006b). „Long-term observations of stratospheric bromine reveal slow down in growth“. *Geophysical Research Letters*, **33**:24. DOI: [10.1029/2006GL027714](https://doi.org/10.1029/2006GL027714).
- Dorf, M., A. Butz, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, L. Kritten und K. Pfeilsticker (2008). „Bromine in the tropical troposphere and stratosphere as derived from balloon-borne BrO observations“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**:23, 7265–7271. DOI: [10.5194/acp-8-7265-2008](https://doi.org/10.5194/acp-8-7265-2008).
- Douglass, A., P. Newman und S. Solomon (2014). „The Antarctic ozone hole: An update“. *Physics Today*, **67**:7, 42. DOI: doi.org/10.1063/PT.3.2449.
- Eckey, H.F., R. Kosfeld und C. Dreger (2013). *Statistik: Grundlagen - Methoden - Beispiele*. Gabler Verlag. ISBN: 9783663123828. DOI: [10.1007/978-3-663-11496-3](https://doi.org/10.1007/978-3-663-11496-3).
- Engel, A., M. Strunk, M. Müller, H. P. Haase, C. Poss, I. Levin und U. Schmidt (2002). „Temporal development of total chlorine in the high-latitude stratosphere based on reference distributions of mean age derived from CO₂ and SF₆“. *J. Geophys. Res.*, **107**:D12, ACH 1–1–ACH 1–11. DOI: [10.1029/2001JD000584](https://doi.org/10.1029/2001JD000584).
- Engel, A., T. Möbius, H. Bönisch, U. Schmidt, R. Heinz, I. Levin, E. Atlas, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, F. Moore, D. Hurst, J. Elkins, S. Schauffler, A. Andrews und K. Boering (2008). „Age of stratospheric air unchanged within uncertainties over the past 30 years“. *Nature Geoscience*, **2**:11, 28. DOI: [10.1038/ngeo388](https://doi.org/10.1038/ngeo388).
- Engel, A., H. Bönisch, M. Ullrich, R. Sitals, O. Membrive, F. Danis und C. Crevoisier (2017). „Mean age of stratospheric air derived from AirCore observations“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**:11, 6825–6838. DOI: [10.5194/acp-17-6825-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-6825-2017).
- Erle, F., A. Grendel, D. Perner, U. Platt und K. Pfeilsticker (1998). „Evidence of heterogeneous bromine chemistry on cold stratospheric sulphate aerosols“. *Geophysical Research Letters*, **25**:23, 4329–4332. DOI: [10.1029/1998GL900087](https://doi.org/10.1029/1998GL900087).
- Farman, J. C., B. G. Gardiner und J. D. Shanklin (Mai 1985). „Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction“. *Nature*, **315**: 207. DOI: [10.1038/315207a0](https://doi.org/10.1038/315207a0).
- Ferlemann, F. (1998). „Ballongestützte Messung stratosphärischer Spurenstoffe mit differentieller optischer Absorptionsspektroskopie“. *Ph. D. thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg*,
- Ferlemann, F., C. Camy-Peyret, R. Fitzenberger, H. Harder, T. Hawat, H. Osterkamp, M. Schneider, D. Perner, U. Platt, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (1998). „Stratospheric BrO profiles measured at different latitudes and seasons: Instrument description, spectral analysis and profile retrieval“. *Geophysical Research Letters*, **25**:20, 3847–3850. DOI: [10.1029/1998GL900020](https://doi.org/10.1029/1998GL900020).
- Ferlemann, F., N. Bauer, R. Fitzenberger, H. Harder, H. Osterkamp, D. Perner, U. Platt, M. Scheider, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (2000). „Differential optical absorption spectroscopy instrument for stratospheric balloonborne trace-gas studies“. *Appl. Opt.*, **39**:15, 2377–2386. DOI: [10.1364/AO.39.002377](https://doi.org/10.1364/AO.39.002377).

- Fernandez, R. P., R. J. Salawitch, D. E. Kinnison, J.-F. Lamarque und A. Saiz-Lopez (2014). „Bromine partitioning in the tropical tropopause layer: implications for stratospheric injection“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**:24, 13391–13410. DOI: [10.5194/acp-14-13391-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-13391-2014).
- Fitzenberger, R. (2000). *Investigation of the stratospheric inorganic bromine budget for 1996-2000: Balloon-borne measurements and model comparison*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Fitzenberger, R., H. Bösch, C. Camy-Peyret, C. M. Chipperfield, M. Dorf, M. Hirsekorn, U. Platt, S. Payan, F. Weidner und K. Pfeilsticker (2001). „Balloon-borne DOAS measurements for the validation of SCIAMACHY UV/Vis data products“. *Proceedings of the 15th ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research at Biarritz, France*,
- Fleischmann, O. C., M. Hartmann, J. P. Burrows und J. Orphal (2004). „New ultraviolet absorption cross-sections of BrO at atmospheric temperatures measured by time-windowing Fourier transform spectroscopy“. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **168**:1, 117–132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.026>.
- Fließbach, T. (2005). *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*. Spektrum Akademischer Verlag. ISBN: 9783827415899.
- Fraser, P. J., D. E. Oram, C. E. Reeves, S. A. Penkett und A. McCulloch (1999). „Southern Hemispheric halon trends (1978–1998) and global halon emissions“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**:D13, 15985–15999. DOI: [10.1029/1999JD900113](https://doi.org/10.1029/1999JD900113).
- Fraunhofer, J. (1817). „Bestimmung des Brechungs- und des Farbenzerstreungs-Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernrohre“. *Annalen der Physik*, **56**:7, 264–313. DOI: [10.1002/andp.18170560706](https://doi.org/10.1002/andp.18170560706).
- Friedl-Vallon, F., G. Maucher, M. Seefeldner, O. Trieschmann, A. Kleinert, A. Lengel, C. Keim, H. Oelhaf und H. Fischer (2004). „Design and characterization of the balloon-borne Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS-B2)“. *Appl. Opt.*, **43**:16, 3335–3355. DOI: [10.1364/AO.43.003335](https://doi.org/10.1364/AO.43.003335).
