

ALFRED-WEGENER-INSTITUT HELMHOLTZ-ZENTRUM FÜR POLAR-  
UND MEERESFORSCHUNG

Forschungsstelle Potsdam

DISSERTATION

---

**Das extrapolare SWIFT-Modell:  
Schnelle stratosphärische Ozonchemie für  
globale Klimamodelle**

---

*Autor:*

Daniel KREYLING

*Betreuer:*

PD Dr. Markus REX

Prof. Dr. Ulrike LANGEMATZ

*zur Erlangung des akademischen Grades*

*“doctor rerum naturalium”*

*Dr. rer. nat.*

*eingereicht an der*

Freien Universität Berlin  
Fachbereich Geowissenschaften

Potsdam, den 26. Mai 2016

Gutachter/in: Prof. Dr. Ulrike LANGEMATZ

Anschrift: Institut für Meteorologie Freie Universität Berlin  
Carl-Heinrich-Becker-Weg 6-10  
12165 Berlin

Gutachter/in: PD Dr. Markus REX

Anschrift: Alfred-Wegener-Institut Helmholtz-Zentrum für  
Polar- und Meeresforschung  
Telegrafenberg A43  
14473 Potsdam

Termin der Disputation: 8. Juli 2016



Das extrapolare SWIFT-Modell: Schnelle stratosphärische Ozonchemie für globale Klimamodelle von Daniel Kreyling ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz.



# *Kurzfassung*

## **Das extrapolare SWIFT-Modell: Schnelle stratosphärische Ozonchemie für globale Klimamodelle**

Das Ziel dieser Promotion ist die Entwicklung eines interaktiven und numerisch-effizienten stratosphärischen Ozonchemiemodells für die extrapolaren Breiten globaler Klimamodelle. In Klimamodellen wird die Ozonschicht auf Grund des hohen Rechenaufwands zur Berechnung der vollständigen Ozonchemie häufig durch „vorgeschriebene Ozonfelder“, d.h. Klimatologien, realisiert. Diese Methode berücksichtigt nicht die Wechselwirkungen zwischen atmosphärischer Dynamik und Ozonchemie und vernachlässigt die interannuale Variabilität der Ozonschicht, sowie die Interaktion zwischen Klimaänderungen und Ozonschicht. Diverse Studien [Calvo *et al.*, 2015, Gillett und Thompson, 2003, Thompson und Solomon, 2002] belegen, dass eine ungenügende Repräsentation der Ozonschicht negativen Einfluss auf die Ergebnisse der Klimasimulation hat. Bereits existierende schnelle Ozonschemata [Cariolle und Teysseire, 2007, McLinden *et al.*, 2000] Taylor-entwickeln Ozonänderungsraten linear um Referenzzustände des Ozonmischungsverhältnis, der Temperatur und der lokalen Ozonsäule. In Klimaänderungsszenarien abseits der Referenzzustände erzeugen diese Modelle keine befriedigende Darstellung der Ozonschicht. Das SWIFT-Modell nutzt einen anderen Ansatz, bei dem das vollständige chemische Reaktionssystem eines stratosphärischen Chemiemodells berücksichtigt wird und somit auch nicht-lineare Zusammenhänge und die Variabilität der ozonzerstörenden Spezies.

Das SWIFT-Modell besteht aus einem polaren und einem extrapolaren Modul. Das polare Modul berechnet polarwirbel-gemittelte Ozonverlustraten auf Grundlage eines gekoppelten Differentialgleichungssystems mit freien Koeffizienten, die durch Simulationen eines vollständigen Chemiemodells bestimmt werden [Wohltmann *et al.*, 2016]. Der extrapolare Teil des SWIFT-Modells, den diese Dissertation vorstellt, approximiert die Ozonänderungsraten des vollständigen Chemiemodells durch algebraische Funktionen. Im vollständigen Modell sind die Ozonänderungsraten eine Funktion von etwa 55 Anfangs- und Randbedingungen (z.B. diverse chemische Spezies und atmosphärische Parameter), die eine 55-dimensionale Hyperfläche erzeugen. Die Form der Hyperfläche wird durch die numerische Ausgabe mehrerer Simulationen mit dem vollständigen Modell charakterisiert. Durch geeignete Linearkombinationen der 55 unabhängigen Variablen lässt sich deren Anzahl auf die folgenden neun Variablen reduzieren: geographische Breite, Druckhöhe, Temperatur, lokale Ozonsäule, das Ozonmischungsverhältnis und die Mischungsverhältnisse der ozonzerstörenden chemischen Familien ( $\text{Cl}_y$ ,  $\text{Br}_y$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{HO}_y$ ). Diese neun Variablen beschreiben die Form der 55-dimensionalen Hyperfläche ausreichend genau. Ein 9-dimensionales Polynom vierten Grades wird in einem automatisierten Verfahren an die 9-dimensionale Funktion approximiert. Pro Monat wird ein globalgültiges Polynom zur Berechnung der jeweiligen Ozonänderungsraten über 24 Stunden bestimmt. Das vollständige Modell, an dessen Ergebnissen die Polynome bestimmt werden, ist das Chemie- und Transportmodell ATLAS. Zwei ATLAS-Simulationen aus unterschiedlichen Dekaden und von jeweils 2,5 Jahren Dauer bilden die Datengrundlage (Trainingsdaten) der Approximation. Die Berücksichtigung möglichst viel stratosphärischer Variabilität in den Trainingsdaten

(z.B. QBO-Phasen, Variabilität der Polarwirbel) ist ein entscheidender Aspekt für die Robustheit des SWIFT-Modells.

Die systematischen Abweichungen zwischen ATLAS und SWIFT verursachen in den zentralen Bereichen des 9-dimensionalen Parameterraums weniger als 0,5% Veränderung der Ozonmischungsverhältnisse pro Tag. In den Randbereichen des Parameterraums können sie bis zu 4%/Tag betragen. Die maximalen Fehler entstehen insbesondere dort wo die Dichte der Trainingsdaten gering ist, d.h. für sehr seltene atmosphärische Zustände. Starke Gradienten der Ozonänderungsraten und Nicht-Linearitäten sind hingegen keine signifikanten Fehlerquellen. Simulationen mit dem extrapolaren SWIFT-Modul, integriert in das ATLAS-CTM, zeigen, dass sich die systematischen Fehler nicht akkumulieren und SWIFT über einen Zeitraum von 10 Jahren eine stabile Ozonschicht simuliert, die der Ozonschicht im vollständigen ATLAS-CTM sehr nahe kommt. Die interannuale Variabilität der Stratosphäre und die durch planetare Wellen verursachten horizontalen Gradienten der Ozonverteilung werden von SWIFT gut wiedergegeben. Abweichungen zwischen stratosphärischen Ozonsäulen aus ATLAS und SWIFT betragen im Schnitt weniger als  $\pm 15$  DU. Im Vergleich zu existierenden schnellen Ozonschemata erreicht SWIFT-extrapolar insbesondere in den mittleren und hohen Breiten eine Verbesserung. Die numerische Effizienz des Moduls wird durch den geringen Rechenaufwand zur Auswertung von algebraischen Polynomen mit 30 – 100 Termen gewährleistet. Damit ist SWIFT etwa um einen Faktor  $10^4$  schneller als das Chemiemodell im ATLAS-CTM.

# Abstract

## The extrapolar SWIFT-model: Fast stratospheric ozone chemistry for global climate models

The goal of this PhD-thesis was the development of a fast yet accurate chemistry scheme for an interactive calculation of the extrapolar stratospheric ozone layer. The SWIFT-model is mainly intended for use in Global Climate Models (GCMs). For computing-time reasons GCMs often do not employ full stratospheric chemistry modules, but use prescribed ozone instead. This method does not consider the interaction between atmospheric dynamics and the ozone layer and can neither resolve the inter-annual variability of the ozone layer nor respond to climatological trends. Various studies [Calvo *et al.*, 2015, Gillett und Thompson, 2003, Thompson und Solomon, 2002] have pointed out these insufficiencies. Existing fast ozone schemes, as in Cariolle und Teysseire [2007] and McLinden *et al.* [2000], use a Taylor expansion of the first order to expand the rate of change of ozone about reference conditions of ozone mixing ratio, temperature and the locale ozone column and thus can not sufficiently adept to climate change scenarios, differing from the reference conditions. The SWIFT-model, in contrast, considers the full chemical system of a stratospheric chemistry model, including non-linearities and fluctuations of ozone depleting species, to determine the rate of change of ozone.

The SWIFT-model consists of two modules, a polar and an extrapolar module. The polar module calculates vortex-averaged ozone loss by solving a set of coupled differential equations for the key species in polar ozone chemistry. Coefficients of the equation system are determined by simulations with a full chemistry model [Wohltmann *et al.*, 2016]. This dissertation presents the extrapolar SWIFT-module, where we use algebraic functions to approximate the rate of change of ozone of the full model. In the full model, 55 initial and boundary conditions (e.g. various chemical species and atmospheric parameters) determine the function of rate of change of ozone, creating a 55-dimensional hypersurface. The numerical output of several simulations with the full model characterize the shape of the hypersurface. Using linear combinations of these variables, we can reduce the parameter space to the following nine dimensions: latitude, pressure, temperature, local ozone column, mixing ratio of ozone and of the ozone depleting families ( $\text{Cl}_y$ ,  $\text{Br}_y$ ,  $\text{NO}_y$  and  $\text{HO}_y$ ). These nine variables sufficiently describe the shape of the 55-dimensional hypersurface. An automated procedure fits 9-dimensional polynomials of degree four to the reduced function. One global polynomial per month is determined which calculates the rate of change of ozone over 24 h. The full model used to fit the polynomials is the chemistry- and transport-model ATLAS. Two 2.5-years ATLAS-simulations from separate decades constitute the fitting-dataset. A key aspect for the robustness of the SWIFT-model is the incorporation of a wide range of stratospheric variability in the fitting-datasets.

The systematic error between ATLAS and SWIFT causes the ozone mixing ratios to drift by less than 0.5% per day in the central regions of the 9-dimensional parameter space. Higher errors are located in the boundary regions, where the sampling density of the fitting-dataset is low, i.e. for rarely occurring atmospheric conditions. Here, the errors can rise to 4% per day. However, steep ozone gradients and non-linearities in the rate of change

function are not the sources of significant errors. The extrapolar SWIFT-module has been integrated into the ATLAS-CTM as an optional chemistry scheme. Simulations with SWIFT in ATLAS have proven that the systematic error does not accumulate in the course of a run. In a 10 year simulation SWIFT has continuously produced a stable annual cycle, with inter-annual variations of the ozone layer well comparable to the full ATLAS-CTM. Horizontal gradients in the ozone distribution due to planetary waves, are well resolved by SWIFT. The average deviations between partial ozone columns in ATLAS and SWIFT are less than  $\pm 15$  DU. Especially in the mid- and high-latitudes the extrapolar SWIFT-module yields better results than existing fast ozone schemes. The application of SWIFT requires the calculation of polynomials with 30 – 100 terms. Nowadays, computers can solve such polynomials at thousands of grid points in seconds. Therefore SWIFT provides the desired numerical efficiency and computes the ozone layer  $10^4$  times faster than the chemistry model in the ATLAS-CTM.



# Inhaltsverzeichnis

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Kurzfassung</b>                                    | <b>v</b>    |
| <b>Abstract</b>                                       | <b>vii</b>  |
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>                             | <b>ix</b>   |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>                          | <b>xi</b>   |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>                            | <b>xiii</b> |
| <b>Abkürzungsverzeichnis</b>                          | <b>xv</b>   |
| <b>Symbole &amp; Einheiten</b>                        | <b>xvii</b> |
| <b>1 Einführung und Motivation</b>                    | <b>1</b>    |
| 1.1 Einführung . . . . .                              | 1           |
| 1.2 Motivation . . . . .                              | 3           |
| <b>2 Grundlagen</b>                                   | <b>7</b>    |
| 2.1 Stratosphärischer Transport und Dynamik . . . . . | 7           |
| 2.2 Gasphasen Ozonchemie . . . . .                    | 9           |
| 2.2.1 Chapman-Zyklus . . . . .                        | 9           |
| 2.2.2 Chemische Lebenszeiten . . . . .                | 9           |
| 2.2.3 Katalytische Ozonabbauzyklen . . . . .          | 12          |
| 2.3 Heterogene Ozonchemie . . . . .                   | 15          |
| 2.4 Repro-Modellierung . . . . .                      | 16          |
| 2.4.1 Methodik der Repro-Modellierung . . . . .       | 17          |
| 2.4.2 Householdertransformation . . . . .             | 20          |
| 2.5 Das Chemie- und Transportmodell ATLAS . . . . .   | 22          |
| <b>3 Das extrapolare SWIFT-Modul</b>                  | <b>25</b>   |
| 3.1 Konzept des SWIFT-Modells . . . . .               | 25          |
| 3.1.1 Polares Modul . . . . .                         | 25          |
| 3.1.2 Extrapolares Modul . . . . .                    | 26          |
| 3.1.3 Chemische Regime im SWIFT-Modell . . . . .      | 28          |
| 3.2 Daten . . . . .                                   | 30          |
| 3.2.1 ATLAS-CTM Konfiguration . . . . .               | 30          |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.2.2    | Trainings- und Testdatensätze . . . . .                          | 31         |
| 3.3      | Approximationsalgorithmus . . . . .                              | 34         |
| 3.3.1    | Polynomeigenschaften . . . . .                                   | 34         |
| 3.3.2    | Approximationsalgorithmus . . . . .                              | 36         |
| 3.4      | Gültigkeitsbereich der Polynome . . . . .                        | 38         |
| 3.4.1    | Gültigkeit der Polynome . . . . .                                | 38         |
| 3.4.2    | Domänenpolynom . . . . .   | 40         |
| 3.4.3    | Anwendung des Domänenpolynoms . . . . .                          | 44         |
| <b>4</b> | <b>Validierung der <math>\Delta O_x</math>-Polynome</b>          | <b>47</b>  |
| 4.1      | Vergleich der $O_x$ -Änderungsraten . . . . .                    | 47         |
| 4.2      | Fehlerabschätzung . . . . .                                      | 49         |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse der SWIFT-Simulationen</b>                         | <b>53</b>  |
| 5.1      | SWIFT im ATLAS-CTM . . . . .                                     | 53         |
| 5.2      | Zweijährige Simulation . . . . .                                 | 54         |
| 5.3      | Zehnjährige Simulation . . . . .                                 | 71         |
| 5.4      | Vergleich von SWIFT-extrapolar mit dem Cariolle-Schema . . . . . | 73         |
| 5.5      | Rechenzeit von SWIFT-extrapolar . . . . .                        | 75         |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                              | <b>77</b>  |
| 6.1      | Zusammenfassung . . . . .  | 77         |
| 6.2      | Ausblick . . . . .   | 80         |
| 6.2.1    | SWIFT im EMAC-CCM . . . . .                                      | 80         |
| 6.2.2    | Getrennte Approximation von Produktion und Verlust . . . . .     | 80         |
| 6.2.3    | Approximation der ozonerstörenden Familien . . . . .             | 81         |
| <b>A</b> | <b>Anhang: Alternative Ansätze</b>                               | <b>83</b>  |
| <b>B</b> | <b>Anhang: Zusätzliche Abbildungen</b>                           | <b>85</b>  |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                      | <b>97</b>  |
|          | <b>Danksagung</b>  | <b>103</b> |
|          | <b>Erklärung</b>   | <b>104</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Residualzirkulation . . . . .   | 8  |
| 2.2  | $O_x$ -Lebenszeit . . . . .   | 11 |
| 3.1  | Chemische Regime der Stratosphäre . . . . .                             | 30 |
| 3.2  | Definition von $\Delta O_x$ . . . . .                                   | 32 |
| 3.3  | Verteilung der ATLAS-Trajektorien . . . . .                             | 34 |
| 3.4  | Residuenbestimmung an Testdaten . . . . .                               | 39 |
| 3.5  | Gültigkeit der Polynome . . . . .                                       | 40 |
| 3.6  | 2D-Beispiel des Domänenpolynom . . . . .                                | 43 |
| 3.7  | Domänenpolynom Januar . . . . .   | 44 |
| 4.1  | $\Delta O_x$ -ATLAS vs. $\Delta O_x$ -SWIFT Testdatensätze . . . . .    | 48 |
| 4.2  | Fehler der 12 $\Delta O_x$ -Polynome . . . . .                          | 50 |
| 4.3  | Projektionen des Fehlers $Q$ Januar . . . . .                           | 51 |
| 5.1  | Monatsmittel der $O_x$ -Mischungsverhältnisse, Jan.–Juni 2005 . . . . . | 57 |
| 5.2  | Monatsmittel der $O_x$ -Mischungsverhältnisse, Juli–Dez. 2005 . . . . . | 58 |
| 5.3  | Monatsmittel der $O_x$ -Mischungsverhältnisse, Jan.–Juni 2006 . . . . . | 59 |
| 5.4  | Monatsmittel der $O_x$ -Mischungsverhältnisse, Juli–Dez. 2006 . . . . . | 60 |
| 5.5  | Monatsmittel des Zonalwinds über Singapur (QBO) . . . . .               | 61 |
| 5.6  | Monatsmittel der $O_x$ -Konzentrationen, Jan.–Juni 2005 . . . . .       | 62 |
| 5.7  | Monatsmittel der $O_x$ -Konzentrationen, Juli–Dez. 2005 . . . . .       | 63 |
| 5.8  | Monatsmittel der $O_x$ -Konzentrationen, Jan.–Juni 2006 . . . . .       | 64 |
| 5.9  | Monatsmittel der $O_x$ -Konzentrationen, Juli–Dez. 2006 . . . . .       | 65 |
| 5.10 | Partielle Ozonsäule versus Aura MLS-Klimatologie . . . . .              | 66 |
| 5.11 | Monatsmittel der partiellen Ozonsäule, Jan.–Juni 2005 . . . . .         | 67 |
| 5.12 | Monatsmittel der partiellen Ozonsäule, Juli–Dez. 2005 . . . . .         | 68 |
| 5.13 | Monatsmittel der partiellen Ozonsäule, Jan.–Juni 2006 . . . . .         | 69 |
| 5.14 | Monatsmittel der partiellen Ozonsäule, Juli–Dez. 2006 . . . . .         | 70 |
| 5.15 | Monatsmittel der partiellen Ozonsäule über Potsdam . . . . .            | 72 |
| 5.16 | Streudiagramme täglicher Ozonsäulen über Potsdam . . . . .              | 73 |
| 5.17 | Totale Ozonsäulen des Cariole-Schemas . . . . .                         | 74 |
| 5.18 | Partielle Ozonsäulen des extrapolaren SWIFT-Moduls . . . . .            | 75 |
| B.1  | Projektionen des Fehlers $Q$ Februar . . . . .                          | 85 |
| B.2  | Projektionen des Fehlers $Q$ März . . . . .                             | 86 |
| B.3  | Projektionen des Fehlers $Q$ April . . . . .                            | 87 |
| B.4  | Projektionen des Fehlers $Q$ Mai . . . . .                              | 88 |
| B.5  | Projektionen des Fehlers $Q$ Juni . . . . .                             | 89 |

|  |    |
|--|----|
| B.6 Projektionen des Fehlers $Q$ Juli . . . . .      | 90 |
| B.7 Projektionen des Fehlers $Q$ August . . . . .    | 91 |
| B.8 Projektionen des Fehlers $Q$ September . . . . . | 92 |
| B.9 Projektionen des Fehlers $Q$ Oktober . . . . .   | 93 |
| B.10 Projektionen des Fehlers $Q$ November . . . . . | 94 |
| B.11 Projektionen des Fehlers $Q$ Dezember . . . . . | 95 |

# Tabellenverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Reaktive Gase und Reservoorgase . . . . .                  | 14 |
| 3.1 | Variablen in SWIFT-extrapolar . . . . .                    | 28 |
| 3.2 | Normierung der unabhängigen Variablen . . . . .            | 35 |
| 3.3 | Polynomlänge . . . . .                                     | 36 |
| 6.1 | Quellen und Senken der ozonzerstörenden Familien . . . . . | 82 |



# Abkürzungsverzeichnis

|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>ATLAS</b>    | Alfred Wegener InsTitute <b>L</b> Agrangian Chemistry/Trans-<br>port <b>S</b> ystem        |
| <b>Aura MLS</b> | Aura Microwave <b>L</b> imb <b>S</b> ounder  |
| <b>BDZ</b>      | <b>B</b> rewer- <b>D</b> obson- <b>Z</b> irkulation  |
| <b>CCM</b>      | Chemistry <b>C</b> limate <b>M</b> odel  |
| <b>CTM</b>      | Chemistry <b>T</b> ransport <b>M</b> odel  |
| <b>DGL</b>      | <b>D</b> ifferential <b>G</b> leichung   |
| <b>DGLS</b>     | <b>D</b> ifferential <b>G</b> leichung <b>S</b> ystem                                      |
| <b>DNS</b>      | <b>D</b> esoxyribo <b>N</b> uklein <b>S</b> äure   |
| <b>ECMWF</b>    | <b>E</b> uropean <b>C</b> entre for <b>M</b> edium-Range <b>W</b> eather <b>F</b> orecasts |
| <b>ECHAM</b>    | <b>E</b> CMWF <b>H</b> AMburg  |
| <b>EMAC</b>     | <b>E</b> CHAM <b>M</b> essy <b>A</b> tmospheric <b>C</b> hemistry                          |
| <b>ENSO</b>     | <b>E</b> l <b>N</b> ino- <b>S</b> outhern <b>O</b> scillation                              |
| <b>ERA</b>      | <b>E</b> uropean <b>R</b> e <b>A</b> nalysis   |
| <b>FCKW</b>     | <b>F</b> lur <b>C</b> hlor <b>K</b> ohlen <b>W</b> asserstoffe                             |
| <b>GCM</b>      | <b>G</b> eneral <b>C</b> irculation <b>M</b> odel  |
| <b>HALOE</b>    | <b>H</b> ALogen <b>O</b> ccultation <b>E</b> xperiment                                     |
| <b>KPP</b>      | <b>K</b> inetic <b>P</b> re- <b>P</b> rocessor   |
| <b>LUT</b>      | <b>L</b> ook- <b>U</b> p <b>T</b> able   |
| <b>MESSy</b>    | <b>M</b> odular <b>E</b> arth <b>S</b> ubmodel <b>S</b> ystem                              |
| <b>NAT</b>      | <b>N</b> itric <b>A</b> cid <b>T</b> rihydrate   |
| <b>PSC</b>      | <b>P</b> olar <b>S</b> tratospheric <b>C</b> loud  |
| <b>QBO</b>      | <b>Q</b> uasi- <b>B</b> iennale <b>O</b> szillation  |
| <b>STS</b>      | <b>S</b> upercooled <b>T</b> ernary <b>S</b> olution                                       |
| <b>SWIFT</b>    | <b>S</b> emi-empirical <b>W</b> eighted <b>I</b> terative <b>F</b> it <b>T</b> echnique    |

|             |   |
|-------------|---|
| <b>TTL</b>  | <b>Tropical Tropopause Layer</b>        |
| <b>TOMS</b> | <b>Total Ozone Mapping Spectrometer</b> |
| <b>UV</b>   | <b>Ultra Violet</b>                     |



# Symbole & Einheiten

|                   |   |  |
|-------------------|---|--|
| [A]               | Konzentration der Spezies A                       | $\text{cm}^{-3}$                                       |
| A                 | Volumenmischungsverhältnis der Spezies A          | 1  |
| $A_x$             | Volumenmischungsverhältnis der reaktiven Spezies  | 1  |
| $A_y$             | Volumenmischungsverhältnis der chemischen Familie | 1  |
| DU                | Dobson Einheit (100 DU = 1 mm reine Ozonsäule)    | $0,4462 \text{ mmol m}^{-2}$                           |
| $h$               | Planck Konstante                                  | $6,626\,070 \times 10^{-34} \text{ Js}$                |
| mPV               | modifizierte Potentielle Vortizität               | $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ |
| ppb               | Teil von einer Milliarden                         | $10^{-9}$  |
| ppm               | Teil von einer Millionen                          | $10^{-6}$  |
| ppt               | Teil von einer Billionen                          | $10^{-12}$   |
| PVU               | Potentielle Vortizitätseinheit                    | $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ |
| Q                 | Fehlergröße                                       | % pro 24 Stunden                                       |
| T                 | Temperatur  | K  |
| topO <sub>3</sub> | lokale Ozonsäule                                  | DU   |
| z                 | Druckhöhe   | m  |
| $\zeta$           | vertikale Hybrid-Koordinate                       | K  |
| $\theta$          | potentielle Temperatur                            | K  |
| $\lambda$         | Wellenlänge                                       | m  |
| $\nu$             | Frequenz  | $\text{s}^{-1}$  |
| $\tau$            | chemische Lebenszeit                              | s  |
| $\phi$            | geographische Breite                              | °  |



# Kapitel 1

## Einführung und Motivation

### 1.1 Einführung

Die Ozonschicht der Erdatmosphäre befindet sich hauptsächlich in 20 km bis 40 km Höhe in der unteren und mittleren Stratosphäre. Gegenüber anderen Atmosphärenschichten zeichnet sie sich durch stark erhöhte Ozonkonzentrationen aus. In diesen Höhen photolysiert hochenergetische Sonnenstrahlung molekularen Sauerstoff, der in zwei Sauerstoffatome zerfällt und mit anderen Sauerstoffmolekülen zu Ozon reagiert. Die wichtigste Eigenschaft der stratosphärischen Ozonschicht ist die Absorption sichtbarer und ultra-violetter Strahlung des Sonnenspektrums. Die absorbierte Energie erwärmt die Stratosphäre und führt zu einem Anstieg der Temperatur mit der Höhe, wodurch die Stratosphäre stabil geschichtet ist. An der Stratopause erreicht die Absorption ihr Maximum. Hier treffen hohe aktinische Flüsse auf den oberen Rand der Ozonschicht. Das Sonnenspektrum, welches die Troposphäre und die Erdoberfläche erreicht, ist in seinem UV-Anteil deutlich reduziert. Die Ökosysteme der Erde haben sich durch Evolution an die natürlichen Strahlungsverhältnisse auf der Erdoberfläche optimal angepasst. Eine erhöhte UV-Strahlendosis führt bei vielen Organismen zu Zellschädigungen und DNS-Mutationen [z.B. [van der Leun et al., 1998](#)]. Die stabile Schichtung der Stratosphäre hat wiederum entscheidenden Einfluss auf die Dynamik der Erdatmosphäre und das Klima. Veränderungen der stratosphärischen Ozonkonzentration haben somit unmittelbaren Einfluss auf das gesamte Erdsystem [z.B. [Müller, 2012](#)].