- General, S. (2014). *Development of the Heidelberg Airborne Imaging DOAS Instrument (HAIDI): A novel remote sensing device for the investigation of two and three-dimensional trace gas distributions in the troposphere*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Gilles, M. K., A. A. Turnipseed, J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara und S. Solomon (1997). „Kinetics of the IO radical. 2. reaction of IO with BrO“. *J. Phys. Chem. A*, **101**: 5526–5534.
- Gottwald, M. und H. Bovensmann (2011). *SCIAMACHY - Exploring the Changing Earth's Atmosphere*. Springer Netherlands. ISBN: 9789048198955. DOI: [10.1007/978-90-481-9896-2](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9896-2).
- Grainger, J. F. und J. Ring (Feb. 1962). „Anomalous Fraunhofer Line Profiles“. *Nature*, **193**: 762. DOI: [10.1038/193762a0](https://doi.org/10.1038/193762a0).
- Greenblatt, G. D., J. J. Orlando, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara (1990). „Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **95**:D11, 18577–18582. DOI: [10.1029/JD095iD11p18577](https://doi.org/10.1029/JD095iD11p18577).
- Großmann, K. (2014). *Aircraft-borne DOAS limb observations of UV/visible absorbing trace gas species over Borneo: Implications for the photochemistry of iodine, volatile*

- organic oxide degradation, and lightning-produced radicals*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Haenel, F. J., G. P. Stiller, T. von Clarmann, B. Funke, E. Eckert, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden und T. Reddmann (2015). „Reassessment of MIPAS age of air trends and variability“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**:22, 13161–13176. DOI: [10.5194/acp-15-13161-2015](https://doi.org/10.5194/acp-15-13161-2015).
- Hansen, P. und D. O’Leary (1993). „The Use of the L-Curve in the Regularization of Discrete Ill-Posed Problems“. *SIAM Journal on Scientific Computing*, **14**:6, 1487–1503. DOI: [10.1137/0914086](https://doi.org/10.1137/0914086).
- Hansen, P. C. (2000). „The L-Curve and its Use in the Numerical Treatment of Inverse Problems“. In: *in Computational Inverse Problems in Electrocardiology*, ed. P. Johnston, *Advances in Computational Bioengineering*. WIT Press, 119–142.
- Hanson, D. R., A. R. Ravishankara und S. Solomon (1994). „Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations“. *J. Geophys. Res.*, **99**, 3615–3629. DOI: doi.org/10.1029/93JD02932.
- Harder, H., C. Camy-Peyret, F. Ferlemann, R. Fitzenberger, T. Hawat, H. Osterkamp, M. Schneider, D. Perner, U. Platt, P. Vradelis und K. Pfeilsticker (1998). „Stratospheric BrO profiles measured at different latitudes and seasons: Atmospheric observations“. *Geophysical Research Letters*, **25**:20, 3843–3846. DOI: [10.1029/1998GL900026](https://doi.org/10.1029/1998GL900026).
- Harder, H., H. Bösch, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, R. Fitzenberger, S. Payan, D. Perner, U. Platt, B.-M. Sinnhuber und K. Pfeilsticker (2000). „Comparison of measured and modeled stratospheric BrO: Implications for the total amount of stratospheric bromine“. *Geophysical Research Letters*, **27**:22, 3695–3698. DOI: [10.1029/1999GL011215](https://doi.org/10.1029/1999GL011215).
- Hartley, W. N. (1880). „On the probable absorption of solar radiation by atmospheric ozone“. *Chem. News*, **42**:268.
- Hendrick, F., M. Van Roozendael, M. P. Chipperfield, M. Dorf, F. Goutail, X. Yang, C. Fayt, C. Hermans, K. Pfeilsticker, J.-P. Pommereau, J. A. Pyle, N. Theys und M. De Mazière (2007). „Retrieval of stratospheric and tropospheric BrO profiles and columns using ground-based zenith-sky DOAS observations at Harestua, 60° N“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**:18, 4869–4885. DOI: [10.5194/acp-7-4869-2007](https://doi.org/10.5194/acp-7-4869-2007).
- Hendrick, F., P. V. Johnston, M. De Mazière, C. Fayt, C. Hermans, K. Kreher, N. Theys, A. Thomas und M. Van Roozendael (2008). „One-decade trend analysis of stratospheric BrO over Harestua (60°N) and Lauder (45°S) reveals a decline“. *Geophys. Res. Lett.*, **35**: 4869–4885. DOI: [doi:10.1029/2008GL034154](https://doi.org/10.1029/2008GL034154).
- Hertel, I.V. und C.P. Schulz (2010). *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783642119729. DOI: [0.1007/978-3-642-11973-6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-11973-6).
- (2017). *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783662531037. DOI: [10.1007/978-3-662-53104-4](https://doi.org/10.1007/978-3-662-53104-4).
- Hüneke, T. (2016). *The scaling method applied to HALO measurements: Inferring absolute trace gas concentrations from airborne limb spectroscopy under all sky conditions*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg.
- Hüneke, T., O.-A. Aderhold, J. Bounin, M. Dorf, E. Gentry, K. Grossmann, J.-U. Grooß, P. Hoor, P. Jöckel, M. Kenntner, M. Knapp, M. Knecht, D. Lörks, S. Ludmann, R. Raecke, M. Reichert, J. Weimar, B. Werner, A. Zahn, H. Ziereis und K Pfeilsticker

- (2017). „The novel HALO mini-DOAS instrument: inferring trace gas concentrations from airborne UV/visible limb spectroscopy under all skies using the scaling method“. *Atmos. Meas. Tech.*, **10**: 4209–4234. DOI: [10.5194/amt-10-4209-2017](https://doi.org/10.5194/amt-10-4209-2017).
- Houghton, J.T., J. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell und C. A. Johnson (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press.
- Howard, J. N., J. I. F. King und P. R. Gast (1961). *Thermal Radiation - Handbook of Geophysics*. Chapter 16. New York: MacMillan.
- Howell, S.B. (2006). *Handbook of CCD Astronomy*. Cambridge Observing Handbooks for Research Astronomers. Cambridge University Press. ISBN: 9781139450768.
- Höpfner, M., J. Orphal, T. von Clarmann, G. Stiller und H. Fischer (2009). „Stratospheric BrONO₂ observed by MIPAS“. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**: 1735–1746. DOI: [10.5194/acp-9-1735-2009](https://doi.org/10.5194/acp-9-1735-2009).
- Hucknall, D.J. (2013). *Vacuum Technology and Applications*. Elsevier. ISBN: 9781483103334.
- Ibach, H. und H. Lüth (2009). *Festkörperphysik: Eine Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783540857945. DOI: [10.1007/978-3-540-85795-2](https://doi.org/10.1007/978-3-540-85795-2).
- Johnston, H. S. (1971). „Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust“. *Science*, **173**: 517–522. DOI: [10.1126/science.173.3996.517](https://doi.org/10.1126/science.173.3996.517).
- Kaiser, J. W., C. von Savigny, K.-U. Eichmann, S. Noël, H. Bovensmann und J. P. Burrows (2004). „Satellite Pointing Retrieval from Atmospheric Limb Scattering of Solar UV-B Radiation“. *Can. J. Phys.*, **82**: 1041–1052. DOI: [10.1139/P04-071](https://doi.org/10.1139/P04-071).
- Kühl, S., J. Pukite, T. Deutschmann, U. Platt und T. Wagner (Nov. 2008). „SCIAMACHY limb measurements of NO₂, BrO and OClO. Retrieval of vertical profiles: Algorithm, first results, sensitivity and comparison studies“. *Advances in Space Research*, **42**: 1747–1764. DOI: [10.1016/j.asr.2007.10.022](https://doi.org/10.1016/j.asr.2007.10.022).
- Kirchhoff, G. (1860a). „Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht“. *Annalen der Physik*, **185**:2, 275–301. DOI: [10.1002/andp.18601850205](https://doi.org/10.1002/andp.18601850205).
- (1860b). „Über die Fraunhofer’schen Linien“. *Annalen der Physik*, **185**:1, 148–150. DOI: [10.1002/andp.18601850115](https://doi.org/10.1002/andp.18601850115).
- Kleinert, A. (2006). „Correction of detector nonlinearity for the balloonborne Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding“. *Appl. Opt.*, **45**:3, 425–431. DOI: [10.1364/AO.45.000425](https://doi.org/10.1364/AO.45.000425).
- Koenig, T. K., R. Volkamer, S. Baidar, B. Dix, S. Wang, D. C. Anderson, R. J. Salawitch, P. A. Wales, C. A. Cuevas, R. P. Fernandez, A. Saiz-Lopez, M. J. Evans, T. Sherwen, D. J. Jacob, J. Schmidt, D. Kinnison, J.-F. Lamarque, E. C. Apel, J. C. Bresch, T. Campos, F. M. Flocke, S. R. Hall, S. B. Honomichl, R. Hornbrook, J. B. Jensen, R. Lueb, D. D. Montzka, L. L. Pan, J. M. Reeves, S. M. Schauffler, K. Ullmann, A. J. Weinheimer, E. L. Atlas, V. Donets, M. A. Navarro, D. Riemer, N. J. Blake, D. Chen, L. G. Huey, D. J. Tanner, T. F. Hanisco und G. M. Wolfe (2017). „BrO and inferred Br_y profiles over the western Pacific: relevance of inorganic bromine sources and a Br_y minimum in the aged tropical tropopause layer“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**:24, 15245–15270. DOI: [10.5194/acp-17-15245-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-15245-2017).

- Kraus, S. (2004). „DOASIS - DOAS Intelligent System“. URL: <http://www.iup.uni-heidelberg.de/bugtracker/projects/doasis/>.
- Kreycy, S. (2012). *Investigation of the stratospheric bromine chemistry by balloon-borne spectroscopic observations and photochemical modelling: The case for $J(\text{BrONO}_2)/k_{(\text{BrO}+\text{NO}_2)}$* , Dissertation. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg.
- Kreycy, S., C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, M. Dorf, W. Feng, R. Hossaini, L. Kritten, B. Werner und K. Pfeilsticker (2013). „Atmospheric test of the $J(\text{BrONO}_2)/k_{\text{BrO}+\text{NO}_2}$ ratio: implications for total stratospheric Br_y and bromine-mediated ozone loss“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**:13, 6263–6274. DOI: [10.5194/acp-13-6263-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-6263-2013).
- Kritten, L. (2009). *Time dependent profiling of UV/vis absorbing radicals by balloon-borne spectroscopic Limb measurements and implications for stratospheric photochemistry*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg.
- Lampel, J., U. Frieß und U. Platt (2015). „The impact of vibrational Raman scattering of air on DOAS measurements of atmospheric trace gases“. *Atmospheric Measurement Techniques*, **8**:9, 3767–3787. DOI: [10.5194/amt-8-3767-2015](https://doi.org/10.5194/amt-8-3767-2015).
- Langley, S. P. (1904). „VIII. On a possible variation of the solar radiation, and its probable effect on terrestrial temperatures“. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **8**:43, 78–91. DOI: [10.1080/14786440409463175](https://doi.org/10.1080/14786440409463175).
- Lary, D. J. (1996). „Gas phase atmospheric bromine photochemistry“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **101**:D1, 1505–1516. DOI: [10.1029/95JD02463](https://doi.org/10.1029/95JD02463).
- (1997). „Catalytic destruction of stratospheric ozone“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **102**:D17, 21515–21526. DOI: [10.1029/97JD00912](https://doi.org/10.1029/97JD00912).