Die stratosphärische Ozonschicht wurde zum ersten mal 1913 von [Fabry und Buisson \[1913\]](#) mit UV-spektroskopischen Messungen nachgewiesen. Weitere wegweisende Beobachtungen und Erkenntnisse erzielte [Dobson \[1968\]](#) in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts. Mit Beginn erster operationeller Messungen der integrierten Ozonsäule wurde erstmals die Ozonschicht über längere Zeiträume vermessen. Die bodengebundenen Instrumente

an verschiedenen Standorten zeigten ab 1980 negative Trends der Ozonsäulen. Besonders während des südhemisphärischen Frühlings (September, Oktober) wurden über dem antarktischen Kontinent unerwartet niedrige Ozonsäulen gemessen [Farman *et al.*, 1985]. Das sogenannte „Ozonloch“ über der Antarktis war entdeckt. In den folgenden Jahren wurde die Existenz des „Ozonlochs“ durch Satellitenmessungen bestätigt und die Beobachtung der Ozonschicht auf den gesamten Globus ausgeweitet. Erst einige Jahre nach der Entdeckung des „Ozonlochs“ über der Antarktis konnte auch nach kalten Wintern in der Arktis verstärkter Ozonabbau nachgewiesen werden [Rex *et al.*, 1997, von der Gathen *et al.*, 1995].

Die negativen Trends in den mittleren Breiten seit 1980 ließen sich auf katalytische Ozonabbaureaktionen mit Chlor als Katalysator zurück führen [Molina und Rowland, 1974]. Die Chlorkonzentration in der Stratosphäre war durch den industriellen Einsatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) gestiegen. FCKWs gehören zu den chemisch langlebigen Halogenkohlenwasserstoffen. Die stabilen FCKWs können in der Troposphäre nicht abgebaut werden und gelangen vorwiegend in den Tropen in die Stratosphäre, wo sie schließlich durch hochenergetische Photonen photolysiert werden oder mit angeregtem Sauerstoff oxidieren. Dadurch wird das chemisch reaktive Chlor freigesetzt. Neben Chlor wurde auch für Brom ein effektiver katalytischer Ozonabbauzyklus identifiziert, dessen ozonabbauendes Potential höher ist als das von Chlor, durch die geringeren Bromkonzentrationen aber einen ähnlichen Anteil am Gesamtabbau hat. Brom ist ebenfalls in diversen industriell genutzten Halogenkohlenwasserstoffen enthalten.

Aufgrund dieser Erkenntnisse geriet die stratosphärische Ozonchemie in den 1980er und 1990er Jahren in den Fokus der internationalen Atmosphärenwissenschaft. In diesem Zeitraum wurden die Beobachtungsnetzwerke ausgebaut, chemische Reaktionsraten in Labormessungen präzisiert und das Verständnis der Chemie und Dynamik der Stratosphäre vertieft. Insbesondere wurde entdeckt, dass der drastische Ozonabbau im antarktischen und arktischen Polarwirbel durch heterogene Chemie auf polaren Stratosphärenwolken (Polar Stratospheric Clouds, PSCs) und nicht durch die Gasphasen-Chemie des Ozons verursacht wird [Solomon *et al.*, 1986]. Ein erster Meilenstein zum Schutz der Ozonschicht war mit dem 1987 beschlossenen Montreal Protokoll erreicht, einem multilateralen Umweltabkommen, mit dem Ziel, den industriellen Einsatz von Halogenkohlenwasserstoffen global einzudämmen. In den 4-jährlich erscheinenden „Scientific Assessments of Ozone Depletion“ der Weltorganisation für Meteorologie/Weltumweltorganisation (WMO/UNEP) [WMO, 1995, 1998, 2003, 2007, 2011, 2014] werden die wissenschaftlichen Fortschritte detailliert dokumentiert und zusammengefasst.

Integraler Bestandteil der Forschung der vergangenen Jahrzehnte lag in der Entwicklung stratosphärischer Chemiemodelle. Ebenso wichtig war die Vertiefung des Verständnisses

der stratosphärischen Dynamik und dem daraus resultierenden Transport von Spurengasen. Chemiemodelle berechnen die Änderungsraten der Konzentrationen chemischer Spezies auf der Grundlage von relevanten und bekannten chemischen Reaktionen bei gegebenen atmosphärischen Bedingungen. Durch Vergleich mit Beobachtungsdaten wird die Richtigkeit und Vollständigkeit des chemischen Modellsystems validiert. Aufgrund limitierter Rechenkapazitäten wurden zunächst sog. Box-Modelle (Null-dimensionale Modelle) oder eindimensionale (höhenaufgelöste) Modelle entwickelt. Zweidimensionale Modelle, wie in [Chipperfield und Pyle \[1988\]](#) eignen sich gut für die Simulation von Dynamik und Chemie in der zonal homogenen Stratosphäre und Mesosphäre, im Vergleich zur Troposphäre [[Brasseur et al., 1988](#)]. Es folgte die Entwicklung von euler'schen und lagrange'schen 3-dimensionalen Chemie- und Transportmodellen (CTM), die entweder mit zuvor assimilierten meteorologischen Daten (Windfelder, Temperatur, etc.) angetrieben werden [[Chipperfield, 2006](#), [McKenna et al., 2002](#)], oder an ein Klimamodell (General Circulation Model, GCM) gekoppelt sind [[Stenke et al., 2009](#)]. In [Krämer et al. \[2003\]](#) werden diverse Box-Modelle sowie 2D- und 3D-Modelle vorgestellt und verglichen. Zum heutigen Zeitpunkt enthalten stratosphärische Chemiemodelle bis zu 50 verschiedene chemische Spezies und drei- bis viermal so viele Reaktionen. Dabei werden Gasphasen-Chemie, heterogene Chemie und diverse Parametrisierungen für mikro-physikalische Prozesse (Tröpfchenbildung, Sedimentation, o.ä) berücksichtigt [[Wohltmann et al., 2010](#)]. Die hohe Komplexität der Modelle liefert einerseits gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den Beobachtungsdaten oder Reanalyseprodukten, verursacht aber andererseits hohen numerischen Rechenaufwand für das Lösen großer Differentialgleichungssysteme (DGLS).

## 1.2 Motivation

Zur Verbesserung von Klimasimulationen besteht ein großes Interesse an der Kopplung einer interaktiven Ozonschicht. Der Einfluss einer korrekt repräsentierten Ozonschicht in Klimamodellen, insbesondere an den Winterpolen, hat wesentlichen Einfluss sowohl auf die gesamte Modellatmosphäre als auch auf Oberflächenwerte, wie in [Gillett und Thompson \[2003\]](#), [Thompson und Solomon \[2002\]](#) oder [Calvo et al. \[2015\]](#) gezeigt wird. Klimamodelle die stratosphärische Ozonchemie berücksichtigen werden als gekoppelte Chemie-Klimamodelle (Chemistry-Climate Model, CCM) bezeichnet. Sie haben eine vertikal hoch aufgelöste Stratosphäre und verfügen über geeignete Parametrisierungen für Austauschprozesse zwischen Stratosphäre und Troposphäre, wie z.B. vertikale Schwerewellenausbreitung und Strahlungstransportschema [[Gerber et al., 2012](#)]. Die detaillierte Modellierung von Gasphasen- und heterogener Chemie, als auch des Spurengastransports der Stratosphäre, ermöglichen die Repräsentation einer dynamischen und interaktiven Ozonschicht. Der damit einhergehende Rechenaufwand für das CCM ist entsprechend hoch.

Gleichzeitige Kopplungen von weiteren Modellen, wie z.B. Ozeanmodellen sind dadurch häufig ausgeschlossen, so dass als untere Randbedingung oft vorgeschriebene Meeresoberflächentemperaturen verwendet werden müssen [Gerber *et al.*, 2012]. Für Klimasimulationen über Zeiträume von 100 Jahren sind CCMs nur eingeschränkt nutzbar. Eine gängige Methode zur Repräsentation der Ozonschicht in Klimasimulationen nutzt sogenanntes „vorgeschriebenes Ozon“ (prescribed ozone), also Ozonklimatologien aus Beobachtungsdaten. Diese Methode benötigt sehr geringen Rechenaufwand, kann aber, abgesehen vom Jahresgang der Ozonschicht, keine zeitliche und räumliche Variabilität generieren. Insbesondere die Ozongradienten entlang planetarer Wellen als auch der von Jahr zu Jahr variierende Ozonabbau der polaren Winterhemisphäre kann nicht wiedergegeben werden. Ebenso findet keine Wechselwirkung zwischen Ozonschicht und klimatologischen Trends statt.

Der Schlüsselaspekt für eine interaktive Ozonschicht in Klimamodellen ist die numerische Effizienz des Ozonschemas. Ein bereits frühzeitig verfolgter Ansatz waren Taylor-Entwicklungen erster Ordnung der Ozonänderungsraten um lokale Zustände. Cariolle und Déqué [1986] entwickelten als erste ein solches lineares Ozonmodell und berücksichtigten die Zustände von Ozonmischungsverhältnis, Temperatur und der Ozonsäule oberhalb eines Ortes in der Atmosphäre. Photochemische Produktions- und Verlustraten und mittlere Referenzzustände der drei unabhängigen Variablen wurden aus monatlich gemittelten 2-dimensionalen photochemischen Modellen bestimmt. Die partielle Ableitung der Ozonänderungsrate nach einer Unabhängigen wird auf einem festen Intervall um den Referenzzustand bestimmt. In einer überarbeiteten Version des linearen Modells wurde ein Ozonabbau-Term für heterogene Ozonchemie hinzugefügt [Cariolle und Teysedre, 2007]. Einen ähnlichen Ansatz verfolgten McLinden *et al.* [2000]. In diesem linearen Ozonschema (Linoz) wird die Ozonänderungsrate um Referenzzustände aus modellierten Klimatologien eines 3-dimensionalen CTM Taylor-entwickelt. Cariolle und Teysedre [2007] und McLinden *et al.* [2000] setzen voraus, dass die Variabilität der ozonzerstörenden chemischen Spezies als auch die ihrer Quellgase gering ist und somit nur geringen Einfluss auf die Ozonänderungsraten haben. Abweichungen der Spezieskonzentrationen von der mittleren Verteilung durch interannuale Variabilität oder klimatologische Trends werden folglich nicht berücksichtigt. Die linearen Taylor-Entwicklungen um einen Referenzzustand können die Nicht-Linearitäten der Ozonänderungsraten, die bei großen Fluktuationen der unabhängigen Variablen auftreten, nicht wiedergeben. Dies trifft insbesondere auf die Temperatur und die lokale Ozonsäule zu.

Das Ziel dieser Promotion ist die Entwicklung eines interaktiven und numerisch-effizienten Ozonschemas für globale Klimamodelle, welche auf dem vollständigen chemischen Reaktionssystem beruht und damit auch alle Nicht-Linearitäten des Systems berücksichtigt. Das Schema basiert auf der Approximation der Ozonänderungsraten aus einem vollständigen

stratosphärischen Chemiemodell durch Polynome höheren Grades. Die Gesamtheit der physikalischen und chemischen Prozesse der Ausgabe des vollständigen Modells wird bei der Bestimmung der monatlichen Polynome parametrisiert. Die globalgültigen Polynome sind eine Funktion der geographischen Breite, der Druckhöhe, der Temperatur, der lokalen Ozonsäule, des Ozonmischungsverhältnis und der Mischungsverhältnisse aller ozonzerstörenden Spezies. Nicht-Linearitäten der Ozonänderungsraten werden durch die Polynome höheren Grades abgebildet. Die Variabilität der Stratosphäre ist durch mehrjährige Simulationsperioden des vollständigen Modells in den Polynomen enthalten.

Der Aufbau dieser Dissertation gestaltet sich wie folgt. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der stratosphärischen Dynamik und Chemie erörtert. Zu dem wird Hintergrund und Theorie des Approximationsverfahrens vorgestellt und ein Überblick über das zu Grunde liegende vollständige Chemiemodell gegeben. Kapitel 3 stellt das Konzept des extrapolaren SWIFT-Moduls vor. Die Datengrundlage zur Bestimmung der Polynome als auch der Approximationsalgorithmus werden hier beschrieben. Die Validierung der Polynome und eine Fehlerabschätzung erfolgt in Kapitel 4. Mit dem Kapitel 5 werden die Ergebnisse zweier Simulationen mit dem extrapolaren SWIFT-Modul präsentiert und Vergleiche zum vollständigen Modell und zu Beobachtungsdaten gezeigt. Abschließend fasst Kapitel 6 den Stand des SWIFT-Moduls zusammen und liefert einen Ausblick auf mögliche Weiterentwicklungen des Modells.





## Kapitel 2

# Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen beschrieben, die für die Entwicklung des extrapolaren SWIFT-Moduls relevant sind. Dazu gehört eine Betrachtung der stratosphärischen Dynamik und eine Übersicht der wichtigsten photochemischen Prozesse der Ozonchemie. Dann wird die Methode der Repro-Modellierung vorgestellt. Dieses Approximationsverfahren ist zentrale Komponente des extrapolaren SWIFT-Moduls. Zuletzt wird das durch die Repro-Modellierung zu approximierende Chemie- und Transportmodell ATLAS beschrieben.

### 2.1 Stratosphärischer Transport und Dynamik

Als Stratosphäre bezeichnet man die stabil geschichtete Atmosphärenschicht in ca. 15 km – 50 km Höhe. Die stabile Schichtung der Stratosphäre wird durch die Absorption von solarer UV-Strahlung und sichtbarem Licht an Ozon und in der oberen Stratosphäre an molekularem Sauerstoff verursacht. Diabatische Heizraten durch Absorption betragen ca. 10 K/Tag, während die Auskühlung durch langwellige Emission an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  stattfindet. Im Gegensatz zur konvektiv durchmischten Troposphäre ist das Strahlungsgleichgewicht für den vertikalen Temperaturgradienten der Stratosphäre bestimmend. An der Stratopause befinden sich die höchsten Temperaturen ( $\approx 270$  K). Die tiefsten Temperaturen ( $\approx 200$  K) befinden sich an der tropischen Tropopause in ca. 100 hPa ( $\approx 15$  km). Meridional weist die obere Stratosphäre (oberhalb von 30 hPa bzw. 25 km) einen deutlichen, saisonal-abhängigen und inter-hemisphärischen Temperaturgradienten auf, mit tiefen Temperaturen über dem Winterpol und hohen über dem Sommerpol. Der horizontale Temperaturgradient erzeugt thermische Winde, die entgegengesetzte Zonalwinde auf der Winter- (starke Westwinde) und Sommerhemisphäre (mäßige Ostwinde) verursachen.

Durch die Landmassenverteilung und Orographie werden Rossby-Wellen und Schwerewellen in der Troposphäre der Nordhemisphäre häufiger erzeugt. Wenn die Wellen vertikal bis in die Stratosphäre propagieren und dort brechen, d.h. ihren Impuls übertragen, bremsen sie den zonalen Grundstrom. Dadurch sind die winterlichen Westwinde auf der Nordhalbkugel deutlich schwächer und weniger zonal als auf der Südhalbkugel. Die meridionale Zirkulation der Stratosphäre wird ebenfalls durch brechende Rossby-Wellen angetrieben. Der geostrophische Wind entsteht aus dem Gleichgewicht zwischen Druckgradienten- und Corioliskraft, wobei die Corioliskraft abhängig von der Windgeschwindigkeit des zonalen Grundstroms ist. Wird der zonale Grundstrom durch den Impulsübertrag brechender Wellen gebremst, verringert sich die zum Äquator gerichtete Corioliskraft. Die daraus resultierende Störung des geostrophischen Gleichgewichts führt zu einer polwärts gerichteten Strömungskomponente. Diese sogenannte Residualzirkulation transportiert Luftmassen von den Tropen zu den Polen und ist auf der Winterhemisphäre stärker als auf der Sommerhemisphäre (siehe Abbildung 2.1).

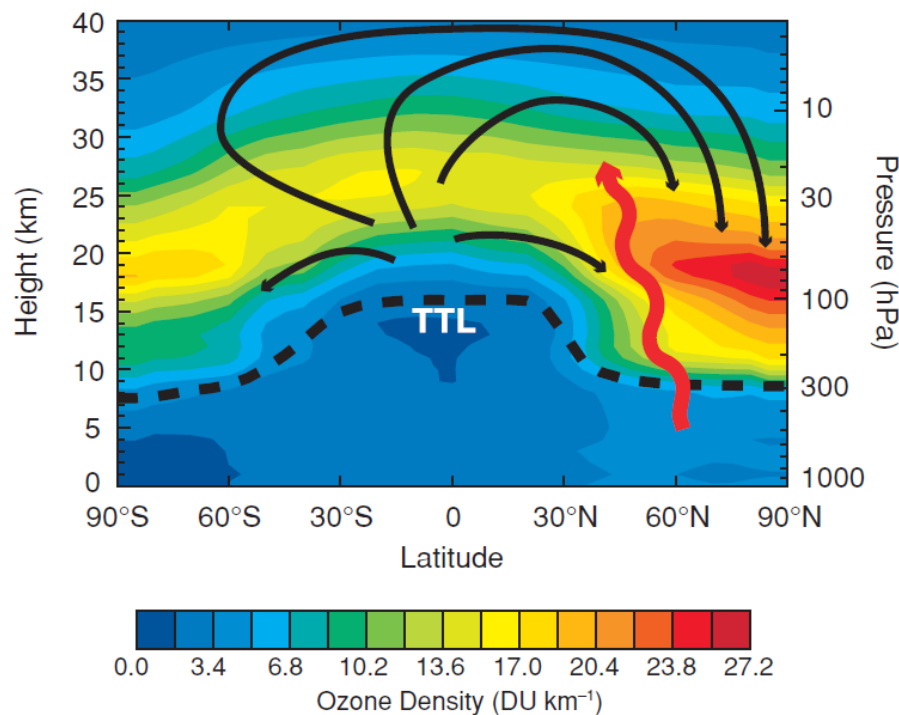


ABBILDUNG 2.1: Residualzirkulation und meridionale Ozonverteilung in Dobson-Units (DU) pro km während dem nordhemisphärischen Winter. Die schwarzen Pfeile zeigen die Zirkulation, die gestrichelte Linie die Tropopausenhöhe und der rote Pfeile repräsentiert den vertikal propagierenden Teil von Rossby-Wellen. TTL steht für Tropical Tropopause Layer. Quelle: [de Jager et al. \[2005\]](#).

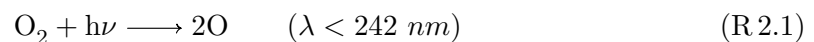
Die Akkumulation von Ozon über dem Nordpol in Abbildung 2.1 entsteht durch den verstärkten meridionalen Transport von Ozon aus den Tropen zum Winterpol. Die in den Tropen aufsteigenden Luftmassen führen an den Polen zu großräumigem Absinken. Durch

die fehlende Sonneneinstrahlung am Winterpol kühlt die Luft während der Wintermonate diabatisch aus. Da auf der Nordhemisphäre der meridionale Transport stärker ist als auf der Südhemisphäre, ist die am Nordpol absinkende Luftmasse größer. Während des Absinkens wird die Luft adiabatisch komprimiert und erwärmt sich, weshalb der nordhemisphärische Polarwirbel wärmer und somit instabiler ist als der südhemisphärische Polarwirbel. Sehr tiefe Temperaturen ( $<200$  K) und deren Beständigkeit sind also über der Antarktis häufiger. Die extrem kalten stratosphärischen Luftmassen über dem Winterpol sind Voraussetzung für die Entstehung von PSCs (siehe Abschnitt 2.3), deren Auftreten eine entscheidende Rolle für den polaren Ozonverlust spielen.

## 2.2 Gasphasen Ozonchemie

### 2.2.1 Chapman-Zyklus

Der fundamentale Ozonproduktions- und Ozonabbauzyklus wurde bereits vor Mitte des 20. Jahrhunderts von [Chapman \[1930\]](#) beschrieben.



Durch Sauerstoff-Photolyse mit hochenergetischen Photonen ( $\lambda$  ist die Wellenlänge) entsteht atomarer Sauerstoff, der mit molekularem Sauerstoff und einem Stoßpartner M zu Ozon reagiert. Die Ozonproduktion hängt also von kurzwelligem Licht und, über den Stoßpartner, von der Luftdichte ab. Der Ozonabbau erfolgt über die Photolyse und Oxidation von Ozon:



Beide Photolysen (R 2.1 und R 2.3) benötigen kurzwelliges Licht, wobei die Sauerstoff-Photolyse bei einem höheren Anteil kurzwelliger Sonneneinstrahlung effektiver wird als die Ozon-Photolyse. Dadurch wird in äquatorialen Breiten der mittleren Stratosphäre mehr Ozon produziert als abgebaut. Die tropische Stratosphäre ist damit die Quellregion für stratosphärisches Ozon, welches von hier in höhere Breiten transportiert wird.

### 2.2.2 Chemische Lebenszeiten

Die Reaktionen des Chapman-Zyklus haben sehr unterschiedliche Reaktionsraten und laufen unterschiedlich schnell ab. Die Reaktionsrate hängt je nach Typ der Reaktion

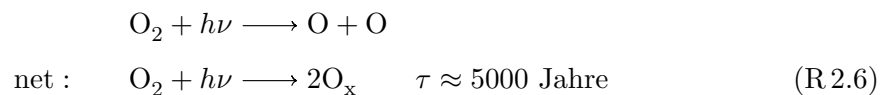
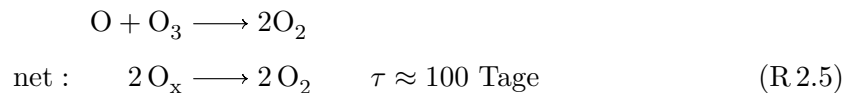
(Unimolekulare-, Zweikörper-, Dreikörperreaktion oder Photolyse) von Größen wie Luftdichte, Temperatur, aktinischem Fluss und den Konzentrationen der Reaktionspartner ab. Die Reaktionsrate  $\frac{d[O]}{dt}$  der Dreikörperreaktion R 2.2 bestimmt sich aus:

$$\frac{d[O]}{dt} = - \underbrace{K[O_2]}_L [O] \quad (2.1)$$

wobei die Reaktionskonstante  $K$  eine Funktion der Temperatur und Luftdichte (Stoßpartner  $M$ ) ist und  $[O]$  und  $[O_2]$  die Konzentrationen der beiden Spezies beschreiben. Die chemische Lebenszeit  $\tau$  des Sauerstoffatoms ist definiert als:

$$\tau = \frac{1}{L} \quad (2.2)$$

Für die Reaktionsrate  $\frac{d[O]}{dt} = 2 \times 10^9 \frac{\text{Moleküle}}{\text{s cm}^3}$  und einer O-Konzentration von  $9 \times 10^7 \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3}$  in den mittleren Breiten in 30 km Höhe ergibt sich eine Lebenszeit  $\tau = 0.04\text{s}$  für atomaren Sauerstoff (R 2.2). Unter gleichen Bedingungen beträgt die Lebenszeit von  $O_3$  in der Reaktion R 2.4,  $\tau \approx 160\text{s}$ . Dagegen betragen die Lebenszeiten aus der  $O_2$ -Photolyse (R 2.1) etwa 5000 Jahre und aus der  $O_3$ -Photolyse (R 2.3) 35 Minuten. In chemischen Computermodellen richtet sich der Modellzeitschritt stets nach der schnellsten Reaktionsrate. Um diese sehr unterschiedlichen Zeitskalen voneinander zu entkoppeln werden  $O_3$ ,  $O$  und  $O(^1D)$  (Singulett-Sauerstoff) zur chemischen Familie  $O_x$  zusammen gefasst und als eine Spezies behandelt.  $O_x$  wird auch als ungerade Sauerstofffamilie bezeichnet, wobei  $O_3$ -Moleküle bis zur einer Höhe von 40 km nahezu 100% der  $O_x$ -Konzentration ausmachen. Darüber nimmt der Anteil der O-Radikale tagsüber mit der Höhe stetig zu. Bei einer Störung der Konzentrationen von  $O_3$  und  $O$  stellt sich das chemische Gleichgewicht über die Reaktionen R 2.2 und R 2.3 innerhalb von Sekunden wieder ein. Zur Bestimmung der Partitionierung von  $O_3$  und  $O$  innerhalb der  $O_x$ -Familie kann also chemisches Gleichgewicht angenommen werden. Der Chapman Zyklus kann in diesem Kontext wie folgt beschrieben werden:



Die Lebenszeit der  $O_x$ -Familie aus R 2.5 ist jedoch real kürzer als 100 Tage, da hier der  $O_x$ -Abbau aus den katalytischen Zyklen nicht berücksichtigt wird. Je nach Höhe beträgt

die Lebenszeit zwischen einem Tag und mehreren Monaten. In Abbildung 2.2 ist die Lebenszeit von  $O_x$  als Breiten-Höhen-Schnitt durch die Stratosphäre im Januar abgebildet. In der unteren Stratosphäre fehlen energiereiche Photonen und atomarer Sauerstoff, so dass die  $O_x$ -Lebenszeit nach unten hin zunimmt. Je nach Jahreszeit wechselt der latitudinale Gradient seine Richtung und erreicht zur Tag-Nacht-Gleiche im März und September sein Minimum. In der Polarnacht kommen alle Photolysereaktionen zum Erliegen, insbesondere auch jene der katalytischen Spezies. Die  $O_x$ -Lebenszeiten werden dadurch extrem lang, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist.