- Lary, D. J., M. P. Chipperfield, R. Toumi und T. Lenton (1996). „Heterogeneous atmospheric bromine chemistry“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **101**:D1, 1489–1504. DOI: [10.1029/95JD02839](https://doi.org/10.1029/95JD02839).
- Levenberg, K. (1944). „A Method for the Solution of Certain Non-Linear problems in Least Squares“. *Quart. Appl. Math.*, **2**: 164–168. URL: <https://www.jstor.org/stable/43633451>.
- Lichtenberg, G., Q. Kleipool, J. M. Krijger, G. van Soest, R. van Hees, L. G. Tilstra, J. R. Acarreta, I. Aben, B. Ahlers, H. Bovensmann, K. Chance, A. M. S. Gloudemans, R. W. M. Hoogeveen, R. T. N. Jongma, S. Noël, A. Piters, H. Schrijver, C. Schrijvers, C. E. Sioris, J. Skupin, S. Slijkhuis, P. Stammes und M. Wuttke (2006). „SCIAMACHY Level 1 data: calibration concept and in-flight calibration“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**:12, 5347–5367. DOI: [10.5194/acp-6-5347-2006](https://doi.org/10.5194/acp-6-5347-2006).
- Linstrom, P.J. und W.G. Mallard (2018). „NIST Chemistry WebBook - SRD 69“. *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg*, DOI: [10.18434/T4D303](https://doi.org/10.18434/T4D303).
- Livesey, N. J., W. G. Read, L. Froidevaux, A. Lambert, G. L. Manney, H. C. Pumphrey, M. L. Santee, M. J. Schwartz, S. Wang, R. E. Cofeld, D. T. Cuddy, R. A. Fuller, R. F. Jarnot, J. H. Jiang, B. W. Knosp, P. C. Stek, P. A. Wagner und D. L. Wu (2011). „Version 3.3 Level 2 data quality and description document.“ *JPL D-33509*, URL: https://mls.jpl.nasa.gov/data/v3-3_data_quality_document.pdf.
- Loughman, R. P., E. Griffioen, L. Oikarinen, O. V. Postylyakov, A. Rozanov, D. E. Flittner und D. F. Rault (2004). „Comparison of radiative transfer models for limb-viewing scattered sunlight measurements“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **109**:D6. DOI: [10.1029/2003JD003854](https://doi.org/10.1029/2003JD003854).

- Mantovani, G. (2019). „HEMERA: new science opportunities using tropospheric and stratospheric balloons“. In: *12th Integral Conference*. URL: <https://www7.obs-mip.fr/wp-content-aeris/uploads/sites/22/2019/07/Mantovani.pdf>.
- Marquardt, D. W. (1963). „An Algorithm for Least Squares Estimation of Non-Linear Parameters“. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11**: 431–441. URL: <https://www.jstor.org/stable/2098941>.
- Miles, R. B., W. R. Lempert und J. N. Forkey (2001). „Laser Rayleigh scattering“. *Measurement Science and Technology*, **12**:5, R33. URL: <http://stacks.iop.org/0957-0233/12/i=5/a=201>.
- Millán, L., N. Livesey, W. Read, L. Froidevaux, D. Kinnison, R. Harwood, I. A. MacKenzie und M. P. Chipperfield (2012). „New Aura Microwave Limb Sounder observations of BrO and implications for Br_y“. *Atmospheric Measurement Techniques*, **5**:7, 1741–1751. DOI: [10.5194/amt-5-1741-2012](https://doi.org/10.5194/amt-5-1741-2012).
- Molina, L. T. und M. J. Molina (1987). „Production of Cl₂O₂ from the self-reaction of the ClO radical“. *The Journal of Physical Chemistry*, **91**:2, 433–436. DOI: [10.1021/j100286a035](https://doi.org/10.1021/j100286a035).
- Molina, M. J. und F. S. Rowland (1974). „Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone“. *Nature*, **249**: 810–812. DOI: [10.1038/249810a0](https://doi.org/10.1038/249810a0).
- Montzka, S. A., J. H. Butler, B. D. Hall, D. J. Mondeel und J. W. Elkins (2003). „A decline in tropospheric organic bromine“. *Geophysical Research Letters*, **30**:15. DOI: [10.1029/2003GL017745](https://doi.org/10.1029/2003GL017745).
- Navarro, M. A., E. L. Atlas, A. Saiz-Lopez, X. Rodriguez-Lloveras, D. E. Kinnison, J.-F. Lamarque, S. Tilmes, M. Filus, N. R. P. Harris, E. Meneguz, M. J. Ashfold, A. J. Manning, C. A. Cuevas, S. M. Schauffler und V. Donets (2015). „Airborne measurements of organic bromine compounds in the Pacific tropical tropopause layer“. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**:45, 13789–13793. DOI: [10.1073/pnas.1511463112](https://doi.org/10.1073/pnas.1511463112).
- Newberry, M. V. (1991). „Signal-to-noise considerations for sky-subtracted CCD data“. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, **103**: 122. DOI: [10.1086/132801](https://doi.org/10.1086/132801).
- Ocean Optics, Inc. World Headquarters (2013). *QE65000 Data Sheet*. 830 Douglas Ave., Dunedin, FL, USA 34698. URL: <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/OEM-Data-Sheet-QE65000.pdf>.
- (2016). *QEPro Data Sheet*. 830 Douglas Ave., Dunedin, FL, USA 34698. URL: <https://oceanoptics.com/wp-content/uploads/OEM-Data-Sheet-QEPRO.pdf>.
- Oikarinen, L. (2002). „Effect of surface albedo variations on UV-visible limb-scattering measurements of the atmosphere“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **107**:D19, ACH 13–1–ACH 13–15. DOI: [10.1029/2001JD001492](https://doi.org/10.1029/2001JD001492).
- Oikarinen, L., E. Sihvola und E. Kyrölä (1999). „Multiple scattering radiance in limb-viewing geometry“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **104**:D24, 31261–31274. DOI: [10.1029/1999JD900969](https://doi.org/10.1029/1999JD900969).
- Optics, SCHOTT Advanced (2017). URL: https://www.us.schott.com/advanced_optics/english/products/optical-components/optical-filters/optical-filter-glass/index.html.

- Orlando, J. J., J. B. Burkholder, A.M.R.P. Bopegedera und C. J. Howard (1991). „Infrared measurements of BrO X²Π_{3/2}“. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **145**:2, 278–289. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90115-Q](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90115-Q).
- Orphal, J. (2003). „A critical review of the absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the ultraviolet and visible“. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **157**:2-3, 185–209. DOI: [10.1016/S1010-6030\(03\)00061-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00061-3).
- Palmer, C. und E.G. Loewen (2005). *Diffraction Grating Handbook*. ASIN: B00122ZEJC. Newport Corporation; 6th edition.
- Pan, L. L., E. L. Atlas, R. J. Salawitch, S. B. Honomichl, J. F. Bresch, W. J. Randel, E. C. Apel, R. S. Hornbrook, A. J. Weinheimer, D. C. Anderson, S. J. Andrews, S. Baidar, S. P. Beaton, T. L. Campos, L. J. Carpenter, D. Chen, B. Dix, V. Donets, S. R. Hall, T. F. Hanisco, C. R. Homeyer, L. G. Huey, J. B. Jensen, L. Kaser, D. E. Kinnison, T. K. Koenig, J.-F. Lamarque, C. Liu, J. Luo, Z. J. Luo, D. D. Montzka, J. M. Nicely, R. B. Pierce, D. D. Riemer, T. Robinson, P. Romashkin, A. Saiz-Lopez, S. Schauffler, O. Shieh, M. H. Stell, K. Ullmann, G. Vaughan, R. Volkamer und G. Wolfe (2017). „The Convective Transport of Active Species in the Tropics (CONTRAST) Experiment“. *Bulletin of the American Meteorological Society*, **98**:1, 106–128. DOI: [10.1175/BAMS-D-14-00272.1](https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00272.1).
- Perliski, L. M. und S. Solomon (1993). „On the evaluation of air mass factors for atmospheric near-ultraviolet and visible absorption spectroscopy“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **98**:D6, 10363–10374. DOI: [10.1029/93JD00465](https://doi.org/10.1029/93JD00465).
- Petty, G.W. (2006). *A first course in atmospheric radiation*. Sundog Publishing. ISBN: 9780972903318.
- Pfeilsticker, K., W. T. Sturges, H. Bösch, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, A. Engel, R. Fitzenberger, M. Müller, S. Payan und B.-M. Sinnhuber (2000). „Lower stratospheric organic and inorganic bromine budget for the Arctic winter 1998/99“. *Geophysical Research Letters*, **27**:20, 3305–3308. ISSN: 1944-8007. DOI: [10.1029/2000GL011650](https://doi.org/10.1029/2000GL011650).
- Phillips, David L. (1962). „A Technique for the Numerical Solution of Certain Integral Equations of the First Kind“. *J. ACM*, **9**:1, 84–97. DOI: [10.1145/321105.321114](https://doi.org/10.1145/321105.321114).
- Platt, U., D. Perner und H. Pätz (1979). „Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption“. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **84**:C10, 6329–6335. DOI: [10.1029/JC084iC10p06329](https://doi.org/10.1029/JC084iC10p06329).
- Platt, U. und J. Stutz (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Principle and Applications*. ISBN 9783540211938. Heidelberg: Springer Verlag. DOI: [10.1007/978-3-540-75776-4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-75776-4).
- Portmann, R. W., J. S. Daniel und A. R. Ravishankara (2012). „Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases“. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, **367**: 1256–1264. DOI: [doi : 10.1098/rstb.2011.0377](https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0377).
- Prados-Roman, P., A. Butz, T. Deutschmann, M. Dorf, L. Kritten, A. Minikin, U. Platt, H. Schlager, H. Sihler, N. Theys, M. Van Roozendaal, T. Wagner und K. Pfeilsticker (2011). „Airborne DOAS limb measurements of tropospheric trace gas profiles: case study on the profile retrieval of O₄ and BrO“. *Atmos. Meas. Tech.*, **4**: 1241–1260. DOI: [10.5194/amt-4-1241-2011](https://doi.org/10.5194/amt-4-1241-2011).

- Pukite, J., S. Kühl, T. Deutschmann, U. Platt und T. Wagner (2008). „Accounting for the effect of horizontal gradients in limb measurements of scattered sunlight“. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**: 3045–3060. DOI: [10.5194/acp-8-3045-2008](https://doi.org/10.5194/acp-8-3045-2008).
- Pukite, J. und T. Wagner (2016). „Quantification and parametrization of non-linearity effects by higher-order sensitivity terms in scattered light differential optical absorption spectroscopy“. *Atmospheric Measurement Techniques*, **9**:5, 2147–2177. DOI: [10.5194/amt-9-2147-2016](https://doi.org/10.5194/amt-9-2147-2016).
- Raizonville, P., A. Vargas, F. Friedl-Vallon, K. Dannenberg, P. Ubertini und M. Abrahamsson (2019). „HEMERA BALLOON RESEARCH INFRASTRUCTURE“. In: *24th ESA symposium on rockets and balloons*. URL: https://www7.obs-mip.fr/wp-content-aeris/uploads/sites/22/2019/07/HEMERA-balloon-research-infrastructure_24th-ESA-symposium-on-rockets-and-balloons.pdf.
- Raman, C. (1928). „A new radiation“. *Indian Journal of Physics*, **2**: 387–398. URL: <https://www.jstor.org/stable/24101519>.
- Rault, Didier F. (2005). „Ozone profile retrieval from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE III) limb scatter measurements“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **110**:D9. DOI: [10.1029/2004JD004970](https://doi.org/10.1029/2004JD004970).