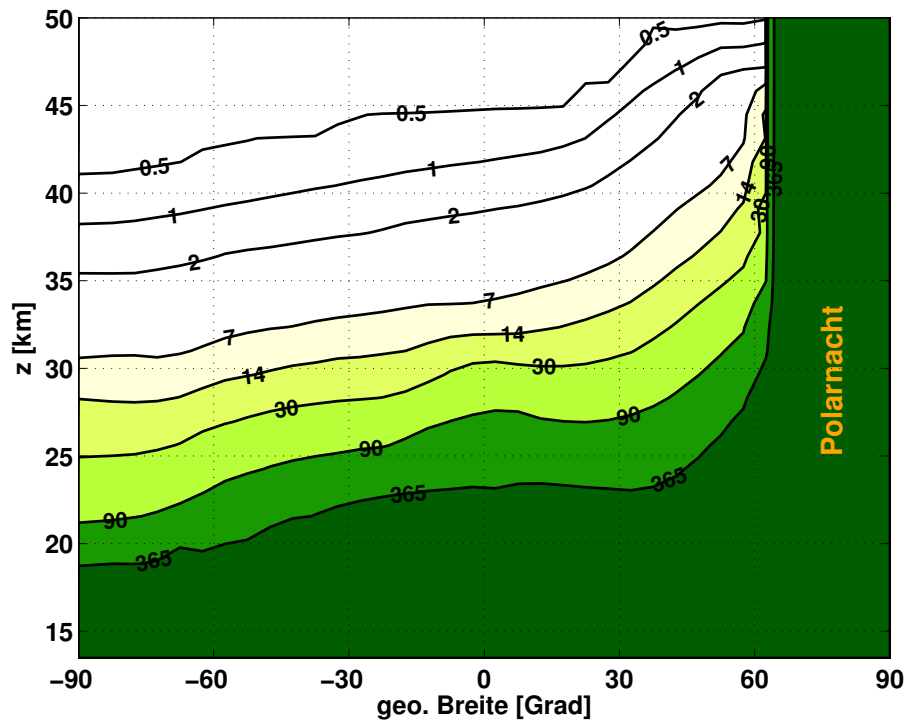
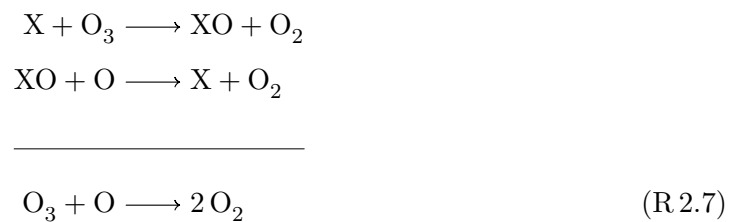


ABBILDUNG 2.2: Chemische Lebenszeit  $\tau$  der  $O_x$ -Familie in Tagen, als Funktion der geographischen Breite und Druckhöhe (Monat Januar). Die Lebenszeiten wurden aus dem ATLAS-CTM bestimmt.  $\tau = [O_x]/|O_{x\text{loss}}|$ .

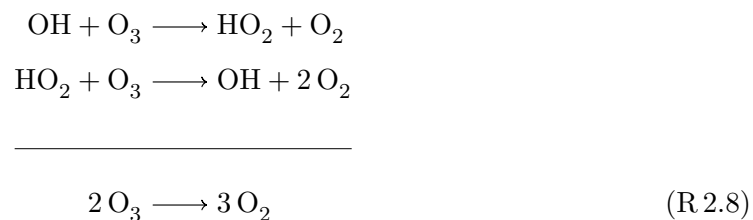
Die Verteilung von Ozon in der Stratosphäre wird neben den photochemischen Prozessen auch durch den dynamischen Transport bestimmt. Die meridionale und vertikale Zirkulation transportiert Ozon aus den Quellregionen zu den Senken. Welche der beiden Prozesse dominierend ist, hängt von geographischem Ort und Höhe ab. Transport von Ozon spielt dort eine Rolle, wo die chemischen Lebenszeiten von Ozon länger als durchschnittliche Transportzeitskalen sind. Umgekehrt ist der Ozontransport irrelevant, wo die Ozonkonzentrationen unmittelbar von den lokalen Parametern bestimmt werden, d.h. wo die Ozonlebenszeiten kürzer als die Transportzeitskalen sind. Der Übergangsbereich zwischen diesen beiden Regimen ist in etwa 30 km Höhe erreicht. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, verringert sich die  $O_x$ -Lebenszeit dort auf 7 bis 14 Tage und erreicht somit die Zeitskalen der meridionalen und vertikalen Transporte.

### 2.2.3 Katalytische Ozonabbauzyklen

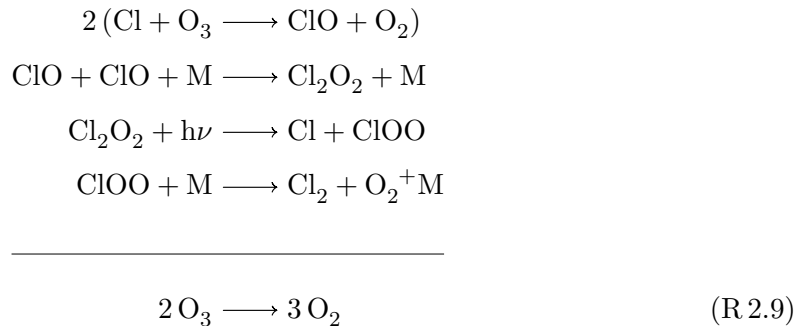
Modellrechnungen, die nur den Chapman-Zyklus berücksichtigen, errechnen das stratosphärische Ozonmaximum in zu großer Höhe. Weitere Ozonabbau-Mechanismen mit anderen chemischen Spezies spielen also eine Rolle. Würden diese ozonabbauenden Spezies bei Reaktion mit Ozon permanent verbraucht werden, wäre der Vorrat schnell erschöpft, da die Stratosphäre eine relativ abgeschlossene Luftmasse ist und Austauschprozesse mit der Troposphäre nur beschränkt stattfinden. Daher muss es sich um katalytische Ozonabbaureaktionen handeln, bei denen der katalytische Reaktionspartner nicht verbraucht wird.



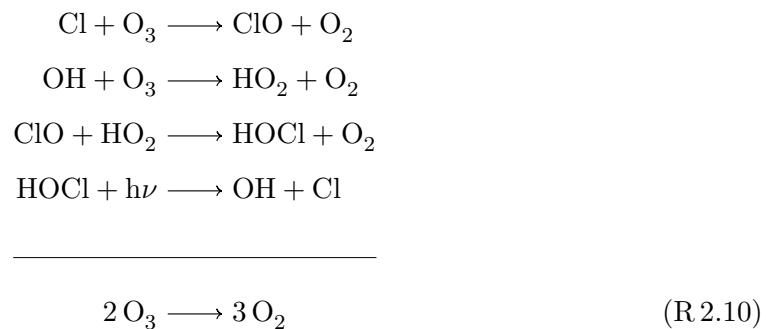
X und XO bezeichnen in R.2.7 die katalytischen Reaktionspartner. Diverse chemische Spezies können als Katalysatoren fungieren. Zu den am längsten bekannten Katalysatoren zählen OH/HO<sub>2</sub> [Bates und Nicolet, 1950] und NO/NO<sub>2</sub> [Crutzen, 1970]. Ihre katalytischen Zyklen werden kurz auch als HO<sub>x</sub>-Zyklus und NO<sub>x</sub>-Zyklus bezeichnet, wobei das XO<sub>x</sub> für alle kurzlebigen und reaktiven Spezies steht. Ebenfalls katalytisch laufen die Reaktionen mit Cl/ClO (ClO<sub>x</sub>-Zyklus [Molina und Rowland, 1974, Stolarski und Cicerone, 1974]) und Br/BrO (BrO<sub>x</sub>-Zyklus [Wofsy *et al.*, 1975]) ab. Netto reagieren je ein Ozonmolekül und atomarer Sauerstoff zu zwei Sauerstoffmolekülen. Einige der katalytischen Zyklen sind unabhängig von atomarem Sauerstoff, dessen Konzentration mit der Höhe deutlich zunimmt, so dass diese Zyklen besonders für die Ozonkonzentrationen der unteren Stratosphäre (< 30 km) bestimmend sind, wie z.B. der Wasserstoff-Zyklus (R.2.8):



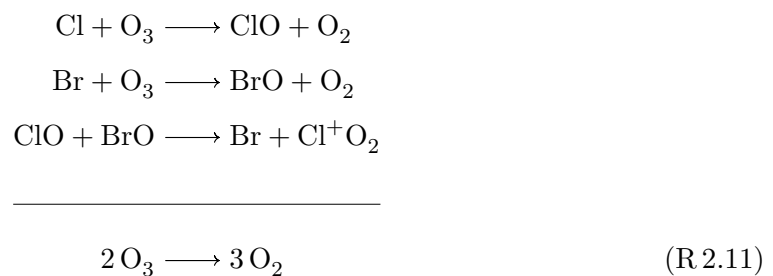
Oder der ebenfalls O-unabhängige ClO-ClO-Zyklus (R 2.9):



Katalytische Zyklen können auch aus einer Kombination von Spezies der chemischen Familien  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{ClO}_x$  bestehen. Im Zyklus R 2.10 reagieren die beiden Ozonabbau-Produkte ClO und  $\text{HO}_2$  zu HOCl, welches durch Photolyse wieder das Cl- und OH-Radikal erzeugt. Ein ähnlicher Zyklus besteht für ClO und  $\text{NO}_2$ , welche  $\text{ClONO}_2$  bilden und durch Photolyse das Cl-Radikal und  $\text{NO}_3$  erzeugt.  $\text{NO}_3$  photolysiert dann rasch zu NO.



Der ClO-BrO-Zyklus (R 2.11) hängt sowohl von Chlor als auch von Brom ab und spielt eine verstärkte Rolle, seitdem die Konzentrationen beider Spezies durch anthropogene Emissionen angestiegen sind. Dieser Reaktionszyklus tritt, wie der ClO-ClO-Zyklus (R 2.9) verstärkt in beiden Polarregionen auf.



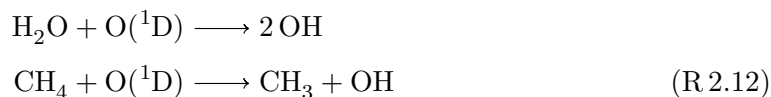
Die hier genannten katalytischen Ozonabbauzyklen stehen beispielhaft für diverse andere mögliche Zyklen, die unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen einen größeren oder kleineren Beitrag zum Ozonabbau leisten.

Entscheidenden Einfluss auf den katalytischen Ozonabbau nimmt die Partitionierung der ozonabbauenden Spezies in reaktive Spezies und Reservoirgase. Nur ein Bruchteil der Halogene in der Stratosphäre liegt in reaktiver Form vor [Solomon, 1999]. Der Großteil des stratosphärischen Chlors ist in stabilen Verbindungen wie  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$  gebunden und reagiert in dieser Form nicht mit Ozon. Die Summe aus reaktiven- und Reservoirgasen bezeichnet man als Gesamtkonzentration des Halogens in der Atmosphäre. Abgekürzt werden diese als  $\text{Cl}_y$  und  $\text{Br}_y$ , wobei diese Nomenklatur auch für Stickstoff- ( $\text{NO}_y$ ) und Wasserstoffverbindungen ( $\text{HO}_y$ ) benutzt wird. In Tabelle 2.1 werden die ozonzerstörenden chemischen Familien mit den dazugehörigen stratosphärischen Reservoirgasen aufgelistet.

TABELLE 2.1: Reaktive Gase und Reservoirgase der ozonzerstörenden chemischen Familien.

|                              | Reaktive Gase  | Reservoirgase   |
|------------------------------|--|---|
| Chlor ( $\text{Cl}_y$ )      | $\text{Cl}$ , $\text{ClO}$ , $\text{Cl}_2\text{O}_2$     | $\text{HCl}$ , $\text{ClONO}_2$                                 |
| Brom ( $\text{Br}_y$ )       | $\text{Br}$ , $\text{BrO}$                               | $\text{HBr}$ , $\text{HOBr}$ , $\text{BrONO}_2$ , $\text{BrCl}$ |
| Stickoxide ( $\text{NO}_y$ ) | $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_3$ , $\text{N}$ | $\text{HNO}_3$  |
| Hydroxide ( $\text{HO}_y$ )  | $\text{H}$ , $\text{OH}$ , $\text{HO}_2$                 | $\text{H}_2\text{O}$  |

Die Quellgase der ozonabbauenden Spezies gelangen zumeist in den Tropen in die Stratosphäre. In der stark durchmischten Troposphäre verteilen sich die Quellgase unabhängig von ihrer Ursprungsregion über den Globus. Die chemisch-inerten Quellgase werden in der Troposphäre kaum abgebaut und haben lange chemische Lebenszeiten. In der Stratosphäre ist es insbesondere die energiereiche UV-Strahlung als auch der angeregte Singulett-Sauerstoff ( $\text{O}(^1\text{D})$ ) der die Quellgase abbaut. Die wichtigsten Quellgase der  $\text{HO}_y$ -Familie sind Wasserdampf und Methan, die mit  $\text{O}(^1\text{D})$  das  $\text{OH}$ -Radikal erzeugen:



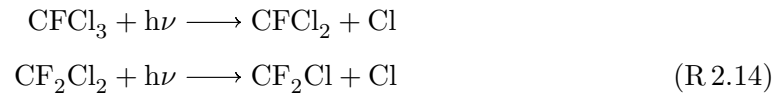
Die  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen werden durch Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) bestimmt:



Die Chlorkonzentrationen der Stratosphäre sind durch den industriellen Einsatz von FCKWs in den 1950er bis 1990er Jahren stark angestiegen. Diese geruchlosen und für den Menschen ungiftigen Gase wurden als Kühl- und Treibmittel eingesetzt und sind chemisch extrem stabil. FCKW11 ( $\text{CFCl}_3$ ) und FCKW12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) haben besonders lange troposphärische



Lebenszeiten. Erst die harte UV-Strahlung in der Stratosphäre photodissoziiert die Moleküle:



Neben den anthropogenen Quellen für  $\text{Cl}_y$  gibt es jedoch auch natürliche Quellen, wie Methylchlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) welches in den Weltmeeren oder bei der Verbrennung von Biomasse entsteht. Ähnliches, in größerem Maße gilt für die  $\text{Br}_y$ -Familie. Quellgase sind Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) aus dem Ozean und der Landwirtschaft, als auch menschengemachte Halonverbindungen wie Halon-1211 ( $\text{CF}_2\text{ClBr}$ ) oder Halon-1301 ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ), die ebenfalls zu industriellen Zwecken genutzt wurden.

### 2.3 Heterogene Ozonchemie

Zu einer vollständigen Betrachtung der stratosphärischen Ozonchemie gehört die heterogene Chemie der polaren Winter. Da sich diese Dissertation mit dem extrapolaren SWIFT-Modul beschäftigt, soll der Vollständigkeit halber nur ein kurzer Überblick gegeben werden. Heterogene Ozonchemie umfasst chemische Reaktionen die auf den Oberflächen von Flüssigkeiten und Feststoffen ablaufen und damit nicht mehr nur auf Gasphasenreaktionen beschränkt sind. Sie spielen insbesondere in der Ozonchemie der polaren Winterstratosphäre eine wichtige Rolle. Die atmosphärischen Bedingungen der Polarnacht unterscheiden sich in drei wesentlichen Merkmalen von der extrapolaren Stratosphäre. (1) Das Fehlen von Sonneneinstrahlung unterbindet alle Photolysereaktionen und führt (2) zu starker diabatischer Auskühlung der Luftmasse. (3) Die Zonalwinde des Polarwirbels erzeugen eine isolierte Luftmasse mit geringer meridionaler Durchmischung.

Der wichtigste Prozess, der zu extrem hohen Ozonabbauraten in den Frühlingsmonaten führt, ist die Chloraktivierung auf Oberflächen von PSC-Partikeln (Tröpfchen oder Kristalle):

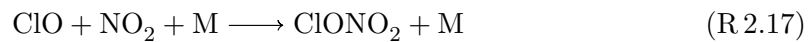


Dies führt zu einer Verschiebung der Partitionierung innerhalb der  $\text{Cl}_y$ -Familie.  $\text{Cl}_2$  reagiert bereits im polaren Dämmerlicht sofort weiter zu Chlornradikalen:



Die erhöhten Chlornradikalkonzentrationen bauen bei Rückkehr der Sonne im Frühjahr Ozon katalytisch über den ClO-ClO-Zyklus (R 2.9) ab. Die Chloraktivierung wird auch

dadurch begünstigt, das  $\text{NO}_x$  ebenfalls durch heterogene Reaktionen auf PSC-Partikeln in  $\text{HNO}_3$  überführt wird. Damit wird die Chlordeaktivierung über R 2.17 gehemmt.



Im Falle eines Anwachsens der Wolkentröpfchen kann das darin enthaltene  $\text{HNO}_3$  aus der Stratosphäre aussedimentiert werden. Man spricht von einer Denitrifizierung der polaren Stratosphäre, welche die Chlordeaktivierung zusätzlich reduziert, da es dann im Frühjahr nicht mehr zur Produktion von  $\text{NO}_x$  aus der Photolyse von  $\text{HNO}_3$  kommen kann.

Auf Grund der niedrigeren Temperaturen und dem stabileren Polarwirbel auf der Südhemisphäre sind die frühjährlichen Ozonverlusten hoch und weisen eine geringe interannuale Variabilität auf. Durchschnittliche Ozonverluste liegen bei 150 DU der Gesamtozonsäule, wobei die Ozonkonzentrationen zwischen 15 km – 25 km Höhe nahezu auf Null sinken. Die Luftschichten, in denen sich bevorzugt PSCs bilden, stimmen mit diesen Höhen überein [Hofmann *et al.*, 1997]. Im instabileren nordhemisphärischen Polarwirbel variieren die winterlichen Ozonverlusten von Jahr zu Jahr. In Abhängigkeit von der Verlagerung des Polarwirbels nach Süden und der Häufigkeit von geeigneten Temperaturen zur Entstehung von PSCs betragen die Verluste 0 DU – 120 DU. Ebenso deutlich variiert die räumliche Ausdehnung der hohen Ozonverlusten über dem Nordpol, die bei sehr ungünstigen Bedingungen Ausmaße des antarktischen Ozonverlusts erreichen kann [Manney *et al.*, 2011].

In den extrapolaren Breiten spielt die heterogene Ozonchemie im Vergleich zur Gasphasenchemie eine untergeordnete Rolle. Fahey *et al.* [1993] bringen heterogene Reaktionen auf Aerosolen der stratosphärischen Junge-Aerosolschicht [Junge *et al.*, 1961] mit Ozonabbau in Verbindung. Auf den Oberflächen von Schwefelaerosolen reagiert  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu  $\text{HNO}_3$ :



Dieser Prozess verschiebt die Partitionierung innerhalb der  $\text{NO}_y$ -Familie. Der Verlust von  $\text{N}_2\text{O}_5$  führt zu geringeren  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen, wodurch der katalytische Ozonabbau via  $\text{NO}_x$  schwächer wird.

## 2.4 Repro-Modellierung

Das extrapolare SWIFT-Modul basiert auf der Methode der Repro-Modellierung. Dieser Abschnitt beschreibt die Grundlagen der Repro-Modellierung. Die Anwendung dieser Methode für das extrapolare SWIFT-Modul wird in Kapitel 3 beschrieben. Repro-Modellierung bezeichnet die Parametrisierung eines komplexen Modells durch explizite

algebraische Funktionen. Dabei wird die numerische Ausgabe des komplexen Modells durch die algebraischen Funktionen angenähert, wozu verschiedene Approximationsverfahren verwendet werden können. Diese Methodik wurde bereits von [Lowe und Tomlin \[2000\]](#), [Spivakovsky \*et al.\* \[1990\]](#), [Turányi \[1994\]](#) zur Parametrisierung chemischer Modelle verwendet. Als algebraische Funktionen verwendeten sie Polynome höheren Grades. In allen drei Studien gelang es, die Rechenzeit für die parametrisierten chemischen Prozesse drastisch zu reduzieren, bei gleichzeitiger guter Übereinstimmung zu den vollen Chemie-modellen.

### 2.4.1 Methodik der Repro-Modellierung

Die Funktion  $F : \mathbb{R}^l \rightarrow \mathbb{R}$  sei die zu approximierende Funktion des komplexen Modells.  $x_k$  ( $k = 1 \dots l$ ) sind  $l$  unabhängige Variablen von  $F$ .  $F(x_k)$  kann durch ein Polynom mit den Polynomtermen  $f_j$  und den Polynomkoeffizienten  $c_j$  approximiert werden, wobei  $j = 1 \dots n$  und  $n$  die Anzahl der Polynomterme ist. Ein Polynomterm (z.B.  $f_1 = x_1^2 * x_2$ ) wird im folgenden als Monom bezeichnet.

$$F(x_k) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(x_k) \quad (2.3)$$

Die numerische Ausgabe des komplexen Modells besteht aus endlich vielen Werten der Variablen  $x_k$  und den dazugehörigen Funktionswerten  $F(x_k)$ . Für die Approximation wird eine Anzahl  $m$  an repräsentativen Datenpunkten und Funktionswerten aus dem komplexen Modell benötigt. An diesen Datenpunkten  $x_i$  ( $i = 1 \dots m$ ) soll die Summe der Monome die Funktion  $F$  möglichst gut approximieren.

$$F(x_i) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(x_i) \quad (2.4)$$

Die grundsätzliche Vorgehensweise besteht in der Lösung dieses überbestimmten linearen Gleichungssystems. In Matrixschreibweise bilden die Monome  $f_j$  die Spalten und die Datenpunkte  $x_i$  die Zeilen einer Matrix  $\mathbf{A}_{ij}$ . Jede Komponente von  $\mathbf{A}_{ij}$  beinhaltet das ausmultiplizierte Monom  $f_j$  am entsprechenden Datenpunkt  $x_i$ .

$$\mathbf{A}_{ij} = f_j(x_i) \quad (2.5)$$

Die Matrix  $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$  ( $m \geq n$ ) hat vollen Spaltenrang ( $\text{rang}(\mathbf{A}) = n$ ). Der Vektor  $c \in \mathbb{R}^n$  beinhaltet die gesuchten Koeffizienten der Monome. Der Vektor  $b \in \mathbb{R}^m$  sei im folgenden der Funktionswert des Modells an den Datenpunkten, d.h.  $b = (F(x_1) \dots F(x_m))^T$ . Gleichung 2.4 lässt sich dann wie folgt schreiben (Dimensionsangaben folgen tiefgestellt in

eckigen Klammern, Indizierung hat keine Klammern):

$$\mathbf{A}_{[m \times n]} c_{[n]} = b_{[m]} \quad (2.6)$$

Um  $c$  zu approximieren müssen die Abweichungen der  $b_{[m]}$  von den  $\mathbf{A}_{[m \times n]} c_{[n]}$  minimiert werden:

$$\min \|\mathbf{A}_{[m \times n]} c_{[n]} - b_{[m]}\| \quad (2.7)$$

Wir wählen für die Minimierung die Methode der kleinsten Quadrate (d.h. die 2-Norm). Die 2-Norm hat den Vorteil, dass die Funktion  $G(c) = \frac{1}{2} \|\mathbf{A}c - b\|^2$  nach  $c$  differenzierbar ist und somit  $G(c)$  einfach minimiert werden kann ( $\nabla G(c) = 0$ ). Darüber hinaus bleibt die 2-Norm eines orthogonal-transformierten Vektors erhalten.

Notwendige Bedingung für das Minimum in Ausdruck 2.7 ist:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dc} \|\mathbf{A}c - b\| &= 0 \\ \frac{d}{dc} \sqrt{(\mathbf{A}c - b)^T (\mathbf{A}c - b)} &= 0 \end{aligned}$$

Da die Wurzelfunktion minimal wird, wenn der Ausdruck unter der Wurzel minimal ist, betrachten wir:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dc} (\mathbf{A}c - b)^T (\mathbf{A}c - b) &= 0 \\ 2\mathbf{A}^T (\mathbf{A}c - b) &= 0 \\ \mathbf{A}^T \mathbf{A}c &= \mathbf{A}^T b \end{aligned} \quad (2.8)$$

Spivakovsky *et al.* [1990] nutzen Polynome höheren Grades, um die Chemie des OH-Radikals in einem troposphärischen Chemiemodell zu parametrisieren. Die OH-Konzentrationen werden dazu an zufällig generierten Datenpunkten im N-dimensionalen Variablenraum berechnet, wobei die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Datenpunkte gleich der Häufigkeitsverteilung der atmosphärischen Variablen ist. Die Koeffizienten der Monome werden mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, dabei werden zehnmal so viele Datenpunkte wie die Anzahl der Monome verwendet. Spivakovsky *et al.* [1990] stellen fest, dass die Lösung des Gleichungssystems 2.6 numerisch stabiler ist, wenn die Matrix  $\mathbf{A}$  zunächst orthogonalisiert wird. Dazu verwenden Spivakovsky *et al.* [1990] die Householdertransformation (siehe Abschnitt 2.4.2). Dieser mathematische Prozess wird auch als QR-Zerlegung bezeichnet. Dabei wird die Matrix  $\mathbf{A}_{[m \times n]}$  in eine obere Dreiecksmatrix  $\mathbf{R}_{[n \times n]}$  und eine Matrix  $\mathbf{Q}_{[m \times n]}$  aufgespalten, wobei die Spalten der Matrix  $\mathbf{Q}$  eine

Orthogonalbasis bilden:

$$\mathbf{A}_{[m \times n]} = \mathbf{Q}_{[m \times n]} \mathbf{R}_{[n \times n]} \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 eingesetzt in Gleichung 2.8, ergibt:

$$\mathbf{R}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \mathbf{R} c = \mathbf{R}^T \mathbf{Q}^T b \quad (2.10)$$

Auf Grund der Orthogonalität von  $\mathbf{Q}$  ist  $\mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \mathbb{I}$ , die Einheitsmatrix. Weil  $\mathbf{A}$  vollen Spaltenrang hat, ist  $\mathbf{R}^T$  regulär und es existiert die inverse Matrix  $(\mathbf{R}^T)^{-1}$ . Dadurch folgt aus Gleichung 2.10:

$$\mathbf{R} c = \mathbf{Q}^T b \quad (2.11)$$

Da  $\mathbf{R}$  eine obere Dreiecksmatrix ist, kann  $c$  durch Rückwärtseinsetzen leicht bestimmt werden. Beginnend mit dem letzten Koeffizienten  $c_{j=n}$  gilt dann:

$$c_j = \frac{\mathbf{Q}_{ij}^T b_i}{\mathbf{R}_{ij}} \quad i = 1 \dots m, j = n$$

[Spivakovsky et al. \[1990\]](#) heben hervor, dass die Auswahl der Monome ein kritischer Punkt ihres Verfahrens ist. Sie beginnen mit 300 bis 400 Monomen niedrigen Grades und skalieren zuvor die Variablen auf ein  $[-1, 1]$ -Intervall. Es folgt die spaltenweise Orthogonalisierung der Matrix  $\mathbf{A}$ . Der Beitrag der orthogonalisierten Spalten zur Reduktion der euklidischen Länge des Residuumvektors ( $\Delta = \mathbf{A}c - b$ ) dient dabei als Kriterium, ob die zuletzt orthogonalisierte Spalte für die Approximation geeignet ist. Nach Entfernen der nicht geeigneten Monome wird die QR-Zerlegung wiederholt und gegebenenfalls werden Monome höheren Grades an die ursprüngliche Auswahl angehängt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das Residuum ausreichend reduziert ist.