- Rault, Didier F. und Ghassan Taha (2007). „Validation of ozone profiles retrieved from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment III limb scatter measurements“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **112**:D13. DOI: [10.1029/2006JD007679](https://doi.org/10.1029/2006JD007679).
- Ray, E. A., F. L. Moore, J. W. Elkins, Rosenlof. K. H., J. C. Laube, T. Röckmann, D. R. Marsh und A. E. Andrews (2016). „Quantification of the SF₆ lifetime based on mesospheric loss measured in the stratospheric polar vortex“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **122**:8, 4626–4638. DOI: [10.1002/2016JD026198](https://doi.org/10.1002/2016JD026198).
- Rodgers, C.D. (2000). *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*. World Scientific. ISBN: 9789810227401.
- Roedel, W. und T. Wagner (2011). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. 4. Springer Berlin Heidelberg. DOI: [10.1007/978-3-642-15729-5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15729-5).
- Rohen, G. J., C. v. Savigny, J. W. Kaiser, E. J. Llewellyn, L. Froidevaux, M. López-Puertas, T. Steck, M. Palm, H. Winkler, M. Sinnhuber, H. Bovensmann und J. P. Burrows (2008). „Ozone profile retrieval from limb scatter measurements in the HARTLEY bands: further retrieval details and profile comparisons“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**:9, 2509–2517. DOI: [10.5194/acp-8-2509-2008](https://doi.org/10.5194/acp-8-2509-2008).
- Roscoe, H. K., D. J. Fish und R. L. Jones (1996). „Interpolation errors in UV–visible spectroscopy for stratospheric sensing: implications for sensitivity, spectral resolution, and spectral range“. *Appl. Opt.*, **35**:3, 427–432. DOI: [10.1364/AO.35.000427](https://doi.org/10.1364/AO.35.000427).
- Rothman, L., I. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. Cohen, L. Coudert, V. Devi, B. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. Gamache, J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. Le Roy, G. Li, D. Long, O. Lyulin, C. Mackie, S. Massie, S. Mikhailenko, H. Müller, O. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. Polovtseva, C. Richard, M. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. Toon, V. Tyuterev und G. Wagner (2012). „The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database“. *Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer*, **130**: 4–50. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2013.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.07.002).

- Rozanov, A. (2001). *Modeling of radiative transfer through a spherical planetary atmosphere: Application to atmospheric trace gases retrieval from occultation and limb-measurements in UV-Vis-NIR*. 1. ISBN: 9783832501389. Logos Verlag Berlin.
- Rozanov, A., V. Rozanov und J. Burrows (2000). „Combined differential-integral approach for the radiation field computation in a spherical shell atmosphere: Non-limb geometry“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **105**:D18, 22937–22942. DOI: [10.1029/2000JD900378](https://doi.org/10.1029/2000JD900378).
- (2001). „A numerical radiative transfer model for a spherical planetary atmosphere: Combined differential-integral approach involving the Picard iterative approximation“. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **69**:4, 491–512. DOI: [10.1016/S0022-4073\(00\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(00)00100-X).
- Saiz-Lopez, A., R. W. Saunders, D. M. Joseph, S. H. Ashworth und J. M. C. Plane (2004). „Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I₂“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**:5, 1443–1450. DOI: [10.5194/acp-4-1443-2004](https://doi.org/10.5194/acp-4-1443-2004).
- Sala, S., H. Bönisch, T. Keber, D. E. Oram, G. Mills und A. Engel (2014). „Deriving an atmospheric budget of total organic bromine using airborne in situ measurements from the western Pacific area during SHIVA“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**:13, 6903–6923. DOI: [10.5194/acp-14-6903-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-6903-2014).
- Sander, R. (2015). „Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**:8, 4399–4981. DOI: [10.5194/acp-15-4399-2015](https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015).
- Sander, S.P., R.R. Friedl, J. R. Barker, D. M. Golden, M. J. Kurylo, P. H. Wine, J. Abbatt, J. B. Burkholder, C. E. Kolb, G. K. Moortgat, R. E. Huie und V. L. Orkin (2011). „Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies Evaluation no. 17“. *JPL-Publication*, **10-6**: URL: <https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL%2010-6%20Final%2015June2011.pdf>.
- Schmidt, J. A., D. J. Jacob, H. M. Horowitz, L. Hu, T. Sherwen, M. J. Evans, Q. Liang, R. M. Suleiman, D. E. Oram, M. Le Breton, C. J. Percival, S. Wang, B. Dix und R. Volkamer (2016). „Modeling the observed tropospheric BrO background: Importance of multiphase chemistry and implications for ozone, OH, and mercury“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **121**:19, 11,819–11,835. ISSN: 2169-8996. DOI: [10.1002/2015JD024229](https://doi.org/10.1002/2015JD024229).
- Schmitt, S.. (2016). *The Dynamics of Reactive Halogen Species at the Dead Sea Valley*, Dissertation. Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg.
- Schröder, G. und H. Treiber (2002). *Technische Optik: Grundlagen und Anwendungen*. 9. Aufl. ISBN: 9783802319235. Vogel.
- Schroeder, D. J. (2000). *Astronomical Optics*. Electronics & Electrical. Academic Press. ISBN: 9780126298109.
- Schulte, M. (1996). „DAMF V1.22 direct light airmass factors“. *Internal paper, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg*,
- Schwarz H. R. und Köckler, N. (2011). *Numerische Mathematik*. ISBN 978-3-8348-8166-3. Springer Verlag. DOI: doi.org/10.1007/978-3-8348-8166-3.
- Serdyuchenko, A., V. Gorshchev, M. Weber, W. Chehade und J. P. Burrows (2014). „High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 2: Temperature dependence“. *Atmospheric Measurement Techniques*, **7**:2, 625–636. DOI: [10.5194/amt-7-625-2014](https://doi.org/10.5194/amt-7-625-2014).

- Sinnhuber, B.-M., D. W. Arlander, H. Bovensmann, J. P. Burrows, M. P. Chipperfield, C.-F. Enell, U. Frieß, F. Hendrick, P. V. Johnston, R. L. Jones, K. Kreher, N. Mohamed-Tahrin, R. Müller, K. Pfeilsticker, U. Platt, J.-P. Pommereau, I. Pundt, A. Richter, A. M. South, K. K. Tørnkvist, M. Van Roozendaal, T. Wagner und F. Wittrock (2002). „Comparison of measurements and model calculations of stratospheric bromine monoxide“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **107**:D19. 4398, ACH 11–1–ACH 11–18. ISSN: 2156-2202. DOI: [10.1029/2001JD000940](https://doi.org/10.1029/2001JD000940).
- Sinnhuber, B.-M., A. Rozanov, N. Sheode, O. T. Afe, A. Richter, M. Sinnhuber, F. Wittrock und J. P. Burrows (2005). „Global observations of stratospheric bromine monoxide from SCIAMACHY“. *Geophys. Res. Lett.*, **32**: 393–408. DOI: [doi:10.1029/2005GL023839](https://doi.org/10.1029/2005GL023839).
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland und D. J. Wuebbles (1986). „On the depletion of Antarctic ozone“. *Nature*, **321**: 755–758.
- Stachnik, R. A., L. Millán, R. Jarnot, R. Monroe, C. McLinden, S. Köhl, J. Pukite, M. Shiotani, M. Suzuki, Y. Kasai, F. Goutail, J.P. Pommereau, M. Dorf und K. Pfeilsticker (2013). „Stratospheric BrO abundance measured by a balloon-borne submillimeterwave radiometer“. *Atmos. Chem. Phys.*, **26**: 3307–3319. DOI: [doi:10.5194/acp-13-3307-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-3307-2013).
- Steck, T. (2002). „Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems“. *Applied Optics*, **41**:9, 1778–1797. DOI: [10.1364/AO.41.001788](https://doi.org/10.1364/AO.41.001788).
- Sturges, W. T., D. E. Oram, L. J. Carpenter, S. A. Penkett und A. Engel (2000). „Bromine as a source of stratospheric bromine“. *Geophysical Research Letters*, **27**:14, 2081–2084. ISSN: 1944-8007. DOI: [10.1029/2000GL011444](https://doi.org/10.1029/2000GL011444).
- Stutz, J. und U. Platt (1996). „Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods“. *Applied Optics*, **35**:30, 6041–6053. DOI: [10.1364/AO.35.006041](https://doi.org/10.1364/AO.35.006041).
- Stutz, J., B. Werner, M. Spolaor, L. Scalone, J. Festa, C. Tsai, R. Cheung, S. F. Colosimo, U. Tricoli, R. Raecke, R. Hossaini, M. P. Chipperfield, W. Feng, R.-S. Gao, E. J. Hintsa, J. W. Elkins, F. L. Moore, B. Daube, J. Pittman, S. Wofsy und K. Pfeilsticker (2017). „A new Differential Optical Absorption Spectroscopy instrument to study atmospheric chemistry from a high-altitude unmanned aircraft“. *Atmos. Meas. Tech.*, **10**: 1017–1042. DOI: [doi:10.5194/amt-10-1017-2017](https://doi.org/10.5194/amt-10-1017-2017).
- Suttiwong, N. (2010). *Development and characterization of the balloon borne instrument TELIS (TErahertz and submillimeter LIMb Sounder): 1.8 THz receiver*, Dissertation. Universität Bremen.
- Thomason, L. W. und G. Taha (2003). „SAGE III aerosol extinction measurements: Initial results“. *Geophysical Research Letters*, **30**:12, 1631. DOI: [10.1029/2003GL017317](https://doi.org/10.1029/2003GL017317).
- Thomason, L. W., N. Ernest, L. Millán, L. Rieger, A. Bourassa, J.-P. Vernier, G. Manney, B. Luo, F. Arfeuille und T. Peter (2018). „A global space-based stratospheric aerosol climatology: 1979–2016“. *Earth System Science Data*, **10**:1, 469–492. DOI: [10.5194/essd-10-469-2018](https://doi.org/10.5194/essd-10-469-2018).
- Tikhonov, A. N. (1963). „Solution of incorrectly formulated problems and the regularization method“. *Soviet Mathematics Doklady*, **5**: 1035–1038.
- Vandaele A., C., C. Hermans, C. Simon P., M. Carleer, R. Colin, S. Fally, F. Macute-rienne M., A. Jenouvrier und B. Coquart (1998). „Measurements of the NO₂ absorption cross section from 42,000–10,000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 and 294 K“.

- Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **59**:3-5, 171–184. URL: spectrolab.aeronomie.be/pdf/no2_ref2_vandaele_jqsrt98.pdf.
- Vandaele A., C., C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, F. Merienne M., A. Jenouvrier und R. Colin (2003). „Absorption cross-section of NO₂: simulation of temperature and pressure effects“. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **76**: 373–391. DOI: [10.1016/S0022-4073\(02\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(02)00064-X).
- Volk, C., C. Neumann, S. Kazarski, S. Fringes, S. Engels, F. Haupt, A. Müller und C. Stampfer (2013). „Probing relaxation times in graphene quantum dots“. *Nature Communications*, **4**: 1753. DOI: [10.1038/ncomms2738](https://doi.org/10.1038/ncomms2738).
- Wagner, T., J. P. Burrows, T. Deutschmann, B. Dix, C. von Friedeburg, U. Friess, F. Hendrick, K.-P. Heue, H. Irie, H. Iwabuchi, Y. Kanaya, C. McLinden, H. Oetjen, E. Palazzi, A. Petritoli, U. Platt, O. Postolyakov, J. Pukite, A. Richter, M. von Roozendeal, V. Rozanov, R. Sinreich, S. Sanghavi und F. Wittrock (2007). „Comparison of box-air-mass-factors and radiances for Multiple-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) geometries calculated from different UV/visible radiative transfer models“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**:7, 1809–1833. DOI: [10.5194/acp-7-1809-2007](https://doi.org/10.5194/acp-7-1809-2007).