[Turányi \[1994\]](#) verwendet den Repro-Modellierungsansatz, um ein Verbrennungsprozess-Modell zu parametrisieren. Mangels der Kenntnisse über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Funktionsvariablen schlägt [Turányi \[1994\]](#) vor, zahlreiche typische Eingabe- und Ausgabewerte des vollen Modells als Datenpunkte für die Approximation zu verwenden. Darüber hinaus kritisiert [Turányi \[1994\]](#), dass der Koeffizient eines Monoms von der Auswahl der anderen Monome abhängig ist. So könnte ein Monom als ungeeignet klassifiziert werden, welches mit einer anderen Auswahl von Monomen als geeignet eingestuft worden wäre. Auch der numerische Wert des Koeffizienten hängt von den Werten der anderen Koeffizienten ab. [Turányi \[1994\]](#) schlägt deshalb eine Modifikation des Approximationsalgorithmus vor. Beginnend mit dem konstanten Monom  $f_0 = 1$  werden die Funktionswerte approximiert und das erste Residuum bestimmt. Dann wird ein Monom nach dem Anderen, nach aufsteigendem Grad, hinzugefügt, die Approximation durchgeführt und das Residuum bestimmt. Falls ein Monom das Residuum nicht um einen festgelegten Grenzwert verkleinert,

wird dieses Monom sofort aussortiert und das nächste Monom rückt an dessen Stelle. Zur Orthogonalisierung der Matrixspalten, die den Monomen entsprechen, verwendet [Turányi \[1994\]](#) das Gram-Schmidt Verfahren. Dieses Verfahren orthogonalisiert in jedem Iterationsschritt direkt eine Matrixspalte. Die Householdertransformation hingegen enthält die orthogonalisierten Matrixspalten in faktorisierte Form, als Produkt von Spiegelungsmatrizen (siehe Abschnitt 2.4.2). In der Literatur (z.B. [Golub und Van Loan \[1996\]](#)) wird angemerkt, dass das Gram-Schmidt Verfahren schlechte numerische Eigenschaften besitzt und die Orthogonalität der Spalten dadurch beeinträchtigt wird.

In dieser Arbeit wird das Verfahren von [Turányi \[1994\]](#) in modifizierter und erweiterter Form verwendet. Die Modifizierungen werden in Abschnitt 3.3.2 beschrieben und das zu Grunde liegende Orthogonalisierungsverfahren ist die Householdertransformation.

## 2.4.2 Householdertransformation

Die Householdertransformation ist eine Spiegelung eines Vektors an einer Hyperebene durch den Ursprung [[Golub und Van Loan, 1996](#)]. Die Householdermatrix  $\mathbf{H}$  stellt diese Spiegelung wie folgt dar:

$$\mathbf{H} = \mathbb{I} - \frac{2}{v^T v} v v^T \quad (2.12)$$

$v$  (Householdervektor) ist ein Normalenvektor zur Spiegelebene und  $\mathbb{I}$  die Einheitsmatrix.  $v^T v$  ist das Skalarprodukt ( $v$  sei ein Spaltenvektor) und  $v v^T$  ist das dyadische Produkt des Vektors. Soll ein Vektor  $a$  nun auf ein Vielfaches  $\omega$  eines Einheitsvektors  $\hat{e}_1$  gespiegelt werden, muss  $\mathbf{H}a = \omega \hat{e}_1$  sein.

$$\begin{aligned} \mathbf{H}a &= \left( \mathbb{I} - \frac{2}{v^T v} v v^T \right) a \\ &= a - 2 \frac{v^T a}{v^T v} v \end{aligned}$$

Der Householdervektor  $v$  wird als  $v = a + \omega \hat{e}_1$  gewählt.

$$\begin{aligned} \mathbf{H}a &= a - 2 \frac{v^T a}{v^T v} a - 2\omega \frac{v^T a}{v^T v} \hat{e}_1 \\ &= \left( 1 - 2 \frac{a^T a + \omega a_1}{a^T a + 2\omega a_1 + \omega^2} \right) a - 2\omega \frac{v^T a}{v^T v} \hat{e}_1 \end{aligned}$$

Um den Koeffizienten von  $a$  gleich Null zu setzen, wird  $\omega = \pm \|a\|$  gewählt. Vektor  $v$  ist dann  $v = a \pm \|a\| \hat{e}_1$ .

$$\mathbf{H}a = \left( \mathbb{I} - \frac{2}{v^T v} v v^T \right) a = -\omega \hat{e}_1 = \mp \|a\| \hat{e}_1 \quad (2.13)$$

Das Vorzeichen von  $\omega$  ist aus Stabilitätsgründen so zu wählen, dass die Subtraktion von zwei annähernd gleich großen Zahlen in  $v = a \pm \|a\|\hat{e}_1$  verhindert wird. Folglich wird das Vorzeichen entsprechend des Vorzeichens der ersten Komponente von  $a$  gewählt:

$$v_1 = a_1 + \text{sign}(a_1)\|a\|$$

und damit gilt für  $\omega$ :

$$\omega = \text{sign}(a_1)\|a\|$$

Die Householdertransformation wird häufig dazu verwendet, um eine Matrix  $\mathbf{A}$  zu orthogonalisieren. Dazu werden so viele Householdertransformationen benötigt, wie die Matrix Spalten hat. Es seien  $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$  und  $a_1, a_2, \dots, a_n$  die Spaltenvektoren von  $\mathbf{A}$ . Der erste Spiegelungsvektor  $v_1$  ist dann:

$$v_1 = a_1 + \text{sign}(\mathbf{A}_{11})\|a_1\|\hat{e}_1 \quad (2.14)$$

und die erste Householdermatrix  $\mathbf{H}_1$ :

$$\mathbf{H}_1 = \mathbb{I} - 2 \frac{v_1 v_1^T}{v_1^T v_1} \quad (2.15)$$

Die Matrix  $\mathbf{A}^{(1)} = \mathbf{H}_1 \mathbf{A}$  ist in allen Elementen  $\mathbf{A}_{i1}^{(1)}$  für die Matrixindizes  $i = 2 \dots m$ , gleich Null, weil  $\mathbf{H}_1$  den Spaltenvektor  $a_1$  auf den Einheitsvektor  $\hat{e}_1$  spiegelt. Im nächsten Schritt wird die Teilmatrix  $\mathbf{A}_{2 \dots m, 2 \dots n}^{(1)}$  betrachtet, wobei  $a_1^{(1)}, a_2^{(1)}, \dots, a_{n-1}^{(1)}$  nun die Spaltenvektoren der Teilmatrix sind. Dann ist  $v_2$ :

$$v_2 = a_1^{(1)} + \text{sign}(A_{22}^{(1)})\|a_1^{(1)}\|\hat{e}_1^{(1)} \quad (2.16)$$

und die zweite Householdermatrix:

$$\mathbf{H}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \mathbb{I} - 2 \frac{v_2 v_2^T}{v_2^T v_2} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

In  $\mathbf{A}^{(2)} = \mathbf{H}_2 \mathbf{H}_1 \mathbf{A}$  sind nun die Komponenten der Spaltenvektoren  $\mathbf{A}_{i1}^{(2)}$  und  $\mathbf{A}_{i2}^{(2)}$  unterhalb der Matrixdiagonalen gleich Null. Nach  $n$  Schritten erhält man die Matrix  $\mathbf{R}_{[m \times n]}$ :

$$\mathbf{H}_n \mathbf{H}_{n-1} \dots \mathbf{H}_2 \mathbf{H}_1 \mathbf{A} = \mathbf{R} \quad (2.18)$$

$\mathbf{R}_{[m \times n]}$  ist eine obere Dreiecksmatrix und alle Komponenten  $\mathbf{R}_{ij}$  mit  $i > j$  sind Null.

Die Matrix  $\mathbf{Q}_{[m \times m]} = \mathbf{H}_1 \mathbf{H}_2 \dots \mathbf{H}_{n-1} \mathbf{H}_n$  ist spaltenweise orthogonal, d.h.:

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{Q} = \mathbb{I}$$

Somit folgt aus Gleichung 2.18:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{[m \times m]}^T \mathbf{A}_{[m \times n]} &= \mathbf{R}_{[m \times n]} \\ \mathbf{A}_{[m \times n]} &= \mathbf{Q}_{[m \times m]} \mathbf{R}_{[m \times n]} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Weil  $\mathbf{R}$  eine obere Dreiecksmatrix ist, ergibt die Multiplikation der Teilmatrix  $\mathbf{Q}_{1\dots m, n+1\dots m}$  mit der Teilmatrix  $\mathbf{R}_{n+1\dots m, 1\dots n}$  die Nullmatrix. So kann die QR-Zerlegung auf die Matrixdimensionen der Gleichung 2.9 reduziert werden.

## 2.5 Das Chemie- und Transportmodell ATLAS

Das in diesem Abschnitt vorgestellte ATLAS-CTM ist das komplexe Modell welches im extrapolaren SWIFT-Modul durch die Repro-Modellierung parametrisiert wird. Das ATLAS (Alfred Wegener Institute Lagrangian Chemistry/Transport System) Modell ist ein globales lagrange'sches Chemie- und Transportmodell für die Stratosphäre. ATLAS beinhaltet einen umfassenden Katalog von chemischen Reaktionen in der Gasphase und heterogene Chemie auf PSCs. Das CTM wird in Wohltmann und Rex [2009] und Wohltmann *et al.* [2010] erstmals vorgestellt. Im Gegensatz zu euler'schen CTMs, deren Chemie und Transport auf regulären Modellgittern berechnet wird, bietet die trajektorienbasierte lagrange'sche Modellarchitektur, folgende Vorteile:

- Numerische Diffusion durch Advektion durch mehrere Gitterzellen wird vollständig unterbunden, da die Trajektorien unabhängig voneinander transportiert werden. Die physikalische Diffusion in der Atmosphäre ist mittels eines Mischungsalgorithmus implementiert, so dass sich die Diffusion im Modell steuern lässt.
- Die lagrange'sche Modellarchitektur lässt sich leicht parallelisieren und erzeugt keinen zusätzlichen Rechenaufwand beim Transport zusätzlicher chemischer Spezies oder passiver Tracer.
- Der Zeitschritt für die Integration der Transportgleichungen ist frei wählbar. Euler'sche Modelle sind hingegen im maximalen Integrationszeitschritt durch das Courant-Friedrichs-Lewy Kriterium beschränkt, welches besagt, dass das explizite Euler-Verfahren nur für

$$c = u \frac{\Delta t}{\Delta x} < 1$$



stabil zu lösen ist. Wobei  $u$  die Geschwindigkeit,  $\Delta t$  der Zeitschritt und  $\Delta x$  der Ortsschritt ist.

- Mischungsverhältnisse sind eine Erhaltungsgröße.

Die Trajektorien einer Simulation werden mit einer bestimmten horizontalen Auflösung initialisiert und symbolisieren jeweils ein Luftpaket. Die horizontale Auflösung hängt dabei von der betrachteten vertikalen Schichtdicke ab, die sich auf die in einem Zeitschritt vertikal durchmischte Schicht bezieht. Entlang jeder Trajektorie werden Werte für Mischungsverhältnisse von chemischen Spezies sowie meteorologische und geographische Größen gespeichert. Ein interaktiver Algorithmus berechnet zudem die Ozonsäule oberhalb einer Trajektorie aus Ozonwerten der darüber liegenden Trajektorien. Die Ober- und Unterkante der Modelldomäne kann frei gewählt werden. Trajektorien, die aus der Modelldomäne heraus transportiert werden, werden gelöscht und gegebenenfalls werden neue Trajektorien initialisiert. Die Trajektorien werden parallel auf mehreren Prozessoren während eines Advektionszeitschritts transportiert. Die Antriebsdaten für das Modell stammen aus externen meteorologischen Feldern eines Reanalyse-Datensatzes. Nachdem mehrere Advektionszeitschritte ausgeführt wurden, üblicherweise nach einem halben oder ganzen Modelltag, wird ein Trajektorien-Mischungsalgorithmus zwischengeschaltet. Der Algorithmus bestimmt mit Hilfe der Delaunay-Triangulation, welche Trajektorien benachbart sind und deren Abstand zueinander. Sollte der Abstand zwischen den Nachbarn zu stark wachsen (divergentes Windfeld oder starke Scherungen), werden neue Trajektorien hinzugefügt und die Mischungsverhältnisse der chemischen Spezies aus den umliegenden Nachbarn interpoliert. Sollte der Abstand sich zu sehr verkürzen werden Trajektorien miteinander verschmolzen und Mittelwerte für die Mischungsverhältnisse der Spezies bestimmt. Der kritische Abstand, ab dem der Mischungsalgorithmus aktiv wird, ist über den kritischen Lyapunov-Exponenten definiert. Der Exponent ist ein Maß dafür, wie schnell ursprünglich benachbarte Trajektorien auseinander driften.

Die chemischen Mischungsverhältnisse der Spurengase werden aus Klimatologien diverser Satelliteninstrumente und Ballonmessungen initialisiert. Die Trajektorien, die sich am Ende eines Advektionszeitschritts in einer definierten Grenzschicht oberhalb der Modellunterkante bzw. unterhalb der Modelloberkante befinden, werden mit Klimatologiewerten reinitialisiert. Die Modellunterkante, die häufig nahe der Tropopause gewählt wird, dient als Initialisierungsschicht für stratosphärische Quellgase, wie z.B. FCKWs. Auf jeder Trajektorie werden mehr als 170 chemische Reaktionen von 49 stratosphärischen Spezies wie in einem chemischen Box-Modell berechnet. Das chemische DGLS wird mit Hilfe des Kinetic PreProcessor (KPP) erstellt. Ein MATLAB interner, steifer DGL-Löser berechnet die Lösung des Systems zu variablen Zeitschritten. Das Chemie-Modul umfasst diverse Gasphasen- und Photolysereaktionen, die in [Wohltmann et al. \[2010\]](#) aufgelistet

sind. Für die heterogene Ozonchemie in ATLAS werden drei Arten von PSC-Partikeln berücksichtigt: unterkühlte ternäre Lösungen (Supercooled Ternary Solution, STS) wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser, Salpetersäuretrihydrat (Nitric Acid Trihydrate, NAT) und Wasser-Eispartikel. Darüber hinaus verfügt ATLAS über ein lagrange'sches Denitrifizierungsmodul, welches  $\text{NO}_y$  aus der polaren Stratosphäre aussedimentiert.

## Kapitel 3

# Das extrapolare SWIFT-Modul

### 3.1 Konzept des SWIFT-Modells

Das Ziel dieser Promotion besteht in der Entwicklung eines numerisch effizienten und interaktiven stratosphärischen Ozonchemiemodells für die extrapolaren Breiten. Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, mangelt es der Mehrheit der Klimamodelle an einer interaktiven stratosphärischen Ozonschicht, was zu einer ungenügenden oder ungenauen Wiedergabe simulierter atmosphärischer Variablen führt. Mit der Entwicklung des SWIFT (Semi-empirical Weighted Iterative Fit Technique) Modells sollen zukünftig diese Defizite ausgeglichen werden.

Wie in Kapitel 2 gezeigt unterscheidet sich die Ozonchemie und die Lebensdauer der beteiligten Spurengase innerhalb und außerhalb des Polarwirbels deutlich. Die extrem tiefen Temperaturen und das fehlende Sonnenlicht im Bereich der Polarwirbel führen zu einer Verschiebung der Partitionierung zwischen den reaktiven Gasen und den Reservoirgasen, wodurch diverse Spezies nicht mehr im chemischen Gleichgewicht sind. Auf Grund dieser sich stark unterscheidenden Prozesse wurde die Entwicklung von SWIFT in zwei getrennte Module geteilt. Im Abschnitt 3.1.1 wird das Modul für den polaren Ozonverlust vorgestellt. Dieser Teil des SWIFT-Modells ist allerdings nicht Inhalt dieser Promotion, weshalb dieser im nächsten Abschnitt nur kurz umrissen wird.

#### 3.1.1 Polares Modul

Das polare Modul des SWIFT-Modells basiert auf einem gekoppelten Differentialgleichungssystem (DGLS) zur effizienten Berechnung des polaren Ozonverlusts und wird in [Rex \*et al.\* \[2014\]](#) erstmals vorgestellt. Die hier beschriebene überarbeitete Version des Modells beruht auf [Wohltmann \*et al.\* \[2016\]](#). Dabei werden die Konzentrationsänderungsraten der

am polaren Ozonverlust beteiligten Spezies HCl, HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub> und Ozon selbst berechnet. Die Konzentrationen von aktivem Chlor (ClO<sub>x</sub>) und von HNO<sub>3</sub> in Gasphase werden aus zwei diagnostischen Gleichungen bestimmt. Das DGLS wird auf fünf isobaren Höhenschichten gelöst und bestimmt Mittelwerte über den Polarwirbel während der Wintermonate der Nord- und Südhemisphäre. Der Zeitschritt des Moduls beträgt 24 Stunden. Im Gegensatz zu existierenden schnellen Ozonmodellen wie dem Cariolle- oder Linoz-Schema, die auf Taylor-Entwicklungen beruhen, basieren die Gleichungen des polaren SWIFT-Moduls direkt auf den grundlegenden chemischen und physikalischen Prozessen des polaren Ozonabbaus. Neben den Mischungsverhältnissen der oben genannten Spurengase benötigt das polare SWIFT-Modul eine Angabe der sonnenbeschienenen Fläche des Polarwirbels und der Fläche auf der geeignete Bedingungen für PSCs herrschen. Die Gleichungen enthalten Terme für die wichtigsten am polaren Ozonverlust beteiligten chemischen und physikalischen Prozesse, z.B. für den katalytischen Ozonabbau durch den ClO-Dimer-Zyklus (siehe Reaktion R.2.9) oder die Denitrifizierung. Jeder Term verfügt über einen oder mehrere freie Koeffizienten, die mittels eines Approximationsverfahrens an polarwirbel gemittelten Simulationen des ATLAS-CTM bestimmt werden. Die empirischen Koeffizienten fassen die kinetischen Reaktionskonstanten individueller Reaktionen in der Gasphase und heterogener Reaktionen zusammen. Ebenso wird die Denitrifizierung der polaren Stratosphäre parametrisiert. Durch die Approximation an Daten eines vollen CTMs, werden Spezies, wie Brom, Wasserdampf und Methan implizit parametrisiert, deren Mischungsverhältnisse nicht in den Termen enthalten sind. Die Ergebnisse des polaren SWIFT-Moduls wurden validiert und stimmen gut mit Beobachtungsdaten aus Aura MLS-Satellitenmessungen und CTM-Simulationen überein. Der große Zeitschritt und die Verwendung von polarwirbel gemittelten Größen sorgen für eine numerisch-effektive Prozessierung. Die Gleichungen repräsentieren physikalische Eigenschaften der Moleküle und Mechanismen und sind dadurch auch unter veränderten und extremen Klimabedingungen anwendbar. Der Ozonverlust während warmer als auch extrem kalter arktischer und antarktischer Winter wird vom Modell gut wiedergegeben.

### 3.1.2 Extrapolares Modul

Das extrapolare SWIFT-Modul basiert auf dem Konzept ein komplexes DGLS zur Bestimmung von Ozonänderungsraten durch algebraische Gleichungen zu approximieren. Dieses grundlegende Verfahren wird auch als Repro-Modellierung bezeichnet und wurde bereits in Abschnitt 2.4 vorgestellt. Ein CTM berechnet die Änderungsraten einer Vielzahl stratosphärischer Spurengase in einem gekoppelten DGLS. Üblicherweise werden ca. 50 Spurengase und drei bis vier mal so viele chemische Reaktionen berücksichtigt. Hinzu kommen geographische und atmosphärische Anfangs- und Randbedingungen. Zur Lösung solcher

DGLS werden numerische DGL-Löser verwendet, die an jedem Modellgitterpunkt zu variablen Zeitschritten aufgerufen werden. Die Länge des Zeitschritts ist abhängig von der Steife des DGLS, der zwischen einer Stunde und unter einer Sekunde schwankt. An einem Modelltag wird das DGLS millionenfach gelöst und für eine Integration über 100 Jahre wären in der Größenordnung  $10^{12}$  Lösungen notwendig. Sehr viele dieser Lösungen werden jedoch für sehr ähnliche Anfangs- und Randbedingungen berechnet und sind damit eigentlich redundant. Diese Berechnungen benötigen den Großteil der Rechenzeit eines CTMs.

In einem CTM ist die Ozonänderungsrate eine Funktion von allen Spurengaskonzentrationen und den atmosphärischen Anfangs-, und Randbedingungen, d.h. ca. 55 Variablen.

$$\frac{d[\text{O}_x]}{dt} = F(x_1, x_2, \dots, x_{55}) : \mathbb{R}^{55} \rightarrow \mathbb{R} \quad (3.1)$$

$\frac{d[\text{O}_x]}{dt}$  kann daher als 55-dimensionale Hyperfläche im 55-dimensionalen Raum der Anfangs- und Randbedingungen interpretiert werden. Das extrapolare SWIFT-Modul nutzt die ausgeprägte Kovarianz zwischen vieler dieser Parameter und verwendet Linearkombinationen der 55 Dimensionen, um den Parameterraum zu reduzieren. Die daraus resultierende  $\frac{d[\text{O}_x]}{dt}$ -Hyperfläche des reduzierten Parameterraums approximiert die 55-dimensionale Hyperfläche ausreichend genau. Die Form der Hyperfläche im reduzierten Parameterraum wird durch Simulationen mit dem vollen CTM charakterisiert. Für diesen Datensatz erstellt ein automatisiertes Approximationsverfahren eine algebraische Funktion. SWIFT berechnet die Ozonänderungsraten anhand der algebraischen Funktion und liefert damit vergleichbare Ergebnisse wie das CTM. Die Rechenzeit zur Auswertung der algebraischen Funktion ist jedoch deutlich kürzer als die Auswertung des DGLS.

In Analogie zum polaren SWIFT-Modul, berechnet das extrapolare Modul Ozonänderungsraten über 24 Stunden ( $\Delta\text{O}_x$ , siehe Gleichung 3.2). Dieser Zeitschritt ist ausreichend groß um schnelle Prozessierung zu gewährleisten und kurz genug, um die chemische Lebenszeit von  $\text{O}_x$  in der unteren Stratosphäre nicht zu überschreiten.

$$\text{O}_x(t) = \text{O}_x(t - 24\text{h}) + \Delta\text{O}_x \quad (3.2)$$

Pro Monat wird ein global gültiges Polynom höheren Grades bestimmt. Die 12 Monatspolynome bilden die saisonalen Schwankungen der Ozonschicht ab. Die für die Ozonchemie relevanten Reaktionen sind Funktionen der Konzentration der Reaktionspartner, der Temperatur und der Luftdichte. Die Photolyseraten sind abhängig vom aktinischen Fluss, der wiederum vom Sonnenzenitwinkel, der Höhe und besonders im UV-Spektrum von der lokalen Ozonsäule abhängt. Diese Abhängigkeiten können in Linearkombinationen so zusammengefasst werden, dass der 55-dimensionale Parameterraum deutlich reduziert wird,

TABELLE 3.1: Neun Variablen des extrapolaren SWIFT-Moduls. Die Spalte „Anmerkung“ listet die Größen bzw. Prozesse die durch die Variable parametrisiert werden.

| Variable             | Einheit | Symbol          | Anmerkung                               |
|----------------------|---------|-----------------|---|
| Geographische Breite | [°]     | $\phi$          | Sonnenzenitwinkel und aktinischer Fluss |
| Druckhöhe            | [m]     | $z$             | Luftdichte und aktinischer Fluss        |
| Temperatur           | [K]     | $T$             | Kinetik der Reaktionen                  |
| lokale Ozonsäule     | [DU]    | $\text{topO}_3$ | Dämpfung der UV-Strahlung               |
| Chlor Familie        | [ppb]   | $\text{Cl}_y$   | katalytische $\text{ClO}_x$ -Chemie     |
| Brom Familie         | [ppt]   | $\text{Br}_y$   | katalytische $\text{BrO}_x$ -Chemie     |
| Stickoxid Familie    | [ppb]   | $\text{NO}_y$   | katalytische $\text{NO}_x$ -Chemie      |
| Hydroxid Familie     | [ppm]   | $\text{HO}_y$   | katalytische $\text{HO}_x$ -Chemie      |
| Ungerade Sauerstoffe | [ppm]   | $\text{O}_x$    | Chapman Chemie                          |

aber die Funktion 3.1 ausreichend gut approximiert wird. Für  $\Delta\text{O}_x$  in Gleichung 3.3 wurden neun solcher Linearkombinationen verwendet.

$$\Delta\text{O}_x = F(\phi, z, T, \text{topO}_3, \text{Cl}_y, \text{Br}_y, \text{NO}_y, \text{HO}_y, \text{O}_x) : \mathbb{R}^9 \rightarrow \mathbb{R} \quad (3.3)$$

In Tabelle 3.1 werden die neun Variablen der  $\Delta\text{O}_x$ -Polynome aufgelistet. Die Reduktion auf diese neun Variablen ist aus folgenden Gründen möglich:

- Die stratosphärische Ozonänderung über 24 Stunden ist nicht abhängig von der geographischen Länge. Die zonale Variabilität der Ozonschicht wird vollständig durch die neun Variablen charakterisiert.
- Die Partitionierung der chemischen Familien in reaktive Gase ( $\text{A}_x$ ) und gesamte chemische Familie ( $\text{A}_y$ ) liegt im extrapolaren Bereich nahe des chemischen Gleichgewichts und ist daher im Wesentlichen nur eine Funktion von Ort, Tageszeit und den Variablen aus Gleichung 3.3.

### 3.1.3 Chemische Regime im SWIFT-Modell

Die mittlere chemische Lebenszeit eines  $\text{O}_x$ -Moleküls nimmt mit der Höhe ab, wie in Abbildung 2.2 gezeigt. In etwa 30 km Höhe werden die Lebenszeiten kürzer als die vertikalen und meridionalen Transportzeitskalen. Die  $\text{O}_x$ -Konzentrationen eines Luftpakets in

der oberen Stratosphäre passen sich in weniger als 24 Stunden an geänderte Umgebungsparameter (wie Druck, Temperatur oder die Konzentration der ozonabbauenden Spezies) an.  $O_x$  befindet sich in diesem Sinne im chemischen Gleichgewicht. Ozonänderungsraten über 24 Stunden ( $\Delta O_x$ ) können nur dort sinnvoll bestimmt werden wo die Lebenszeit von  $O_x$  deutlich länger ist als 24 Stunden. Daher ist es für die Bestimmung der  $\Delta O_x$ -Polynome nötig, eine saisonal-abhängige Obergrenze zu definieren. Dafür wird die 14-Tage Isolinie der mittleren  $O_x$ -Lebenszeit verwendet. Die Obergrenze (in Druckhöhe) wird durch ein Polynom vierten Grades mit zwei unabhängigen Variablen (geographische Breite und Tag des Jahres) beschrieben. Dieses Polynom wird mit dem gleichen Approximationsverfahren bestimmt wie die  $\Delta O_x$ -Polynome. Die Stratosphäre des SWIFT-Modells wird durch die saisonal-abhängige Grenze in ein oberes und ein unteres Regime unterteilt. Abbildung 3.1 zeigt diese Unterteilung für den Monat Januar schematisch. Die blaue Umrandung umschließt das untere Regime in dem  $\Delta O_x$  bestimmt wird ( $\Delta O_x$ -Regime). Ausgenommen ist hier der Bereich des Polarwirbels (rote Umrandung) den das polare Modul von SWIFT abdeckt. Die Polarwirbelkante ist horizontal bei 36 mPV (mPV, modifizierte PV gemäß Lait [1994] mit  $\theta_0 = 475K$ ) und vertikal durch die oberste und unterste Schicht (ca. 18 km und 27 km Druckhöhe) des polaren Moduls definiert. Unterhalb von 30 km sind die Ozonkonzentrationen am höchsten. Die untere Stratosphäre liefert damit den größten Beitrag zur totalen Ozonsäule. Die gelbe Umrandung umschließt das obere Regime in dem  $O_x$  im chemischen Gleichgewicht ist ( $O_x$ -Regime). Der Beitrag zur totalen Ozonsäule beträgt hier nur wenige Prozent.

In der oberen Stratosphäre werden an Stelle von  $\Delta O_x$  die absoluten  $O_x$ -Mischungsverhältnisse approximiert. Es wird das gleiche Approximationsverfahren wie für  $\Delta O_x$  verwendet (siehe Abschnitt 3.1.2), wobei das  $O_x$ -Mischungsverhältnis nun die abhängige Variable ist und die Funktion 3.4 nur noch acht Unabhängige hat.

$$O_x = F(\phi, z, T, \text{top}O_3, Cl_y, Br_y, NO_y, HO_y) : \mathbb{R}^8 \rightarrow \mathbb{R} \quad (3.4)$$

Wie im Fall der  $\Delta O_x$ -Polynome, werden 12 Monatspolynome höheren Grades für das  $O_x$ -Regime bestimmt, die die globalen  $O_x$ -Mischungsverhältnisse in der oberen Stratosphäre bestimmen. Da die Tageszeit in SWIFT-extrapolar nicht berücksichtigt wird, ist die Obergrenze des  $O_x$ -Regimes durch die Höhe definiert, ab der  $O_x$  einen signifikanten Tagesgang aufweist. Bis etwa 50 km Höhe beträgt der  $O_x$ -Tagesgang weniger als 5%. Darüber nimmt er durch die bei der  $O_2$ -Photolyse frei werdenden O-Radikale deutlich zu.

Da die untere Stratosphäre den größten Beitrag zur totalen Ozonsäule liefert, fokussiert sich diese Dissertation auf die Entwicklung und die Ergebnisse des  $\Delta O_x$ -Regime. Für das  $O_x$ -Regime wurden bereits Polynome bestimmt und Testsimulation gemacht. Diese Arbeit befindet sich allerdings noch im Entwicklungsstadium.

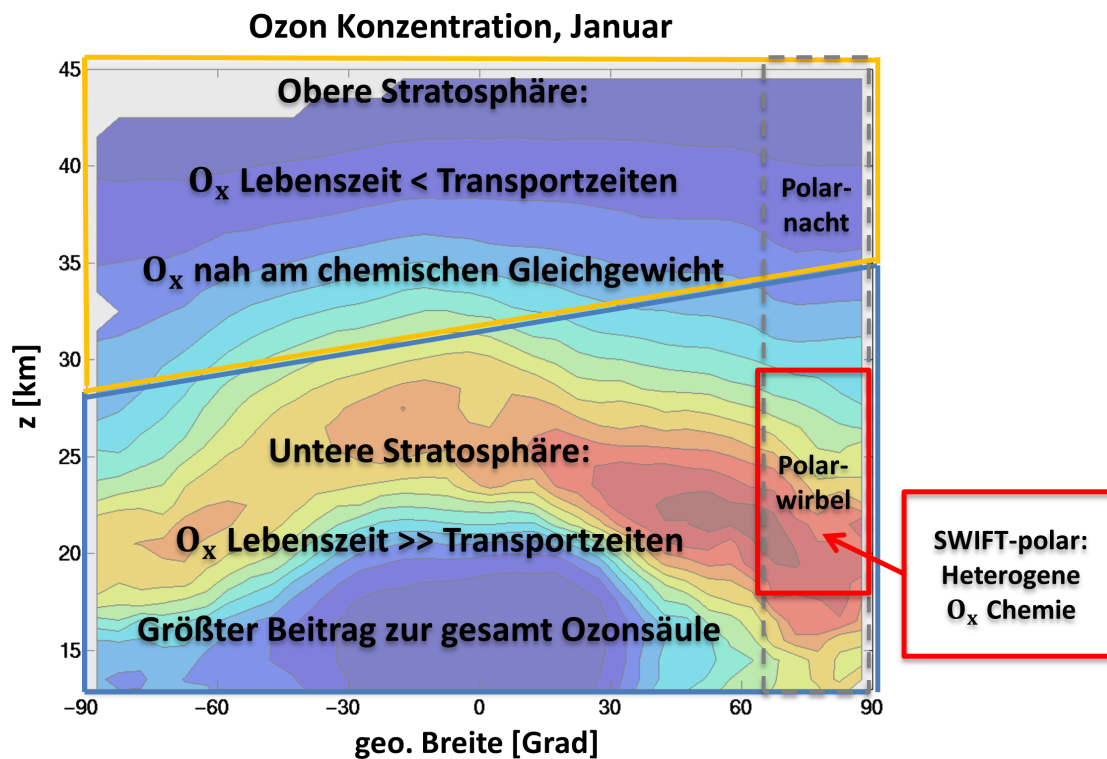


ABBILDUNG 3.1: Chemische Regime der SWIFT-Stratosphäre. Beschreibung siehe Text.

## 3.2 Daten

### 3.2.1 ATLAS-CTM Konfiguration

Der Vorgehensweise von Turányi [1994] folgend, werden die Eingabe- und Ausgabewerte einer typischen ATLAS-CTM Simulation verwendet, um die Polynomterme zu bestimmen und ihre Koeffizienten zu approximieren. Die Modellarchitektur des ATLAS-CTM wurde im Abschnitt 2.5 beschrieben. Zwei Simulationen, mit dem detaillierten Chemiemodell des ATLAS-CTM, bilden die Datengrundlage, auf der die gezeigten Ergebnisse beruhen. Die erste Simulation deckt den Zeitraum Oktober 1998 bis einschließlich März 2001 ab, die zweite Simulation den Zeitraum Oktober 2004 bis Mitte Februar 2007. Nach einer einmonatigen Einschwingphase zu Beginn der Simulation (Monat Oktober), umfassen die Läufe jeweils 29 bzw. 28 Monate. Diese Zeiträume wurden ausgewählt, weil alle Phasen der quasi-biennalen Oszillation (QBO) in diesen Jahren abgedeckt werden. Als Antriebsdaten wird die ERA-Interim Reanalyse des ECMWF verwendet [Dee *et al.*, 2011]. Als Vertikalkoordinate wird eine Hybrid-Koordinate  $\zeta$  gewählt, die in der Stratosphäre fast gänzlich mit der potentiellen Temperatur übereinstimmt. Die Heizraten (mit berücksichtigter Bewölkung) der ERA-Interim Daten werden zur Formulierung des Vertikaltransports verwendet. Die Trajektorien werden mit einer horizontalen Auflösung von 200 km initialisiert. Aus den Diffusionskoeffizienten und dem Parameter  $\alpha$ , gesetzt auf 250 [Wohltmann und Rex, 2009],



ergeben sich die Dicken der vertikalen Durchmischungsschichten (z.B. 2 km Dicke in 20 km Höhe). Die Unterkante der Simulationen wurde auf 350 K (etwa 13 km Druckhöhe) gesetzt. Die Oberkante liegt bei ca. 1500 K (etwa 44 km Druckhöhe). Der Lyapunov Exponent beträgt  $1,5 \text{ Tag}^{-1}$ , siehe [Wohltmann und Rex \[2009\]](#).

Für den Lauf 1998–2001 werden die Mischungsverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{HNO}_3$  aus Aura MLS-Klimatologien initialisiert. Im 2004–2007 Lauf werden diese Spezies aus den Aura MLS-Messungen direkt initialisiert. Werte für  $\text{CH}_4$  und  $\text{NO}_2$  (substituiert  $\text{NO}_x$ ) stammen aus monatlichen Klimatologien des HALOE-Instruments [[Groß und Russell III, 2005](#)]. Initialisierungswerte für  $\text{Cl}_y$  und  $\text{Br}_y$  wurden aus Tracer-Tracer Korrelationen zu  $\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CH}_4$  bestimmt, welche aus einer Flugzeug- und Ballon-Kampagne [[Groß et al., 2002](#)] abgeleitet wurden. Aus der Differenz  $\text{Cl}_y$  minus  $\text{HCl}$  wird  $\text{ClONO}_2$  berechnet. Stratosphärische Mischungsverhältnisse für diverse Halogenkohlenwasserstoffe (FCKWs, Halonverbindungen) beruhen auf Tracer-Tracer Korrelationen zur Verweildauer der Luftpakete in der Stratosphäre [[Wohltmann et al., 2010](#)].

In einer Simulation werden ca. 150 000 Luftpaket berechnet und transportiert. Die Anzahl variiert von einem Tag zum nächsten leicht, da der Mischungsalgorithmus neue Luftpakete erzeugt oder bestehende zusammenführt. Der Advektionszeitschritt beträgt 30 Minuten und der Mischungszeitschritt (zwischen zwei Aufrufen des Mischungsalgorithmus) 24 Stunden. Die Simulation generiert alle 24 Modellstunden um 00 UTC eine Ausgabedatei, die sowohl die meteorologischen und geographischen Variablen, als auch die chemischen Mischungsverhältnisse auf allen Trajektorien zu diesem Zeitpunkt enthält. Neben dieser Standardausgabe des Modells wird eine zweite Ausgabedatei erzeugt, die dieselben Variablen wie die Standardausgabe enthält, diese aber vor dem Aufruf des Mischungsalgorithmus heraus schreibt. In [Abbildung 3.2](#) wird  $\Delta\text{O}_x$  definiert als die Differenz der  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse in der Standardausgabe zwischen Tag 1 und der Ausgabe vor dem Mischungsalgorithmus an Tag 2.  $\Delta\text{O}_x_{\text{Tag1}}$  ist also die chemische Ozonänderungsrate über 24 Stunden nach 00 UTC am Tag 1 entlang der lagrange'schen Trajektorie.

### 3.2.2 Trainings- und Testdatensätze

Aus den in [Abschnitt 3.2.1](#) beschriebenen ATLAS-Simulationen werden nun Datensätze für den Approximationsalgorithmus kompiliert. Die monatlichen Datensätze enthalten die neun Variablen der  $\Delta\text{O}_x$ -Funktion und die  $\Delta\text{O}_x$ -Werte und repräsentieren die physikalischen Gegebenheiten der Modellatmosphäre. Zunächst werden die geographische Breite, Höhe, Temperatur, lokale Ozonsäule, alle Mischungsverhältnisse der ATLAS-Spezies und die  $\Delta\text{O}_x$ -Werte aller Tage eines Monats aus verschiedenen Jahren eingelesen. D.h. der

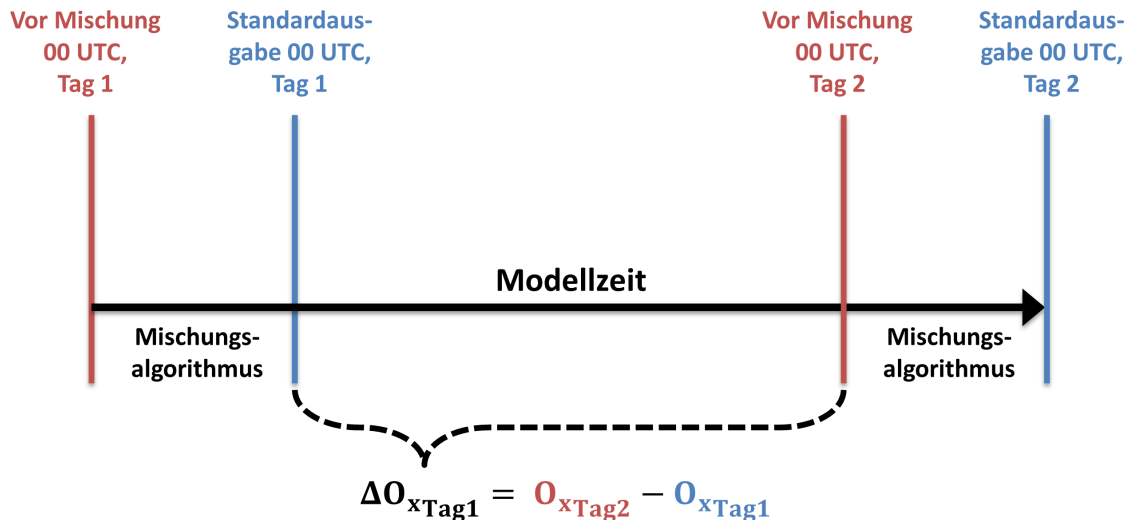


ABBILDUNG 3.2: Definition der Ozonänderungsrate  $\Delta O_x$  über 24 Stunden.

monatliche Datensatz für Januar beinhaltet Daten aus den Jahren 1998–2001 und 2004–2007. Da die beiden Simulationszeiträume jeweils drei nordhemisphärische und nur zwei südhemisphärische Winter beinhalten, sind die monatlichen Datensätze von April bis einschließlich Oktober auf die Jahre 1999–2000 und 2005–2006 beschränkt. Der Monat März ist im Simulationszeitraum 2004–2007 ebenfalls nur in den Jahren 2005 und 2006 enthalten. Jeder monatliche Datensatz wird um die vorherigen 10 Tage des Vormonats bzw. die folgenden 10 Tage des Folgemonats (wiederum aus allen verfügbaren Jahren) erweitert. Die Anzahl der Trajektorien eines Tages aus den Nachbarmonaten wird dabei durch Zufallsauswahl mit dem Abstand dieses Tages zum ersten bzw. letzten Tag des Kernmonats reduziert:

$$\text{Anzahl Trajektorien Tag X} = \frac{\text{Gesamtanzahl Trajektorien Tag X}}{\text{Differenz der Tage}}$$

Diese Ergänzung der Datensätze wurde eingeführt, um die Interpolation der  $\Delta O_x$ -Polynome zwischen zwei Monaten zu stabilisieren. Trajektorien, die sich in den Grenzschichten der Ober- und Unterkante der Simulation befinden, werden entfernt, da die  $O_x$ -Werte hier in ATLAS in jedem Mischungszeitschritt mit Klimatologiewerten überschrieben werden. Ebenso werden die Trajektorien innerhalb des Polarwirbels entfernt, da hier das polare SWIFT-Modul verwendet wird (siehe Abschnitt 3.1.3). Außerdem werden troposphärische Trajektorien heraus gefiltert, die mit einem Wasserdampfgehalt von über 8 ppm, von den Grenzschichten in die Stratosphäre transportiert werden. Schließlich werden alle Trajektorien oberhalb der saisonal-abhängigen  $\Delta O_x$ -Regime Oberkante entfernt. Die Datensätze werden im Verhältnis 2:1 in einen Trainings- und einen Testdatensatz aufgeteilt. Ein Zufallsgenerator bestimmt die Trajektorien für den Testdatensatz, um gleichwertige Repräsentation der stratosphärischen Bedingungen zu gewährleisten. Die Trainingsdaten

bzw. Testdaten enthalten über acht bzw. vier Millionen Trajektorien. Aus technischen Gründen, wie der Größe der Hauptspeicher und der Dauer des Approximationsverfahren, werden die Datensätze, wiederum durch Zufallsauswahl auf maximal acht bzw. vier Millionen Trajektorien beschränkt. Die Mischungsverhältnisse der stratosphärischen reaktiven Spezies und Reservoirspezies in Tabelle 2.1, plus einiger weiterer ATLAS-Spezies, werden zu den vier chemischen Familien aufsummiert. Die Spezies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  werden doppelt gewichtet, da sie jeweils zwei reaktive Spezies erzeugen. Der stratosphärische Wasserdampf wird als Substitution für die  $\text{HO}_y$ -Familie verwendet, weil  $\text{H}_2\text{O}$  der dominierende Bestandteil der  $\text{HO}_y$ -Familie ist (Faktor 1000 größer, als die Summe des restlichen  $\text{HO}_y$ ).  $\text{H}_2\text{O}$  ist sowohl eine Quelle als auch eine Senke für  $\text{HO}_x$  und dadurch in der  $\text{HO}_y$ -Familie enthalten. Die Summe aus  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$  und  $\text{O}(1\text{D})$  ergibt die  $\text{O}_x$ -Familie.

Die Verteilung der Trajektorien in ATLAS wird in Abbildung 3.3 für den Trainingsdatensatz Januar gezeigt. In dieser zonal gemittelten Darstellung steigt die Anzahl der Trajektorien pro Gitterbox zum Äquator an, da die zonalen Flächen mit dem Kosinus der Breite gewichtet sind. Hohe Trajektorienzahlen befinden sich in der unteren Stratosphäre in den Tropen. Hier führt der vertikale Transport aus der Troposphäre zu verstärkter Durchmischung. Das Maximum auf der Nordhemisphäre ist auf die verstärkte Wellenaktivität und damit einhergehende horizontale Mischung zurück zu führen. In der mittleren Stratosphäre der Winterhemisphäre sind ebenfalls deutlich mehr Trajektorien, als auf der Sommerhemisphäre. Die verstärkte Durchmischung der Luft führt in beiden Zonen zu ausgeprägter Variabilität der chemischen Komposition. Diese Verdichtung von Trajektorien in diesen Bereichen wird durch die Eigenschaften des Mischungsalgorithmus in ATLAS hervorgerufen. Die stärkere Repräsentation dieser Bereiche ist für das extrapolare SWIFT-Modul von Vorteil, um die dort größere atmosphärische Variabilität zu berücksichtigen.

Die Trainings- und Testdaten werden in Matrizen mit zehn Spalten und einer Zeile je Trajektorie abgespeichert. Die Reihenfolge der Spalten und Einheiten der neun Variablen entsprechen der Tabelle 3.1. In der zehnten Spalte werden die Ozonänderungsraten ( $\Delta\text{O}_x$ ) gespeichert. In einer zusätzlichen Ausgabedatei werden zusätzliche Variablen zur Auswertung und Analyse gespeichert: Datum der Trajektorien, Sonnenzenitwinkel, potentielle Temperatur,  $\zeta$ -Koordinate, geographische Länge und die potentielle Vortizität.

Die sehr unterschiedlichen Größenordnungen der Dimensionen (z.B. Druckhöhe  $z \approx 10^4$  gegenüber  $\text{Br}_y \approx 10^{-11}$ ) würden zu Polynomkoeffizienten extrem variierender Größenordnungen führen. Die Vergleichbarkeit der Koeffizienten untereinander würde dadurch eingeschränkt. Die neun unabhängigen Dimensionen werden deshalb auf einen Wertebereich von 0 – 1 normiert. Zur Normierung werden absolute Minima- und Maxima-Werte verwendet, die in Tabelle 3.2 gelistet sind. Die  $\Delta\text{O}_x$ -Werte werden nicht normiert. Die Normierung der Daten wird auch für das Newton-Iterationsverfahren bei der Behandlung von

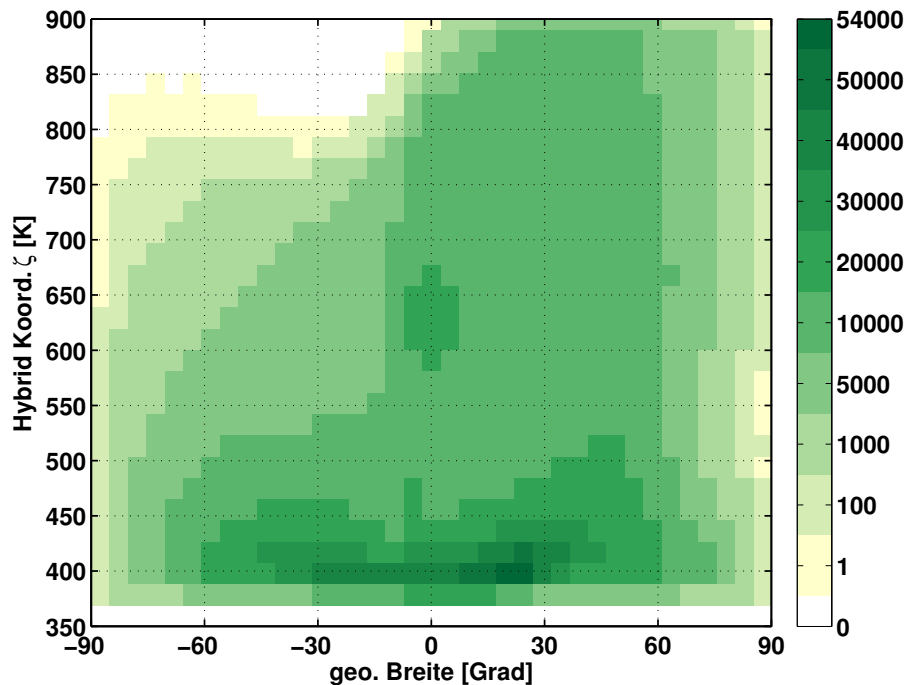


ABBILDUNG 3.3: Anzahl von ATLAS-Trajektorien in einem  $5^\circ$  Breite versus 40 K Hybrid-Koordinate  $\zeta$  Gitter. Verteilung der Januar Trainingsdaten. Weiße Flächen beinhalten keine Trajektorien. Die nicht-lineare Farbskala ist zu beachten.

Datenpunkten außerhalb des Trainingsbereichs benötigt (siehe Abschnitt 3.4). Der Trainingsbereich ist der 9-dimensionale Parameterraum auf dem die monatlichen Polynome trainiert wurden und sollte nicht mit dem  $\Delta O_x$ -Regime verwechselt werden.

### 3.3 Approximationsalgorithmus

#### 3.3.1 Polynomeigenschaften

Gewöhnliche Polynome eignen sich zur Approximation nicht-linearer Funktionen. Polynome lassen sich leicht differenzieren und integrieren. Die einzelnen Monome eines Polynoms sind linear unabhängig. Mit dem Horner-Schema kann die Anzahl der nötigen Multiplikationen zur Lösung des Polynoms reduziert werden und dadurch Rechenzeit gespart werden.

Zur Approximation der monatlichen  $\Delta O_x$ -Funktionen werden 9-dimensionale Polynome des vierten Grades verwendet.

$$F(x_1, x_2, \dots, x_9) = c_0 f_0 + c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n \quad (3.5)$$

$x_1$  entspricht der geographischen Breite,  $x_2$  der Druckhöhe,  $x_3$  der Temperatur, usw. Bis hin zu  $x_9$  dem  $O_x$ -Mischungsverhältnis.  $f_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) sind die Polynomterme (Monome)

TABELLE 3.2: Normierung der neun unabhängigen Variablen anhand absoluter Minima und Maxima. Normierung auf 0 – 1 mit  $x' = \frac{x-x_{min}}{x_{max}-x_{min}}$ 

| Variable             | Einheit | Minimum | Maximum |
|----------------------|---------|---------|---------|
| Geographische Breite | [°]     | -90     | 90      |
| Höhe                 | [m]     | 10000   | 45000   |
| Temperatur           | [K]     | 150     | 310     |
| lokale Ozonsäule     | [DU]    | 0       | 500     |
| Chlor Familie        | [ppb]   | 0       | 4       |
| Brom Familie         | [ppt]   | 0       | 30      |
| Stickoxid Familie    | [ppb]   | 0       | 22      |
| Hydroxid Familie     | [ppm]   | 0       | 8       |
| Ungerade Sauerstoffe | [ppm]   | 0       | 14      |

und  $c_j$  die skalaren Koeffizienten der Monome. Exemplarisch werden hier einige willkürlich gewählte Monome gezeigt:

$$\begin{aligned}
 f_0 &= 1 \\
 f_1 &= x_1 \\
 f_2 &= x_2 \\
 f_3 &= x_1^2 \\
 f_4 &= x_1 x_2 x_3^2 \quad \text{Mischterme} \\
 &\vdots \\
 f_n &= x_9^4
 \end{aligned}$$

Neben dem konstanten Monom  $f_0$  werden alle Monome (einschließlich der Mischterme) im Approximationsalgorithmus berücksichtigt. In Tabelle 3.3 ist die maximal-mögliche Anzahl der Monome eines 9-dimensionalen Polynoms, von drittem bis sechstem Grad gelistet. Das Approximationsverfahren wurde mit Polynomen dieser Grade am gleichen Trainingsdatensatz getestet. Die Polynome vierten Grades erzielten dabei das beste Verhältnis zwischen Rechenaufwand und Reduktion des Residuums. Die Polynome fünften und sechsten Grades konnten den Datensatz nur geringfügig besser approximieren, als das Polynom vierten Grades.