- Wagner, T., S. Beirle und T. Deutschmann (2009). „Three-dimensional simulation of the Ring effect in observations of scattered sun light using Monte Carlo radiative transfer models“. *Atmospheric Measurement Techniques*, **2**:1, 113–124. DOI: [10.5194/amt-2-113-2009](https://doi.org/10.5194/amt-2-113-2009).
- Wahner, A., A. R. Ravishankara, S. P. Sander und R. R. Friedl (1988). „Absorption cross section of BrO between 312 and 385 nm at 298 and 223 K“. *Chemical Physics Letters*, **152**:6, 507–512. DOI: [10.1016/0009-2614\(88\)80450-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)80450-0).
- Wales, P. A., R. J. Salawitch, J. M. Nicely, D. C. Anderson, T. P. Canty, S. Baidar, B. Dix, T. K. Koenig, R. Volkamer, D. Chen, L. G. Huey, D. J. Tanner, C. A. Cuevas, R. P. Fernandez, D. E. Kinnison, J.-F. Lamarque, A. Saiz-Lopez, E. L. Atlas, S. R. Hall, M. A. Navarro, L. L. Pan, S. M. Schauffler, M. Stell, S. Tilmes, K. Ullmann, A. J. Weinheimer, H. Akiyoshi, M. P. Chipperfield, M. Deushi, S. S. Dhomse, W. Feng, P. Graf, R. Hossaini, P. Jöckel, E. Mancini, M. Michou, O. Morgenstern, L. D. Oman, G. Pitari, D. A. Plummer, L. E. Revell, E. Rozanov, D. Saint-Martin, R. Schofield, A. Stenke, K. A. Stone, D. Visioni, Y. Yamashita und G. Zeng (2018). „Stratospheric Injection of Brominated Very Short-Lived Substances: Aircraft Observations in the Western Pacific and Representation in Global Models“. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **123**:10, 5690–5719. DOI: [10.1029/2017JD027978](https://doi.org/10.1029/2017JD027978).
- Wamsley, P. R., J. W. Elkins, D. W. Fahey, G. S. Dutton, R. C. Volk C. M. Myers, S. A. Montzka, J. H. Butler, A. D. Clarke, P. J. Fraser, L. P. Steele, M. P. Lucarelli, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, D. R. Blake, F. S. Rowland, W. T. Sturges, J. M. Lee, S. A. Penkett, A. Engel, R. M. Stimpfle, K. R. Chan, D. K. Weisenstein, M. K. W. Ko und R. J. Salawitch (1998). „Distribution of halon-1211 in the upper troposphere and lower stratosphere and the 1994 total bromine budget“. *J. Geophys. Res.*, **103**:D1, 1513–1526.
- Weidner, F., H. Bösch, H. Bovensmann, J. P. Burrows, A. Butz, C. Camy-Peyret, M. Dorf, K. Gerilowski, W. Gurlit, U. Platt, C. von Friedeburg, T. Wagner und K. Pfeilsticker (2005). „Balloon-borne limb profiling of UV/vis skylight radiances, O₃, NO₂, and BrO:

- technical set-up and validation of the method“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**:5, 1409–1422. DOI: [10.5194/acp-5-1409-2005](https://doi.org/10.5194/acp-5-1409-2005).
- Wendisch, M. und P. Yang (2012). *Theory of Atmospheric Radiative Transfer*. Physics textbook. Wiley. ISBN: 9783527408368.
- Werner, B., J. Stutz, M. Spolaor, L. Scalone, R. Raecke, J. Festa, F. Colosimo, R. Cheung, C. Tsai, R. Hossaini, M. P. Chipperfield, G. S. Taverna, W. Feng, J. W. Elkins, D. W. Fahey, R.-S. Gao, E. J. Hints, T. D. Thornberry, F. L. Moore, M. A. Navarro, E. Atlas, B. Daube, J. Pittman, S. Wofsy und K. Pfeilsticker (2017). „Probing the subtropical lowermost stratosphere, tropical upper troposphere, and tropopause layer for inorganic bromine“. *Atmos. Chem. Phys.*, **27**:21, 1161–1186. DOI: [doi:10.5194/acp-17-1161-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-1161-2017).
- Wetzel, G., H. Oelhaf, M. Höpfner, F. Friedl-Vallon, A. Ebersoldt, T. Gulde, S. Kazarski, O. Kirner, A. Kleinert, G. Maucher, H. Nordmeyer, J. Orphal, R. Ruhnke und B.-M. Sinnhuber (2017). „Diurnal variations of BrONO₂ observed by MIPAS-B at midlatitudes and in the Arctic“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**:23, 14631–14643. DOI: [10.5194/acp-17-14631-2017](https://doi.org/10.5194/acp-17-14631-2017).
- Wilmouth, D. M., T. F. Hanisco, N. M. Donahue und J. G. Anderson (1999). „Fourier Transform Ultraviolet Spectroscopy of the $A^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ Transition of BrO“. *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**:45, 8935–8945. DOI: [10.1021/jp991651o](https://doi.org/10.1021/jp991651o).
- WMO (2007). „Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, *World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, Report 50*“.
- (2014). „Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, *World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, Report 55*“.
- (2019). „Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, *World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, Report 58*“.
- Wofsy, S. C., M. B. McElroy und Y. L. Yung (1975). „The chemistry of atmospheric bromine“. *Geophysical Research Letters*, **2**:6, 215–218. DOI: [10.1029/GL002i006p00215](https://doi.org/10.1029/GL002i006p00215).
- Ziemke, J. R. und S. Chandra (2012). „Development of a climate record of tropospheric and stratospheric column ozone from satellite remote sensing: evidence of an early recovery of global stratospheric ozone“. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**:13, 5737–5753. DOI: [10.5194/acp-12-5737-2012](https://doi.org/10.5194/acp-12-5737-2012).