TABELLE 3.3: Anzahl der möglichen Polynomterme (Monome) mit neun unabhängigen Variablen.

| Grad | Anzahl möglicher Monome |
|------|-------------------------|
| 3    | 220                     |
| 4    | 715                     |
| 5    | 2002                    |
| 6    | 5005                    |

### 3.3.2 Approximationsalgorithmus

Das Approximationsverfahren beruht auf der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Repro-Modellierung. Wir verwenden orthogonalisierte Polynome zur präzisen Approximation und die Methode der kleinsten Quadrate zur Bestimmung des Residuums (siehe Gleichung 2.7). Damit folgt die Entwicklung unseres Algorithmus den Arbeiten von Spivakovsky *et al.* [1990] und Turányi [1994]. An diversen Stellen erweitert und optimiert unser Algorithmus die Verfahren. Dabei werden insbesondere die möglichen Einflüsse und Abhängigkeiten der Monome untereinander verbessert und sowohl die Reihenfolge als auch die Auswahl der Monome durch objektive Kriterien bestimmt. Darüber hinaus vermeidet der Algorithmus willkürlich gewählte Grenzwerte, z.B. bei der Auswahl der getesteten Monome. Dazu wurde erstmals ein objektives Abbruch-Kriterium für das Approximationsverfahren eingeführt. Der Approximationsalgorithmus beginnt mit der Erzeugung der Polynom-Matrix  $\mathbf{P}$ . Ein monatlicher Trainingsdatensatz wird an allen Monomen des gewählten Grades ausgewertet. D.h. alle 715 Monome des Polynoms vierten Grades werden an jedem Datenpunkt der normierten Trainingsdaten berechnet, wodurch die Matrix  $\mathbf{P}_{[m \times n]}$ ,  $m = 8 \times 10^6$  Zeilen und  $n = 715$  Spalten erhält. Mit dem Testdatensatz wird in gleicher Weise verfahren und die Matrix  $\mathbf{P}_{\text{Test}}$  erzeugt. Der Approximationsalgorithmus verläuft iterativ. In jedem Schritt wird ein weiteres Monom an die Liste der zuvor ausgewählten Monome angehängt. Dabei werden jeweils alle noch verfügbaren Monome getestet. Das Monom, welches das Residuum (2-Norm) am stärksten reduziert, wird ausgewählt. Hierbei wird die Approximation am Trainingsdatensatz durchgeführt, das Residuum hingegen am Testdatensatz bestimmt. Dieses Verfahren verhindert, dass unphysikalische kleinskalige Strukturen, beruhend auf der zufälligen Anordnung der Punkte im Trainingsdatensatz, mit approximiert werden. Ein stark überapproximiertes Polynom würde jede zufällige Fluktuation im Trainingsdatensatz approximieren, was wiederum im Testdatensatz zu größeren Residuen führt. Der Algorithmus wird im folgenden detailliert erläutert:

1. Zu Beginn wird jedes der 715 Monome (d.h. die Spalten der Matrix  $\mathbf{P}$ ) einzeln in der Matrix  $\mathbf{A}$  mit der QR-Zerlegung orthogonalisiert (siehe Abschnitt 2.4).  $i$  sei der

Index der Zeilen und  $j$  sei der Index der Spalten von  $\mathbf{P}_{[m \times n]}$ .

$$\mathbf{A}_{ij} = \mathbf{Q}_{ij} \mathbf{R}_{jj} \quad j = 1$$

Im ersten Schritt entspricht dies lediglich der Multiplikation des Spaltenvektors von  $\mathbf{A}_{i1}$  mit dem Faktor  $\frac{1}{\mathbf{R}_{11}}$ .

$$\mathbf{Q}_{i1} = \mathbf{A}_{i1} \frac{1}{\mathbf{R}_{11}}$$

2. Die Koeffizienten der orthogonalisierten Monome  $y$  werden bestimmt.

$$y_1 = \mathbf{Q}_{i1}^T \Delta \mathbf{O}_x$$

3. Die Koeffizienten der ursprünglichen Monome ergeben sich dann wie folgt.

$$c_1 = \frac{y_1}{\mathbf{R}_{11}}$$

4. Das Minimum der 2-Norm aller getesteten Monome wird bestimmt. Dafür werden die Monome an den Datenpunkten des Testdatensatzes berechnet. Die Differenz der berechneten  $\Delta \mathbf{O}_x$ -Werte und die des Testdatensatzes sind das zu minimierende Residuum.  $\mathbf{A}_{ij}^{\text{Test}}$  entspricht dabei dem  $j$ -ten Monom aus der Matrix  $\mathbf{P}^{\text{Test}}$ .

$$\Delta = \min \|\Delta \mathbf{O}_x^{\text{Test}} - \mathbf{A}_{ij}^{\text{Test}} c_j\|$$

5. Als erstes Monom wird das mit dem kleinsten Residuum  $\Delta$  ausgewählt und steht nun in der Matrix  $\mathbf{A}$  in der ersten Spalte. Dieses Monom wird aus der Menge der zu testenden Monome entfernt.
6. Nächster Schritt: Alle verbleibenden Monome werden einzeln in der zweiten Spalte der Matrix  $\mathbf{A}$  zusammen mit der ersten Spalte orthogonalisiert. Die Koeffizienten der Monome werden durch Rückwärtseinsetzen bestimmt, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben. Erneut wird das Minimum des Residuum aller getesteten Monome in Verbindung mit dem ersten Monom gesucht.
7. Die Punkte 1. bis 5. werden wiederholt bis das Abbruch-Kriterium erreicht ist.

Durch das Testen aller verfügbaren Monome in jedem Schritt wird gewährleistet, dass stets das geeignetste Monom ausgewählt wird. Die entstehende Reihenfolge der ausgewählten Monome ist dabei nur vom Beitrag zur Approximation abhängig. In [Spivakovsky et al. \[1990\]](#) wird die Eignung eines Monoms im Verbund mit einer willkürlichen Auswahl anderer Monome bestimmt. Die Auswahl beeinflusst aber die Eignung der Monome. Der Algorithmus von [Turányi \[1994\]](#) testet die Monome in einer bestimmten Reihenfolge. Die

zuerst getesteten und akzeptierten Monome beeinflussen wiederum die folgenden Monome. Die Eignung eines Monoms entscheidet sich dabei an einem gesetzten Grenzwert zur Reduzierung des Residuums. Je nach Wahl des Grenzwertes werden eventuell aber auch Monome ausgewählt, die insgesamt nur wenig zur Qualität der Approximation beitragen.

Im verwendeten Approximationsverfahren reduziert prinzipiell jedes weitere hinzugefügt Monom das Residuum, bis das Gleichungssystem nicht mehr überbestimmt ist, d.h. so viele Monome wie Datenpunkte verwendet werden. In diesem Fall besäße das Polynom  $8 \times 10^6$  Terme und jede kleinskalige Fluktuation im Trainingsdatensatz wäre optimal approximiert. Im unabhängigen Testdatensatz führt diese Überapproximation jedoch zu größeren Residuen und folglich zu einer schlechteren Approximation. Unser Algorithmus optimiert die Länge des Polynoms durch die Approximation des Trainingsdatensatz und der Bestimmung des Residuums am Testdatensatz. Im 9-dimensionalen Parameterraum sind die Testdatenpunkte gleichmäßig zwischen den Trainingsdatenpunkten verteilt. Beide Datensätze repräsentieren die gleichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Variablen in der Atmosphäre. Abbildung 3.4 vergleicht schematisch die Reduktion des Residuums an Trainingsdaten und Testdaten. Die Residuums-Kurve des Testdatensatzes erreicht ein Minimum, ab dem das Residuum nicht mehr verringert werden kann. Ab diesem Minimum hat die Approximation der Trainingsdaten einen Zustand erreicht, ab dem das Rauschen innerhalb der Trainingsdaten approximiert wird. Das Rauschen bezeichnet hier die Unschärfe der  $\Delta O_x$ -Funktion, die durch die Reduktion des 55-dimensionalen auf einen 9-dimensionalen Parameterraum entsteht. Das Minimum dient als Abbruch-Kriterium für den Algorithmus. Die Länge der sinnvollen Polynome liegt dann zwischen 30 – 100 Termen, abhängig vom monatlichen Datensatz.

Der Algorithmus ist in MATLAB implementiert und nutzt die intrinsischen Funktionen `qr` und den MATLAB `backslash`-Operator. Die `qr`-Zerlegung in MATLAB ist eine für Parallelisierung und Multi-Threading optimierte Funktion basierend auf der Householdertransformation [Davis, 2011]. Der MATLAB `backslash`-Operator zur Lösung linearer Gleichungssysteme wird beim Rückwärtseinsetzen verwendet.

## 3.4 Gültigkeitsbereich der Polynome

### 3.4.1 Gültigkeit der Polynome

Die monatlichen  $\Delta O_x$ -Polynome geben die Gesamtheit der physikalischen und chemischen Prozesse des ATLAS-CTM wieder. Innerhalb des Trainingsbereichs wird eine Vielzahl von atmosphärischen Bedingungen repräsentiert. Durch umfassende Trainingsdatensätze aus dem ATLAS-CTM verfügt der 9-dimensionale Parameterraum über Stützstellen an allen



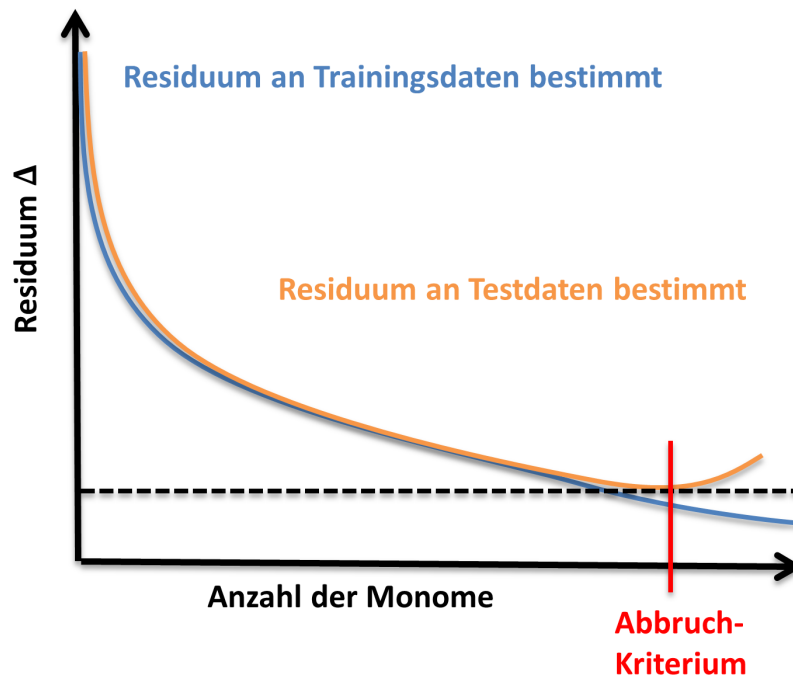


ABBILDUNG 3.4: Schematische Darstellung der Residuenbestimmung am Trainingsdatensatz (blaue Kurve) gegenüber Testdatensatz (gelbe Kurve). Das Minimum definiert das Abbruch-Kriterium.

relevanten Orten. Die Dichte der Stützstellen generiert eine hohe Auflösung der Beprobung der  $\Delta O_x$ -Funktion. Wenn die Approximation durch das  $\Delta O_x$ -Polynom ausreichend gut ist, nehmen wir an, dass jeder gewählte Punkt innerhalb des Trainingsbereichs einen realistischen  $\Delta O_x$ -Wert erhält.

Das SWIFT-Modell soll auf Grund seines geringen Rechenaufwands insbesondere für Klimasimulationen über lange Zeiträume geeignet sein. In diesem Zusammenhang ist es besonders wichtig, dass die Trainingsdatensätze möglichst viel stratosphärische Variabilität beinhalten. Dies betrifft z.B. unterschiedliche QBO-Phasen und ENSO-Phasen als auch die Variabilität der winterlichen Polarwirbel. Die prognostizierte Erholung der globalen Ozonschicht und Reduktion der stratosphärischen Chlorkonzentrationen sind zwei Variablen die sich in prognostischen Klimasimulationen ändern werden [Li *et al.*, 2009, Weatherhead und Andersen, 2006]. Solche inter-dekadischen Trends von  $Cl_y$  und  $O_x$  oder auch in der Temperatur und meridionaler Zirkulation, können in den Trainingsdaten durch gestörte ATLAS-Simulationen mit verändertem Transport und Spurengaskonzentrationen berücksichtigt werden.

Der Trainingsdatensatz wird im Umfang der Variabilität allerdings stets limitiert sein, da niemals alle möglichen Szenarien enthalten sein können. Zukünftige Klimaszenarien werden die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung einer atmosphärischen Variable an einem

Punkt im Parameterraum verschieben. In Abbildung 3.5 ist eine Verschiebung der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der stratosphärischen Temperatur schematisch dargestellt. Die blaue Kurve zeigt die Verteilung im Trainingsdatensatz. Die gelbe Kurve zeigt eine Reduktion der Temperaturen in einem zukünftigen Klimaszenario. Der Großteil der verschobenen Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung überschneidet sich mit dem Trainingsklima. Die  $\Delta O_x$ -Polynome sind hier gültig. Nur am äußersten Rand, wo die Wahrscheinlichkeitsdichte gering ist, kommen in zukünftigen Klima vereinzelt Extremwerte (rotes Rechteck) außerhalb der derzeitigen Variabilität vor. Der überwiegende Anteil von Klimaänderungen ist durch eine Verschiebung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion im Bereich der derzeitigen Variabilität charakterisiert. Die Extremwerte (Ausreißer) würden das  $\Delta O_x$ -Polynom zur Extrapolation zwingen. Um die Extrapolation an den Ausreißern zu unterbinden wird ein Verfahren implementiert, welches im Abschnitt 3.4.2 beschrieben wird.

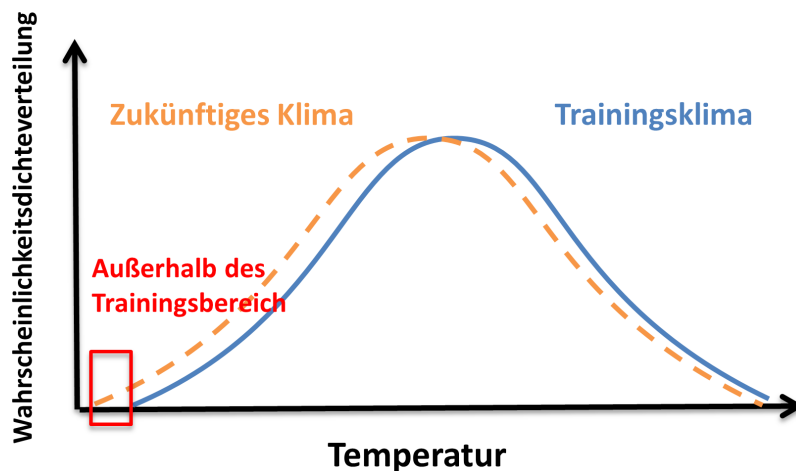


ABBILDUNG 3.5: Schematische Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Variable Temperatur an einem Punkt im 8-dimensionalen Parameterraum (blau). Verschiebung der Verteilung in einem zukünftigen Klima (gelb). Rot: Bereich außerhalb der Polynomdomäne.

In einem anderen Szenario in dem beispielsweise die Cly-Konzentrationen halbiert würden, läge ein deutlich größerer Teil der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung außerhalb des ursprünglichen Trainingsbereichs. In diesem Fall würden die  $\Delta O_x$ -Polynome ungeeignet. Die Trainingsdatensätze müssten mit neuen CTM-Simulationen mit halbiertem Chlorkonzentrationen ergänzt werden und neue  $\Delta O_x$ -Polynome erzeugt werden.

### 3.4.2 Domänenpolynom

Während einer Simulation mit dem extrapolaren SWIFT-Modul sollte sicher gestellt sein, dass die  $\Delta O_x$ -Polynome nicht außerhalb ihres Trainingsbereichs verwendet werden. Die Extrapolation der Polynome würde hier unphysikalische Ozonänderungsraten ergeben. Aus diesem Grund muss der 9-dimensionale Trainingsbereich des Polynoms definiert sein, so

dass geprüft werden kann, ob ein zu evaluierender Datenpunkt innerhalb oder außerhalb dieses Bereichs liegt. Die hohe Dimensionalität des Trainingsbereich erschwert dessen Abgrenzung, da das Hypervolumen konkave und konvexe Oberflächen hat. Zudem kann der Trainingsbereich in vereinzelt Löcher aufweisen. Die Oberfläche des Hypervolumens kann außerdem als sehr Rau aufgefasst werden.

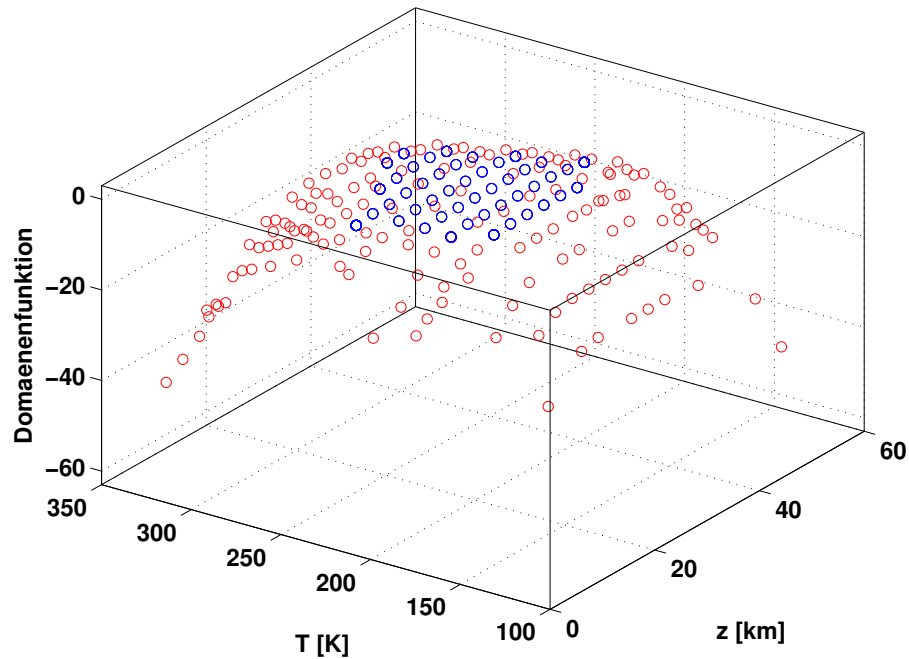
Zur Definition des Trainingsbereichs könnte eine Look-up Tabelle verwendet werden, in dem die Trainingsdatenpunkte in ein reguläres Gitter, welches die gesamte Domäne ausfüllt, einsortiert werden. Die besetzten Gitterzellen liegen dann innerhalb des Trainingsbereichs. Ein 9-dimensionales Gitter hat selbst mit einer geringen Knotenpunktanzahl pro Dimension mehrere Millionen Knotenpunkte insgesamt, aber deutlich weniger als 0,1% der Knotenpunkte liegen innerhalb des Trainingsbereichs. Die Look-up Tabelle bräuchte sehr viel Speicher und beschreibt hauptsächlich den Raum außerhalb des Trainingsbereichs. Effizientere Speichervarianten (Sparse-Matrizen) könnten unter Ausnutzung geeigneter Suchroutinen genutzt werden, um die Speichergröße zu reduzieren. Allerdings wird neben der Bestimmung, ob sich ein Datenpunkte innerhalb oder außerhalb des Trainingsbereichs befindet, auch noch ein Verfahren benötigt, welches den zu einem Ausreißer nächstgelegenen Knotenpunkt innerhalb des Trainingsbereichs bestimmen kann. An einem solchen nächstgelegenen Knotenpunkt soll dann ein belastbares  $\Delta O_x$  für den Ausreißer bestimmt werden. In einer Look-up Tabelle benötigt eine solche Suche erneut erhebliche Rechenkapazitäten, weswegen wir uns für eine andere Vorgehensweise entschieden haben, die Analog zur  $\Delta O_x$ -Polynomapproximation ist.

Ein solches Verfahren wurde implementiert, indem eine Funktion (Domänenfunktion) im 9-dimensionalen Parameterraum generiert wird, die im Inneren des Trainingsbereich positiv ist und außerhalb negative Werte besitzt. Wiederum wird ein Polynom (Domänenpolynom) vierten Grades verwendet um diese Funktion zu approximieren. Während einer Simulation mit SWIFT wird das Domänenpolynom an allen Gitterpunkten oder Trajektorien ausgewertet. Negative Ergebnisse identifizieren vereinzelte Datenpunkte außerhalb des Trainingsbereich des  $\Delta O_x$ -Polynoms. Als unmittelbarer Vorteil dieses Verfahrens können die Ableitungen der Domänenpolynome genutzt werden, um den, zu einem Ausreißer, nächstgelegenen Randknotenpunkt des Trainingsbereichs zu identifizieren (siehe Abschnitt [3.4.3](#)).

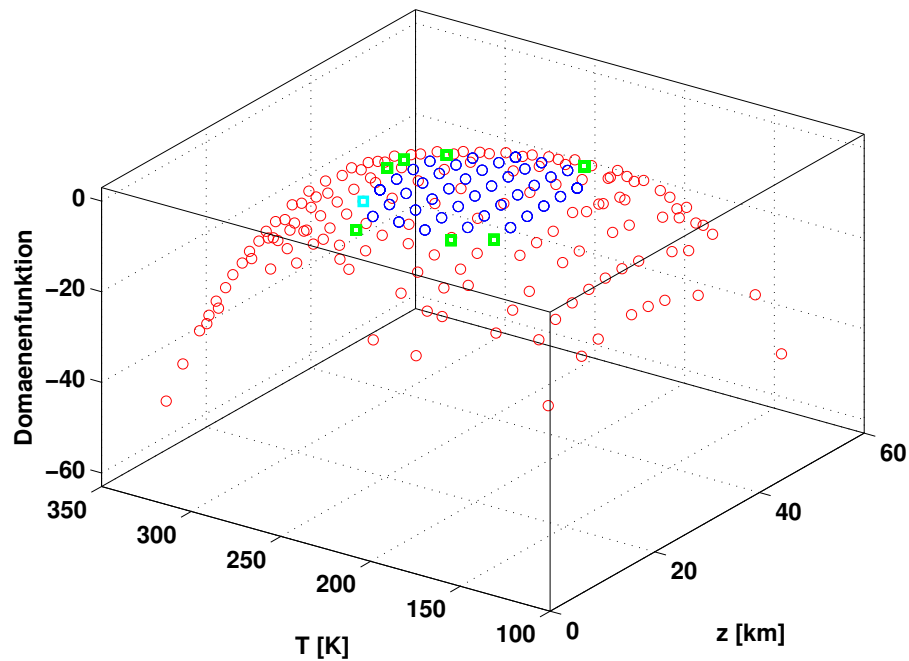
Zur Erstellung der Domänenfunktion werden alle Datenpunkte eines monatlichen Trainingsdatensatzes dem nächstgelegenen Knotenpunkt, eines 9-dimensionalen regulären Gitters mit 12 Knotenpunkten pro Dimension, zugeordnet. Die besetzten Knotenpunkte definieren den Trainingsbereich. An jedem besetzten Knotenpunkt werden die unmittelbar angrenzenden besetzten Nachbarknotenpunkte gezählt. Die Anzahl der Nachbarknotenpunkte ist ein Maß dafür wie weit ein Knotenpunkt vom Rand des Trainingsbereich entfernt

ist. Um die besetzten Knotenpunkte herum werden weitere nicht-besetzte Knotenpunkte zufällig ausgewählt. Der kürzeste Abstand eines nicht-besetzten zu einem besetzten Knotenpunkt ist ein Maß wie weit dieser Knotenpunkt vom Trainingsbereich entfernt ist. In Abbildung 3.6a wird die Domänenfunktion an einem 2-dimensionalen Beispieldatensatz gezeigt. Die exemplarischen Dimensionen sind die Druckhöhe und die Temperatur. Die vertikale Achse zeigt die Funktionswerte der Domänenfunktion. Die blauen Kreise liegen innerhalb des Trainingsbereichs und entsprechen der quadrierten Anzahl der besetzten Nachbarknotenpunkte gewichtet mit dem konstanten Faktor  $\frac{1}{16}$ . Die roten Kreise liegen außerhalb und entsprechen dem negativen quadrierten Abstand der nicht-besetzten Knotenpunkte zum nächstgelegenen besetzten Knotenpunkt. Die Quadrierung der Werte und einige weitere Maßnahmen zur Glättung des Randbereichs, z.B. Aussortierung von besetzten Knotenpunkten mit keinen besetzten Nachbarknotenpunkten, dienen einer besseren Approximation. Der Übergangsbereich von positiven zu negativen Werten beschreibt die Ränder des Trainingsbereichs und wird in der Approximation stärker gewichtet. Die Approximation durch ein Polynom vierten Grades wird in Abbildung 3.6b gezeigt. Die grünen Quadrate im Übergangsbereich sind Datenpunkte die eigentlich innerhalb des Trainingsbereichs liegen, durch das Domänenpolynom aber einen negativen Wert erhalten haben. Das hellblaue Quadrat ist ein Datenpunkt der im Trainingsdatensatz außerhalb des Trainingsbereichs liegt, durch das Domänenpolynom aber einen positiven Wert erhalten hat. Diese Fehler lassen sich nicht gänzlich ausschließen. Die Rauigkeit des Randbereichs lässt sich trotz der Glättungsmaßnahmen nicht vollständig entfernen, ohne den Trainingsbereich massiv einzuschränken. Die Glättungsmaßnahmen und Wichtung der Punkte sind allerdings so gewählt, dass tendenziell mehr Randdatenpunkte fälschlich als außerhalb des Trainingsbereichs eingeordnet werden (grüne Quadrate), als umgekehrt. Diese konservative Definition des Trainingsbereichs, reduziert mögliche Extrapolationen des  $\Delta O_x$ -Polynoms in den Randbereichen.

Abbildung 3.7 veranschaulicht die Qualität des 9-dimensionalen Domänenpolynoms für den Monat Januar. Auf der X-Achse wird die Domänenfunktion dargestellt. Die diskreten vertikalen Banden resultieren aus den Abständen im regulären Gitter (negativer Bereich) bzw. der ganzzahligen Anzahl der besetzten Nachbarn (positiver Bereich). Auf der Y-Achse befindet sich die Auswertung des Domänenpolynoms an den Punkten der Domänenfunktion. Wäre die Approximation optimal würden alle Punkte auf der Einheitsgeraden (graue Linie) liegen. Die schwarzen Kreuze symbolisieren den Median der Streuung des Domänenpolynoms innerhalb einer vertikalen Bande. Die Histogramme (oberhalb und rechts) geben Aufschluss über die Verteilung der Punkte. Um den Punkt Null befinden sich besonders viele Trainingsdaten. Dem Rand des Trainingsbereichs wird dadurch ein höheres Gewicht bei der Approximation eingeräumt. Die hellblauen Punkte werden vom Domänenpolynom fälschlich als innerhalb des Trainingsbereichs verortet. Der Sprung der



(A) Trainingsdaten



(B) Approximation durch Polynom.

ABBILDUNG 3.6: Exemplarische Darstellung der Domänenfunktion in zwei Dimensionen (Druckhöhe und Temperatur). Blaue Kreise liegen innerhalb des Trainingsbereichs (Domänenfunktion  $> 0$ ), rote Kreise außerhalb (Domänenfunktion  $< 0$ ). Grüne Quadrate sind Datenpunkte die vom Domänenpolynom fälschlich einen negativen Wert erhalten. Hellblaue Quadrate sind Datenpunkte die fälschlich einen positiven Wert erhalten.

Medianwerte an der Grenze des Trainingsbereichs wird durch die Rauigkeit der Grenzfläche verursacht.

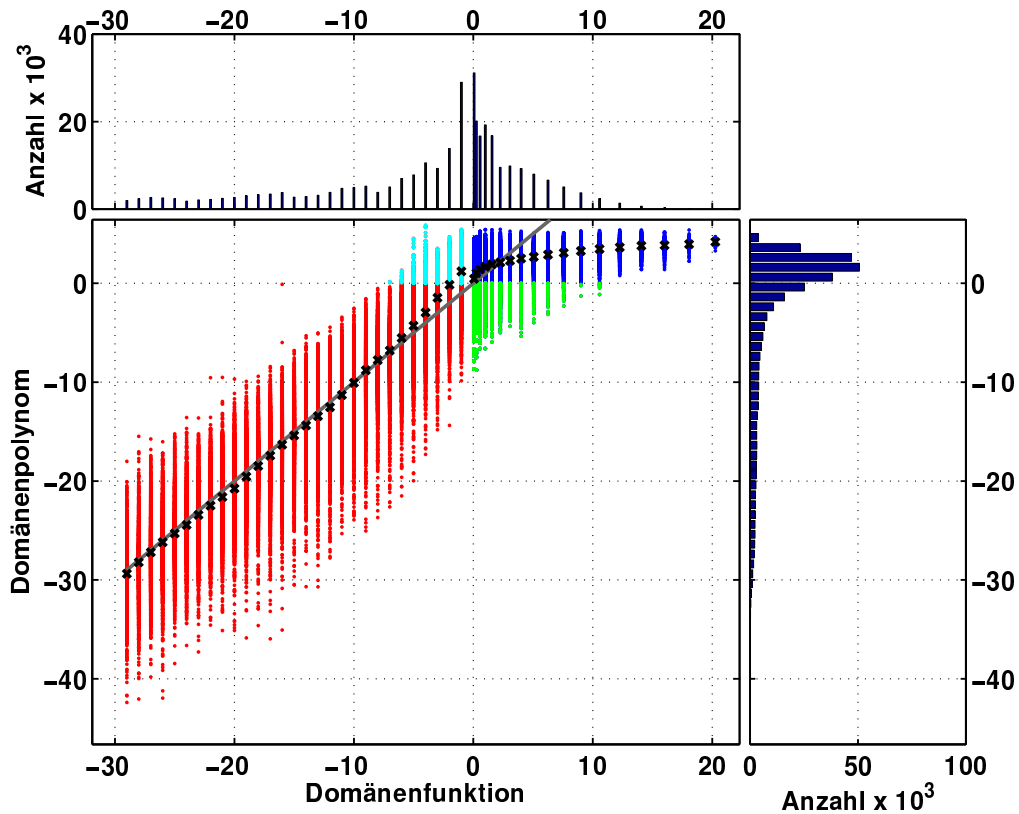


ABBILDUNG 3.7: Domänenpolynom für den Monat Januar. Domänenfunktion auf der X-Achse. Auswertung des Domänenpolynoms an den Punkten der Domänenfunktion auf der Y-Achse. Blaue Punkte liegen im Trainingsbereich, rote Punkte außerhalb. Grüne Punkte sind Datenpunkte die vom Domänenpolynom fälschlich einen negativen Wert erhalten. Hellblaue Punkte sind Datenpunkte die fälschlich einen positiven Wert erhalten. Die graue Linie ist die Einheitsgerade und die schwarzen Kreuze zeigen den Median eines vertikalen Bandes. Histogramme zeigen die Anzahl der Punkte entlang der X-Achse (Histogramm oben) und der Y-Achse (Histogramm rechts).

### 3.4.3 Anwendung des Domänenpolynoms

In einer Simulation mit dem extrapolaren SWIFT-Modul wird vor der Auswertung des  $\Delta O_x$ -Polynoms die 9-dimensionalen Koordinaten jeder Trajektorie (oder jedes Modellgitterpunkts) mit dem Domänenpolynom überprüft. Sollte das Domänenpolynom negative Werte für einige Trajektorien berechnen, liegen diese außerhalb des Trainingsbereichs. Ein solcher Ausreißer wird zunächst in den Trainingsbereich verschoben bevor das  $\Delta O_x$ -Polynom ausgewertet wird. Durch die Verschiebung wird die Berechnung des  $\Delta O_x$ -Polynoms an einem Datenpunkt außerhalb des Trainingsbereichs verhindert. Die Verschiebung erfolgt entlang des Gradienten des Domänenpolynoms, so dass der Datenpunkt

auf möglichst kürzestem Weg in den Trainingsbereich gelangt. Die Auswertung des  $\Delta O_x$ -Polynoms am verschobenen Punkt ergibt belastbare  $\Delta O_x$ -Werte, die einen verhältnismäßig geringen Fehler gegenüber dem "wahren"  $\Delta O_x$ , wie in einem vollständigen Chemiemodell berechnet, haben. Die Verschiebung erfolgt durch das Newton-Iterationsverfahren:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{F(x_n)}{\frac{dF(x_n)}{dx_n}} \quad (3.6)$$

$x_n$  sei der Vektor des Ausreißers im 9-dimensionalen Parameterraum.  $F(x_n)$  ist der Funktionswert des Domänenpolynoms und  $\frac{dF(x_n)}{dx_n}$  ist die Ableitung des Domänenpolynoms in allen neun Dimensionen. Das Newton-Iterationsverfahren konvergiert gegen die Nullstelle des Domänenpolynoms. Unterschreitet der Betrag des Funktionswert  $|F(x_n)|$  einen Grenzwert von 0,5 stoppt die Iteration. Der Ausreißer liegt nun sehr nahe dem Rand des Trainingsbereich, entweder etwas innerhalb oder etwas außerhalb. An dieser Stelle wird das  $\Delta O_x$ -Polynom ausgewertet und die  $\Delta O_x$ -Rate auf das  $O_x$ -Mischungsverhältnis aufaddiert. Der Ausreißer behält seine ursprünglichen Koordinaten, d.h. die Verschiebung dient nur zur Bestimmung der  $\Delta O_x$ -Rate, verschiebt aber den Ausreißer nicht im 9-dimensionalen Parameterraum. Durch die Verschiebung der Ausreißer kann auch das  $O_x$ -Mischungsverhältnis des Datenpunktes geändert werden. Da aber das  $\Delta O_x$  auf das ursprüngliche  $O_x$ -Mischungsverhältnis addiert wird, ist sicher gestellt, dass sich die  $O_x$ -Mischungsverhältnisse frei entwickeln können.

Der Großteil von Datenpunkten, der von einer simulierten Klimaveränderung betroffen wird, verbleibt im ursprünglichen Definitionsbereich, wie im Abschnitt 3.4.1 anhand der Überlappung der verschobenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zur Ursprünglichen gezeigt wurde. Für die wenigen Datenpunkte, die außerhalb des Trainingsbereich auftreten, werden durch die Rückführung in den Trainingsbereich belastbare  $\Delta O_x$  bestimmt. Der hierbei entstehende Fehler sollte auf Grund der geringen Anzahl solcher Datenpunkte keine gravierenden Auswirkungen auf die Ozonsäulen haben.





# Kapitel 4

## Validierung der $\Delta O_x$ -Polynome

In diesem Kapitel werden die  $\Delta O_x$ -Polynome anhand der Testdatensätze (Abschnitt 3.2.2) evaluiert. Die Polynome werden dazu an den Trajektorien der Testdatensätze berechnet und mit den  $\Delta O_x$ -Werten aus ATLAS verglichen. Zur Abschätzung der Abweichungen von SWIFT zu ATLAS wird der systematische und statistische Fehler diskutiert.

### 4.1 Vergleich der $O_x$ -Änderungsraten

Die monatlichen  $\Delta O_x$ -Polynome werden an den entsprechenden Testdatensätzen evaluiert. Die Abbildung 4.1 zeigt einen Vergleich der Ozonänderungsraten von ATLAS (links) und SWIFT (rechts) für die Monate Januar, April, Juli und Oktober. Die ausgewählten Monate berücksichtigen alle vier Jahreszeiten und sind geeignete Repräsentanten für die dazwischen liegenden Monate. Die  $\Delta O_x$ -Daten werden in  $5^\circ$  äquivalente Breite gegen 1 km Druckhöhe Gitterboxen eingeteilt und darüber gemittelt. Um statistisch belastbare Mittelwerte zu berechnen werden Bereiche mit einer Trajektorien-dichte kleiner 200 pro Gitterbox nicht gezeigt. Graue Flächen in Abbildung 4.1 enthalten keine oder zu wenige Testdatenpunkte. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die saisonal-abhängige Oberkante der  $\Delta O_x$ -Regimes. Die Testdatensätze enthalten keine Trajektorien innerhalb des Polarwirbels. Durch die Verschiebungen des Polarwirbels innerhalb eines Monats, insbesondere des nordhemisphärischen Wirbels, sind ein paar wenige Trajektorien auch in Breiten und Höhen zu finden, die zumeist innerhalb des Wirbels liegen.

Die  $\Delta O_x$ -Werte von ATLAS und SWIFT zeigen generell eine gute Übereinstimmung in allen vier betrachteten Testdatensätzen. Insbesondere in den Tropen und mittleren Breiten stimmen die Magnitude von  $\Delta O_x$  und die Ausdehnung der Produktions- und Abbaubereiche gut überein. Die Abbildung 4.1 zeigt insbesondere auch, dass starke Gradienten

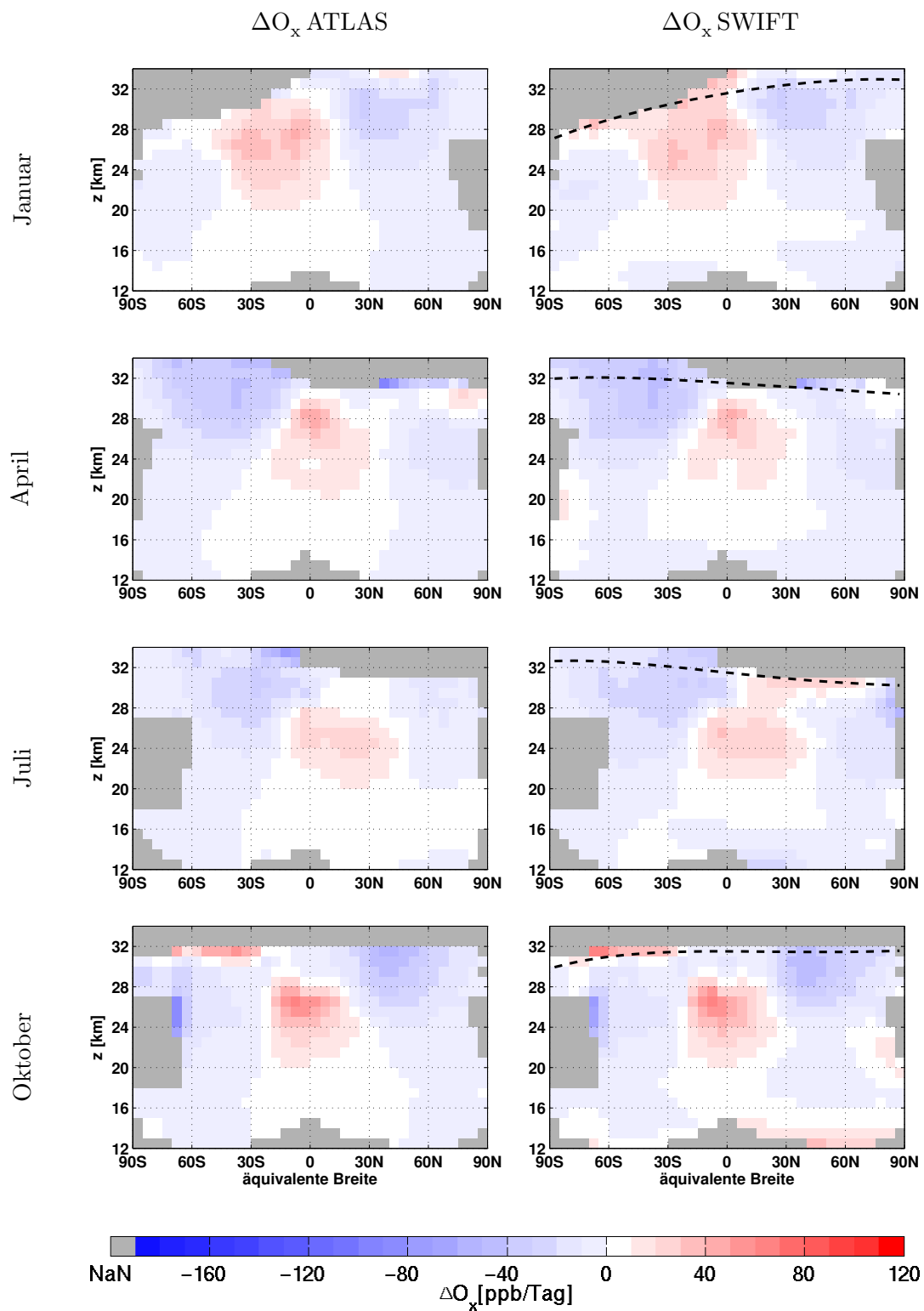


ABBILDUNG 4.1: Zonal gemitteltetes  $\Delta O_x$  (äquivalente Breite gegen Druckhöhe) für die Testdatensätze Januar, April, Juli und Oktober. Links  $\Delta O_x$  ATLAS, rechts  $\Delta O_x$  SWIFT. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die saisonal-abhängige Oberkante des  $\Delta O_x$ -Regimes. Graue Flächen enthalten keine oder zu wenige Testdatenpunkte.

und Nicht-Linearitäten in der  $\Delta O_x$ -Funktion nicht die Quelle für Fehler in SWIFT sind. In einigen Randbereichen (z.B. an der Oberkante des  $\Delta O_x$ -Regimes auf der Sommerhemisphäre und den Randbereichen des Polarwirbels) sind die Abweichungen größer. Hier ist die Anzahl der Trajektorien in den Trainings- und Testdatensätzen generell geringer (vgl. Abbildung 3.3). Das bedeutet zunächst, dass die Abweichungen selten auftretende atmosphärische Bedingungen betreffen. Bei der Approximation im 9-dimensionalen Parameterraum müssen in Bereichen mit geringer Trajektoriendichte (seltene atmosphärische Bedingungen) weniger Fehlerquadrate minimiert werden als in Bereichen mit vielen Trajektorien. Demnach tragen diese Bereiche weniger zur Reduktion des Gesamtresiduums bei und haben weniger Einfluss auf die Auswahl und Koeffizienten der Polynomterme. Seltene atmosphärische Bedingungen können somit größere Abweichungen aufweisen, tragen aber durch ihre Seltenheit nur wenig zum Gesamtfehler bei. In einer Simulation mit SWIFT werden zudem die  $O_x$ -Mischungsverhältnisse in einer 2 km dicken Schicht unterhalb der saisonal-abhängigen Oberkante mit dem darüber liegenden Regime bzw. den Klimatologien gemittelt, weshalb in den Simulationen in Abschnitt 5.2 die hier gezeigten Abweichungen nicht auftreten.

## 4.2 Fehlerabschätzung

Zur Betrachtung der Fehler von SWIFT-extrapolar verwenden wir einen systematischen und einen statistischen Fehler. Die betrachtete Fehlergröße ist die Differenz zwischen  $\Delta O_x$ -ATLAS und  $\Delta O_x$ -SWIFT geteilt durch das  $O_x$ -Mischungsverhältnis einer Trajektorie (Gleichung 4.1).

$$Q = \frac{\Delta O_{xATLAS} - \Delta O_{xSWIFT}}{O_x} \times 100 \quad [\%/Tag] \quad (4.1)$$

$\Delta O_{xATLAS}$  ist die Ozonänderungsrate aus ATLAS,  $\Delta O_{xSWIFT}$  jene aus SWIFT.  $O_x$  ist das  $O_x$ -Mischungsverhältnis.  $Q$  setzt die Differenzen der Ozonänderungsraten zum Ozonmischungsverhältnis in Relation. Die Differenzen der Ozonänderungsraten bei geringen  $O_x$ -Mischungsverhältnissen sind dadurch besser vergleichbar mit den Differenzen bei hohen  $O_x$ -Mischungsverhältnissen.  $Q$  wird in positiven oder negativen Prozent pro Tag angegeben und gibt die prozentuale Veränderung der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse durch den Fehler von SWIFT pro Tag an. Für sehr kleine  $O_x$ -Mischungsverhältnisse ( $< 100$  ppb), wie sie vorwiegend in der unteren tropischen Stratosphäre auftreten, kann der relative Fehler durch die Quotientenbildung sehr groß werden. Dies betrifft etwa 10% der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse eines monatlichen Testdatensatzes. Da diese Fehler keinen signifikanten Beitrag zur integrierten Ozonsäule im SWIFT-Modell leisten, werden sie bei der Fehlerabschätzung nicht berücksichtigt.

Der systematische Fehler (Gleichung 4.2) ist der Mittelwert  $\bar{Q}$  der Fehlergröße  $Q$  an allen Trajektorien  $n$  eines monatlichen Testdatensatzes. Ein positiver Mittelwert  $\bar{Q}$  impliziert entweder eine zu geringe Ozonproduktion in SWIFT oder einen zu großen Ozonabbau. Umgekehrt bedeutet ein negatives  $\bar{Q}$  zu hohe Ozonproduktion oder zu geringen Ozonabbau.

$$\bar{Q} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_i \quad (4.2)$$

Der statistische Fehler ist die erste Standardabweichung der Fehlergröße  $Q$  um den Mittelwert  $\bar{Q}$  und beschreibt die Streuung der Fehlerwerte  $Q_i$ .

$$\text{STD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2} \quad (4.3)$$

Die Abbildung 4.2 zeigt den systematischen und statistischen Fehler für alle 12  $\Delta O_x$ -Polynome gemittelt über die monatlichen Testdatensätze. Der Mittelwert liegt in allen Monaten unter  $\pm 0,2\%/ \text{Tag}$  und in den meisten Monaten sogar unter  $\pm 0,1\%/ \text{Tag}$ . Die Standardabweichung liegt in allen Monatspolynomen bei unter  $1,5\%/ \text{Tag}$ .

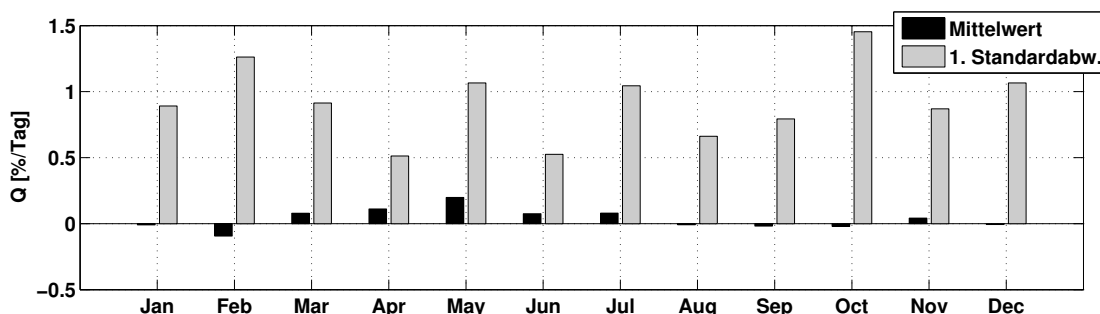


ABBILDUNG 4.2: Fehlergröße  $Q$  über alle Trajektorien der Testdatensätze für die 12 Monatspolynome. Der Mittelwert  $\bar{Q}$  in schwarz, die Standardabweichung in grau.

Die Abbildung 4.3 zeigt die Fehlergröße  $Q$  (Gleichung 4.1) für den Testdatensatz im Januar.  $Q$  wird als Projektion in eine der neun Polynomdimensionen dargestellt. Die X-Achsen entsprechen der jeweiligen Dimension (z.B. geographische Breite, Druckhöhe, etc., siehe Achsenbeschriftung) und die Y-Achse den  $Q$ -Werten. Die schwarzen Linien sind das gleitende Mittel über  $10^4$   $Q$ -Werte der  $4 \times 10^6$  Testdatenpunkte (Intervallgröße ca.  $0,4\%$ ). Das Intervall des gleitenden Mittel läuft entlang der jeweiligen Dimension. Die grauen Flächen zeigen die gleitende erste Standardabweichung (ebenfalls über  $10^4$   $Q$ -Werte) addiert zum (oberhalb), bzw. subtrahiert vom (unterhalb) gleitenden Mittel. Unstetigkeiten in den Linien oder Flächen entstehen an den Rändern, wo wenige Datenpunkte liegen und das Mittelungsintervall kleiner wird. Jenseits solcher Unstetigkeiten sind die Werte nicht belastbar. Die Histogramme geben Aufschluss über die Verteilung der Datenpunkte entlang

der neun Polynomdimensionen (X-Achsen Histogramme) bzw. den Fehler  $Q$  (Y-Achse, alle drei Histogramme sind identisch).

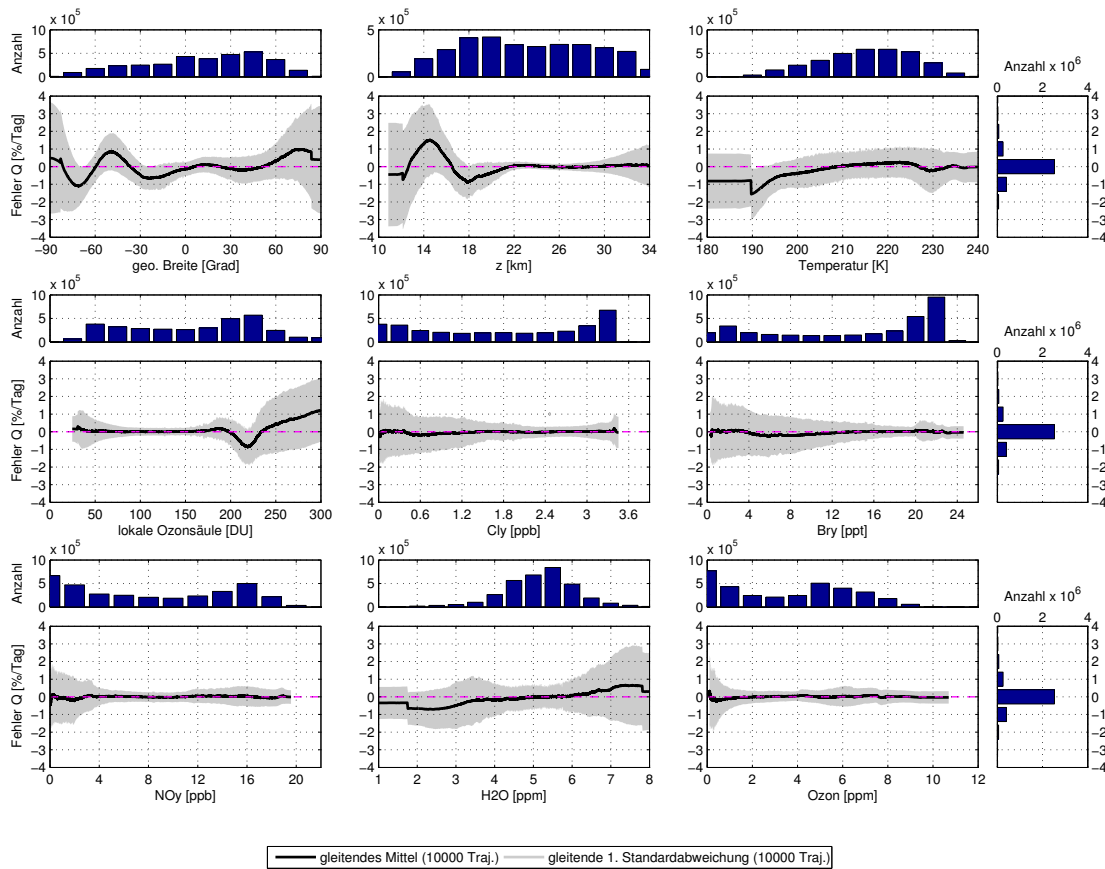


ABBILDUNG 4.3: **Januar Testdatensatz:** Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Die Schwarze Linie ist das gleitende Mittel über  $10^4$   $Q$ -Werte, die grauen Flächen zeigen die gleitenden Standardabweichungen über die selben  $10^4$  Werte. Die gestrichelte pinke Linie ist die Nulllinie. Die Histogramme zeigen jeweils die Verteilungsdichte der Datenpunkte entlang der X-, bzw. Y-Achsen.

Das gleitende Mittel der neun Graphen in Abbildung 4.3 liegt in allen Bereichen, die eine ausreichende Verteilungsdichte an Datenpunkten (X-Achsen Histogramme) aufweisen, sehr nahe bei Null. Die Histogramme der Y-Achsen zeigen, dass dies auf über 60% der  $Q$ -Werte zutrifft. Die Standardabweichung beträgt maximal 3%/Tag und hat geringe Werte für mittlere und hohe  $O_x$ -Mischungsverhältnisse (Graph unten-rechts), die im zentralen und oberen Bereich des  $\Delta O_x$ -Regimes liegen. Die Standardabweichung nimmt bei geringen Mischungsverhältnissen von  $O_x$  auf Grund der Quotientenbildung bei der Berechnung von  $Q$  zu. Dies wird auch in den Dimensionen  $Cl_y$  (Graph Mitte),  $Br_y$  (Graph Mitte-rechts) und  $NO_y$  (Graph unten-links) sichtbar, da die Bereiche niedriger Mischungsverhältnisse dieser Spezies mit denen von  $O_x$  korrelieren. Die niedrigsten stratosphärischen Mischungsverhältnisse dieser chemischen Familien liegen in der unteren tropischen Stratosphäre.

Demzufolge treten höhere Abweichungen auch bei den dortigen niedrigen Temperaturen (Graph oben-rechts), bei den dort hohen Werten der darüber liegenden lokalen Ozonsäulen (Graph Mitte-links) und den niedrigsten Druckhöhen (Graph oben-Mitte) auf. Die Abweichungen in all diesen Bereichen sind also im Wesentlichen eine Folge der Quotientenbildung und beruhen darauf, dass hier bereits geringe absolute Abweichungen zu großen relativen Fehlern führen. Die Betrachtung der Standardabweichung zeigt, dass keine der Abweichungen statistisch signifikant ist.

Das Verhalten des Fehler  $Q$  in den anderen 11 Monaten ist sehr ähnlich. Die Abbildungen [B.1](#) bis [B.11](#) im Appendix [B](#) zeigen die Projektionen der anderen Monate. Die geringsten Abweichungen entstehen im Testdatensatz des Monats April (Abbildung [B.3](#)) bzw. Juni (Abbildung [B.5](#)). Die größten Abweichungen treten im Monat Oktober (Abbildung [B.9](#)) auf.

# Kapitel 5

## Ergebnisse der SWIFT-Simulationen

Dieses Kapitel diskutiert die Ergebnisse von SWIFT anhand von zwei Simulationen, für die SWIFT in das ATLAS-CTM integriert wurde. Diese Integration wird in Abschnitt 5.1 beschrieben. Es wurden eine zweijährige Simulation (beschrieben im Abschnitt 5.2) über den Zeitraum einer Trainingsdatensperiode und eine zehnjährige Simulation (beschrieben im Abschnitt 5.3) durchgeführt, welche beide Trainingsdatensperioden, sowie die Perioden dazwischen und darüber hinaus beinhaltet. In beiden Simulationen wurde das polare SWIFT-Modul nicht verwendet, welches nicht Bestandteil dieser Arbeit ist. Wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, ist ein erheblicher Teil der Entwicklungsarbeit für das  $O_x$ -Regime der oberen Stratosphäre abgeschlossen, aber noch nicht beendet. Für die hier gezeigten Simulationen wird nur mit den  $\Delta O_x$ -Polynomen der unteren Stratosphäre gerechnet. Die Trajektorien oberhalb der saisonal-abhängigen Oberkante werden mit zonal gemittelten  $O_x$ -Klimatologien aktualisiert. In Abschnitt 5.4 werden die Ozonsäulen des extrapolaren SWIFT-Moduls mit den Säulen des schnellen Ozonschema aus [Cariolle und Teysseire \[2007\]](#) verglichen. Abschließend erfolgt eine Betrachtung der vom SWIFT-Modul benötigten Rechenzeiten (Abschnitt 5.5).

### 5.1 SWIFT im ATLAS-CTM

Das extrapolare SWIFT-Modul, ebenso wie das polare Modul [[Wohltmann et al., 2016](#)], ist im ATLAS-CTM als optional-auswählbares Chemieschema implementiert worden. Der Trajektorientransport, der Mischungsalgorithmus und alle weiteren Routinen bleiben im ATLAS-CTM unverändert. Anstelle des vollen ATLAS-Chemieschemas wird in den folgenden Simulationen das SWIFT-Chemieschema verwendet. Die Mischungsverhältnisse der

chemischen Familien  $\text{Cl}_y$ ,  $\text{Br}_y$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stammen aus Klimatologien. Außer diesen vier Spezies und einem  $\text{O}_x$ -Feld zur Initialisierung braucht SWIFT-extrapolar keine weiteren Spurengaskonzentrationen. Das SWIFT-Chemieschema wird von ATLAS innerhalb eines Modellzeitschritts (24 Stunden) einmal aufgerufen. Dazwischen werden die Trajektorien mit konstanten  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnissen des letzten Modellzeitschritts transportiert. Vor der Auswertung der Polynome an den Trajektorien werden die Trajektorien entsprechend den in Abschnitt 3.2.2 genannten Kriterien gefiltert (z.B. Trajektorien innerhalb des Polarwirbels, oberhalb der saisonal-abhängigen Oberkante, etc). Dann wird mit den Domänenpolynomen geprüft ob sich die Bedingungen auf einer Trajektorie im 9-dimensionalen Parameterraum innerhalb des Gültigkeitsbereichs des  $\Delta\text{O}_x$ -Polynoms befinden (siehe Abschnitt 3.4.2). Falls nicht, wird  $\Delta\text{O}_x$  am nächstgelegenen Punkt im Parameterraum bestimmt, an dem das  $\Delta\text{O}_x$ -Polynom noch gültig ist. Zur Ermittlung dieses Ortes wird das Newton-Iterationsverfahren (Abschnitt 3.4.3) verwendet. Zur Berechnung von  $\Delta\text{O}_x$  wird linear zwischen den Ergebnissen der  $\Delta\text{O}_x$ -Polynomen aus zwei Monaten interpoliert. Die Monatsmitten dienen dabei als Intervallgrenzen der Interpolation.

An den in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Regimegrenzen werden die  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse zwischen den Regimen gemittelt. Die saisonal-abhängige Oberkante zwischen dem  $\Delta\text{O}_x$ -Regime (untere Stratosphäre) und  $\text{O}_x$ -Regime (obere Stratosphäre) bestimmt den Übergangsbereich. Unterhalb dieser Oberkante wird eine 2 km hohe Übergangsschicht definiert. Das  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnis einer Trajektorie in der Übergangsschicht ist ein gewichtetes Mittel aus dem  $\Delta\text{O}_x$ -Polynom und dem  $\text{O}_x$ -Polynom. Der Wichtungsfaktor verläuft linear mit der Höhe innerhalb der Übergangsschicht von 1 bis 0 ( $\Delta\text{O}_x$ -Polynom), bzw. 0 bis 1 ( $\text{O}_x$ -Polynom). Ein ähnliches Verfahren soll zukünftig für den Übergang zwischen polarem und extrapolarem Modul implementiert werden. Nach Berechnung der  $\Delta\text{O}_x$ -Werte werden die Mischungsverhältnisse der ozonabbauenden chemischen Familien in jedem Modellzeitschritt auf allen Trajektorien aktualisiert. Diese Werte werden üblicherweise aus monatlichen zonal gemittelten Klimatologien interpoliert. Die Trajektorien, die vor dem Aufruf des extrapolaren SWIFT-Moduls heraus gefiltert wurden, erhalten neue  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse aus entsprechenden  $\text{O}_x$ -Klimatologien. Eine genauere Beschreibung der Klimatologien folgt in den Abschnitten 5.2 und 5.3 zu den jeweiligen Simulationen.

## 5.2 Zweijährige Simulation

In dieser SWIFT-Simulation wird die Entwicklung der stratosphärischen Ozonschicht in den Jahren 2005 und 2006 berechnet. Dieser Zeitraum umfasst eine Periode, die auch in den Trainingsdatensätzen und Testdatensätzen der  $\Delta\text{O}_x$ -Polynome enthalten ist. Ziel der Simulation ist, eine möglichst gute Vergleichbarkeit zwischen der ATLAS-Simulation,



an der die Polynome trainiert wurden, und den Ergebnissen von SWIFT zu erreichen. Zu diesem Zweck wird die SWIFT-Simulation mit der exakt gleichen Konfiguration wie die ursprüngliche ATLAS-Simulation initialisiert. Die Konfiguration ist in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Die SWIFT-Simulation startet ebenfalls am 1. Oktober 2004 mit einer einmonatigen Einschwingphase und wird mit den gleichen ERA-Interim Daten angetrieben. Außerdem wurden aus der ATLAS-Simulation für jeden Simulationstag zonal gemittelte Spurengasfelder (äquivalente Breite gegen Druckhöhe) für  $\text{Cl}_y$ ,  $\text{Br}_y$ ,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_x$  kompiliert. In jedem Modellzeitschritt werden die Mischungsverhältnisse der Trajektorien mit diesen Spurengasfeldern aktualisiert. Im Fall von  $\text{O}_x$  werden nur jene Trajektorien aktualisiert, die nicht von den  $\Delta\text{O}_x$ -Polynomen berechnet werden.

Zunächst werden monatlich und zonal gemittelte  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisse gezeigt (äquivalente Breite gegen Druckhöhe). In den Abbildungen 5.1 bis 5.4 zeigt die linke Spalte die ATLAS-Simulation, an der die Polynome trainiert wurden, die mittlere Spalte zeigt die Ergebnisse der SWIFT-Simulation. Die rechte Spalte die Differenzen zwischen den beiden Simulationen (ATLAS – SWIFT). Oberhalb der schwarzen gestrichelten Linie (saisonalabhängige Oberkante) sowie innerhalb der weißen Kontur (Polarwirbel) wurden die Mischungsverhältnisse auf die täglichen  $\text{O}_x$ -Spurengasfelder gesetzt. Da die Polarwirbel-Kontur allerdings ebenfalls ein monatliches Mittel ist, befinden sich häufig auch von SWIFT berechnete Trajektorien in diesem Bereich. Im Verlauf der zwei Jahre approximiert SWIFT die ATLAS-Simulation sehr gut. Maximale bzw. minimale Differenzen betragen 500 ppb bzw. –500 ppb. Insbesondere wird ersichtlich, dass sich von einem Modellmonat zum nächsten die Fehler nicht akkumulieren. Die negativen Differenzen im Januar 2005 zwischen 15 km und 20 km Höhe auf der Nordhemisphäre verringern sich im Verlauf des ersten Halbjahres (Abbildung 5.1) und sind im Juni 2005 nicht mehr sichtbar. Im zweiten Halbjahr 2005 (Abbildung 5.2) entwickeln sich stattdessen positive Differenzen auf der Nordhemisphäre, die ab Oktober 2005 wieder geringer werden. Im Jahr 2006 (Abbildungen 5.3 und 5.4) wiederholt sich dieses Muster auf der Nordhemisphäre. Auf der Südhemisphäre entstehen in den Monaten März und April positive Differenzen in den hohen Breiten. Diese Abweichungen treten ebenfalls in beiden Jahren auf, was darauf hinweist, dass diese Fehler unabhängig von der interannualen Variabilität der Atmosphäre durch die Polynome verursacht werden. Im Falle der Fehler an den Polarwirbelgrenzen und innerhalb der Wirbel ist wiederum zu beachten, dass die geringe Trajektoriendichte in diesen Bereichen zu höheren Abweichungen führt, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben wird.

Vergleicht man die  $\text{O}_x$ -Felder der beiden Simulationsjahre miteinander, so wird eine deutliche interannuale Variabilität sichtbar. Im ersten Halbjahr 2005 finden sich in 30 km Druckhöhe in den Tropen höhere Mischungsverhältnisse als in denselben Monaten des Jahres 2006. In 25 km Höhe zeigt das Jahr 2005 dagegen geringere Mischungsverhältnisse als 2006. Zwischen  $30^\circ$  und  $60^\circ$  Breite und 20 km bis 25 km Druckhöhe der jeweiligen

Winterhemisphäre hat das Jahr 2005 mehr Ozon als 2006. Diese interannuale Variabilität lässt sich auf unterschiedliche QBO-Phasen zurück führen und wird im folgenden genauer betrachtet. In der tropischen Stratosphäre liegt der aufsteigende Ast der Brewer-Dobson-Zirkulation (BDZ) und sie ist die Quellregion für stratosphärisches Ozon. Innerhalb der zwei Simulationsjahre liegt etwa eine QBO-Periode. Die Abbildung 5.5 zeigt Monatsmittel des Zonalwinds über Singapur aus der Datenreihe der Freien Universität Berlin [FU-Berlin, 2016]. Die QBO moduliert die stratosphärische Temperatur und die meridionale Zirkulation in den Tropen [Baldwin *et al.*, 2001] und hat damit unmittelbaren Einfluss auf die Advektion von langlebigen Quellgasen aus der Troposphäre (z.B.  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_4$ ). Die QBO-Temperaturanomalien beeinflussen direkt die Ozonchemie der tropischen Stratosphäre. Im Januar 2005 liegt die Ostwindzone oberhalb der Westwindzone und sinkt bis September 2005 bis zur Tropopause hinab. Bereits ab Mai 2005 liegt der Großteil der unteren Stratosphäre in der Ostwindzone (vgl. Abbildung 5.5). Zwischen Oktober 2005 und August 2006 sinkt die Westwindzone aus der oberen Stratosphäre hinab. Ab Mai 2006 liegt wiederum der Großteil der unteren Stratosphäre in der Westwindzone. Wie in Baldwin *et al.* [2001] beschrieben, führt eine herabsinkende Westwindzone (erstes Halbjahr 2006) zu vertikalen und meridionalen Zirkulationsanomalien in der tropischen Stratosphäre. Grundsätzlich verlangsamen die Zirkulationsanomalien der herabsinkenden Westwindzone den vertikalen Transport der BDZ. Dadurch verbleibt die Luft länger in der unteren tropischen Stratosphäre und es wird hier mehr Ozon produziert. Umgekehrt führt eine herabsinkende Ostwindzone (erstes Halbjahr 2005) zu ungehindertem vertikalen Transport und somit kürzerer Verweildauer der Luft in den Tropen. In den mittleren Breiten der Winterhemisphäre verursacht die herabsinkende Westwindzone (2006) stärkere meridionale Durchmischung. Die Mischung ozonarmer extratropischer Luft mit der ozonreichen tropischen Luft und die lange Lebenszeit von Ozon in der unteren Stratosphäre führt im Jahr 2006 zu geringeren Ozonmischungsverhältnissen als im Jahr 2005. Die QBO-Signale sind somit gut in den simulierten  $\text{O}_x$ -Feldern von ATLAS zu erkennen. SWIFT gibt dieses QBO-Signal grundsätzlich gut wieder.

In den Tropen bei etwa 24 km Höhe beginnt SWIFT im Monat Mai 2005 zu wenig  $\text{O}_x$  zu produzieren (positive Differenzen in rot). Über die Monate Mai bis Oktober 2005 vergrößert sich diese Abweichung, um anschließend im November und Dezember 2005 wieder geringer zu werden. Im Jahr 2006 ist eine gegenläufige Entwicklung sichtbar. Ab Juni 2006 sind negative Differenzen in den Tropen zu sehen. Die unterschiedlichen Abweichungen zwischen ATLAS und SWIFT in beiden Jahren legen eine Korrelation zu den unterschiedlichen QBO-Phasen nahe. SWIFT wurde an Datenpunkten der gesamte QBO-Periode trainiert und berücksichtigt somit die Anomalien in Temperatur und Mischungsverhältnissen. Auch die Anomalien im vertikalen Transport sind in den Trainingsdaten enthalten. Folglich sind

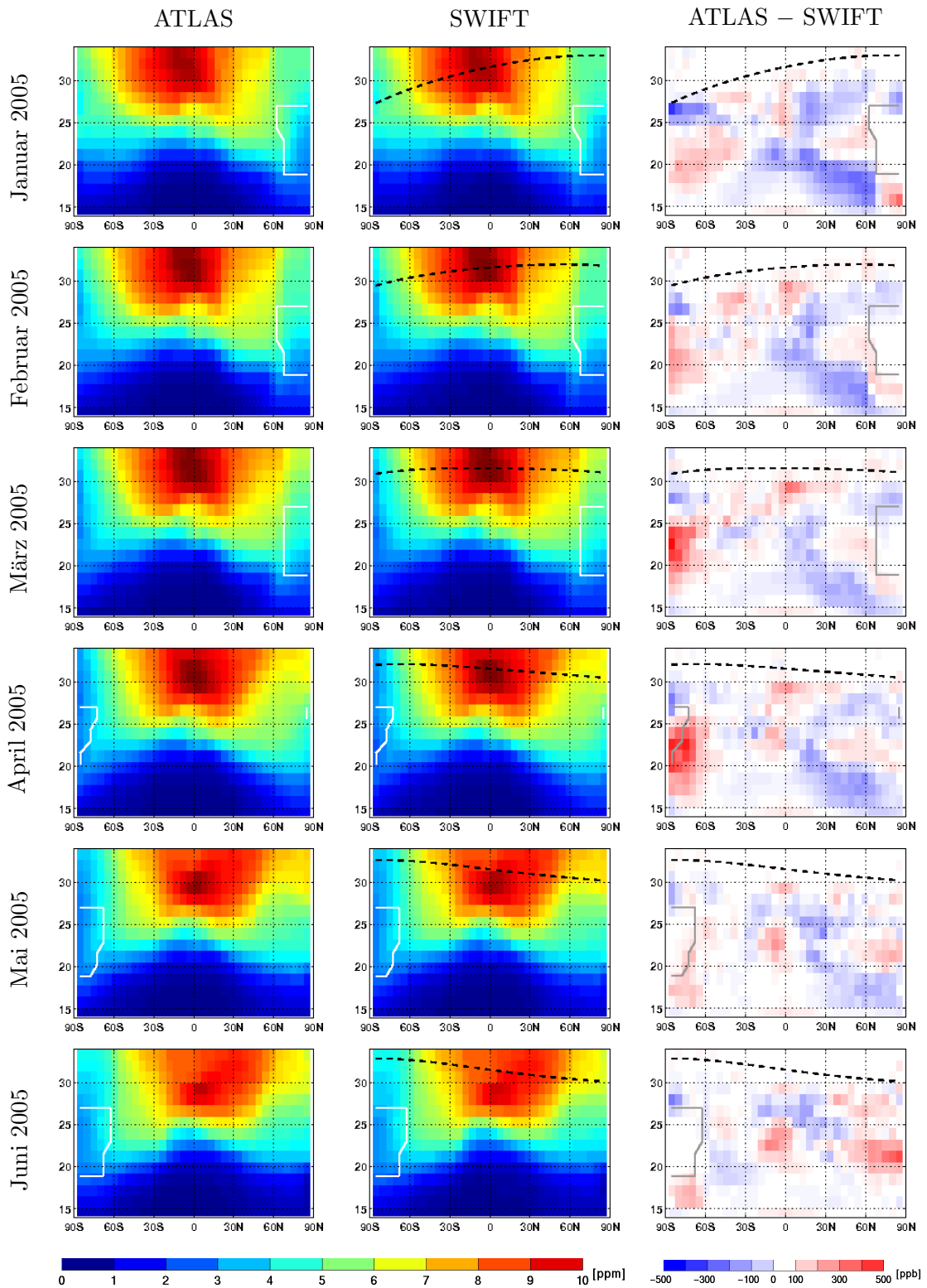


ABBILDUNG 5.1: Monatsmittel der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse aus der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Januar–Juni 2005. Erste Spalte:  $O_x$  der ATLAS-Simulation in [ppm]. Zweite Spalte:  $O_x$  der SWIFT-Simulation in [ppm]. Dritte Spalte: Differenz zwischen ATLAS und SWIFT in [ppb]. Die gestrichelte schwarze Linie ist die saisonal-abhängige Oberkante des  $\Delta O_x$ -Regimes. Weiße Konturen zeigen die monatlich gemittelte Lage und Ausdehnung des Polarwirbels.

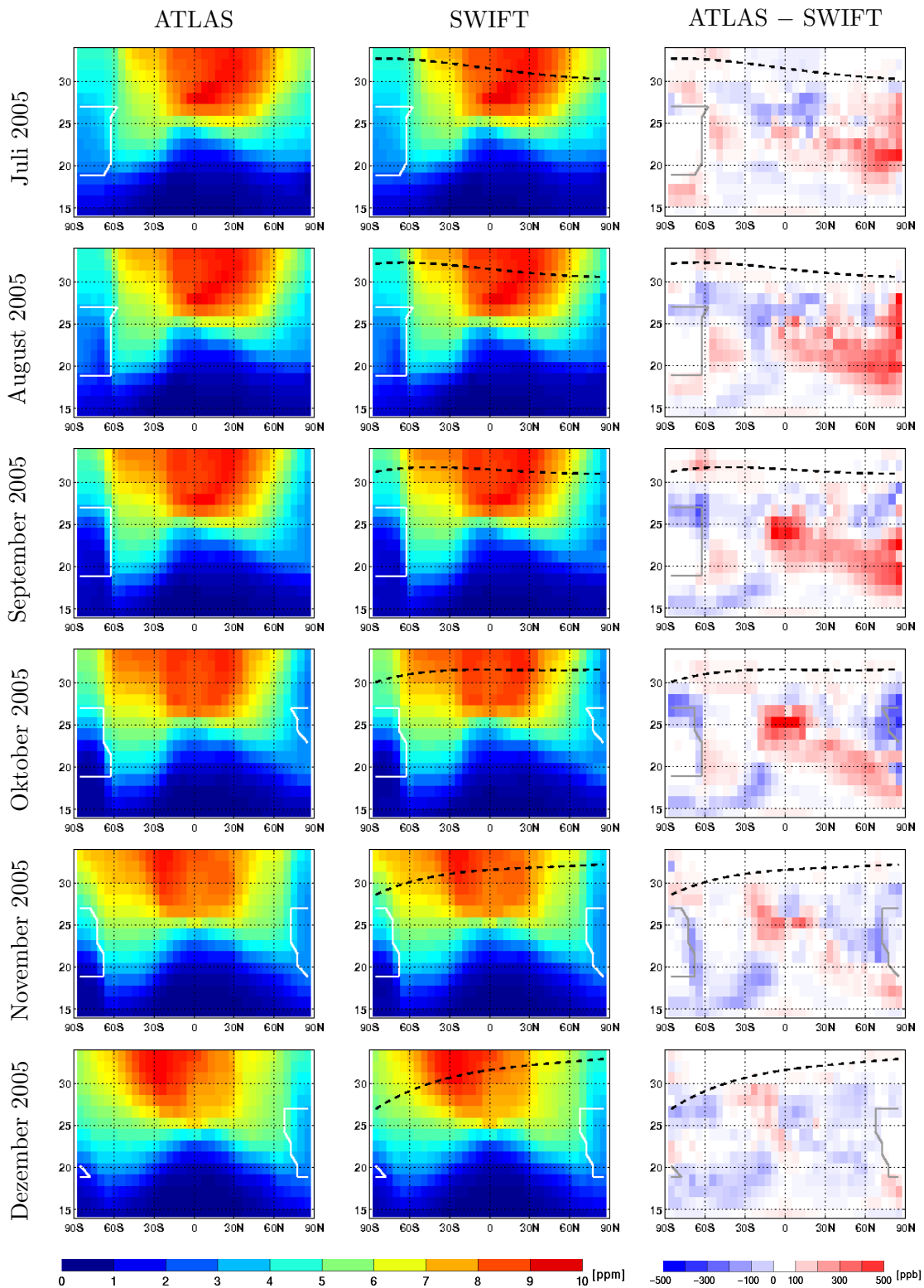


ABBILDUNG 5.2: Monatsmittel der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Juli–Dezember 2005. Beschreibung siehe Abbildung 5.1.

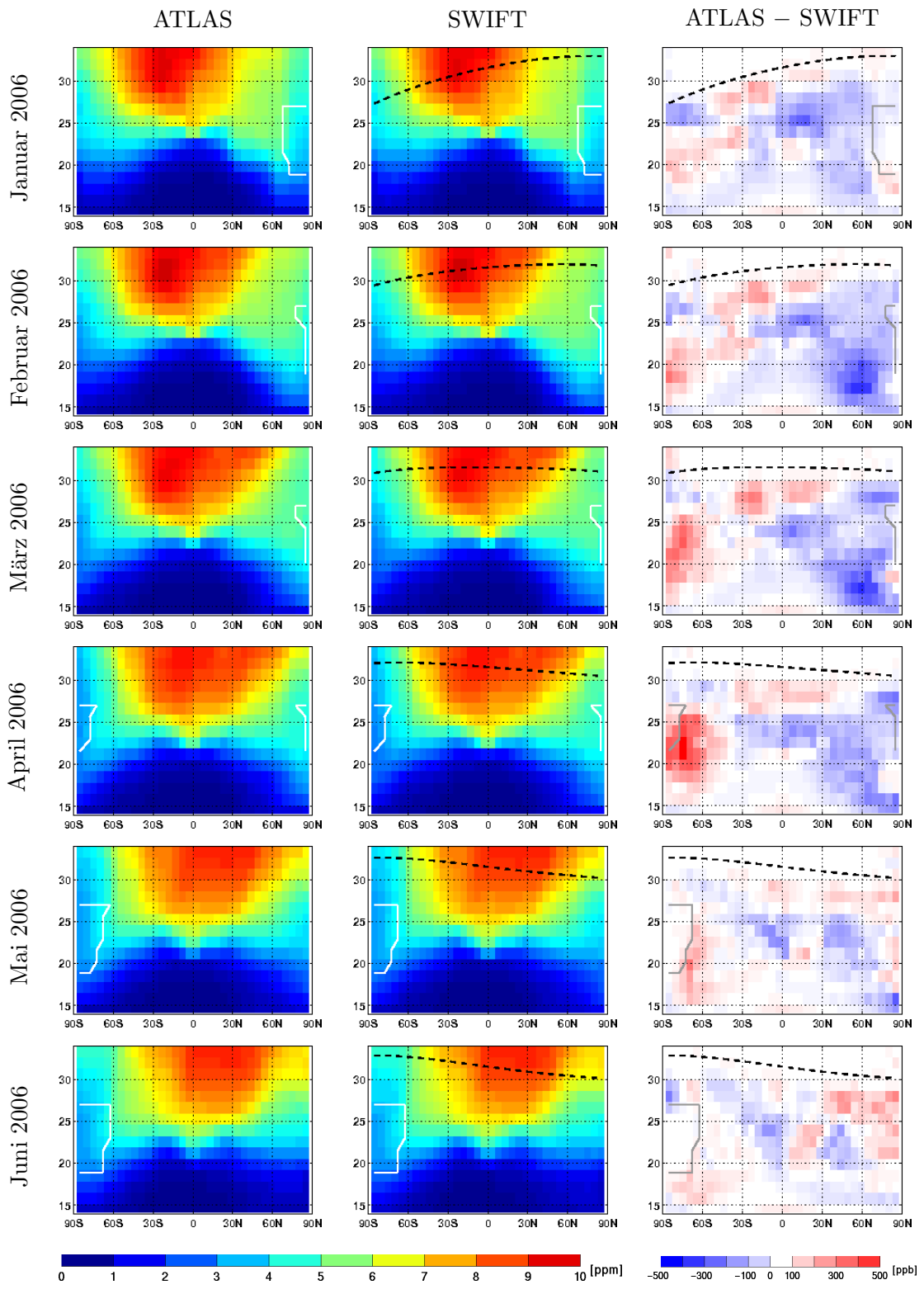


ABBILDUNG 5.3: Monatsmittel der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Januar–Juni 2006. Beschreibung siehe Abbildung 5.1.

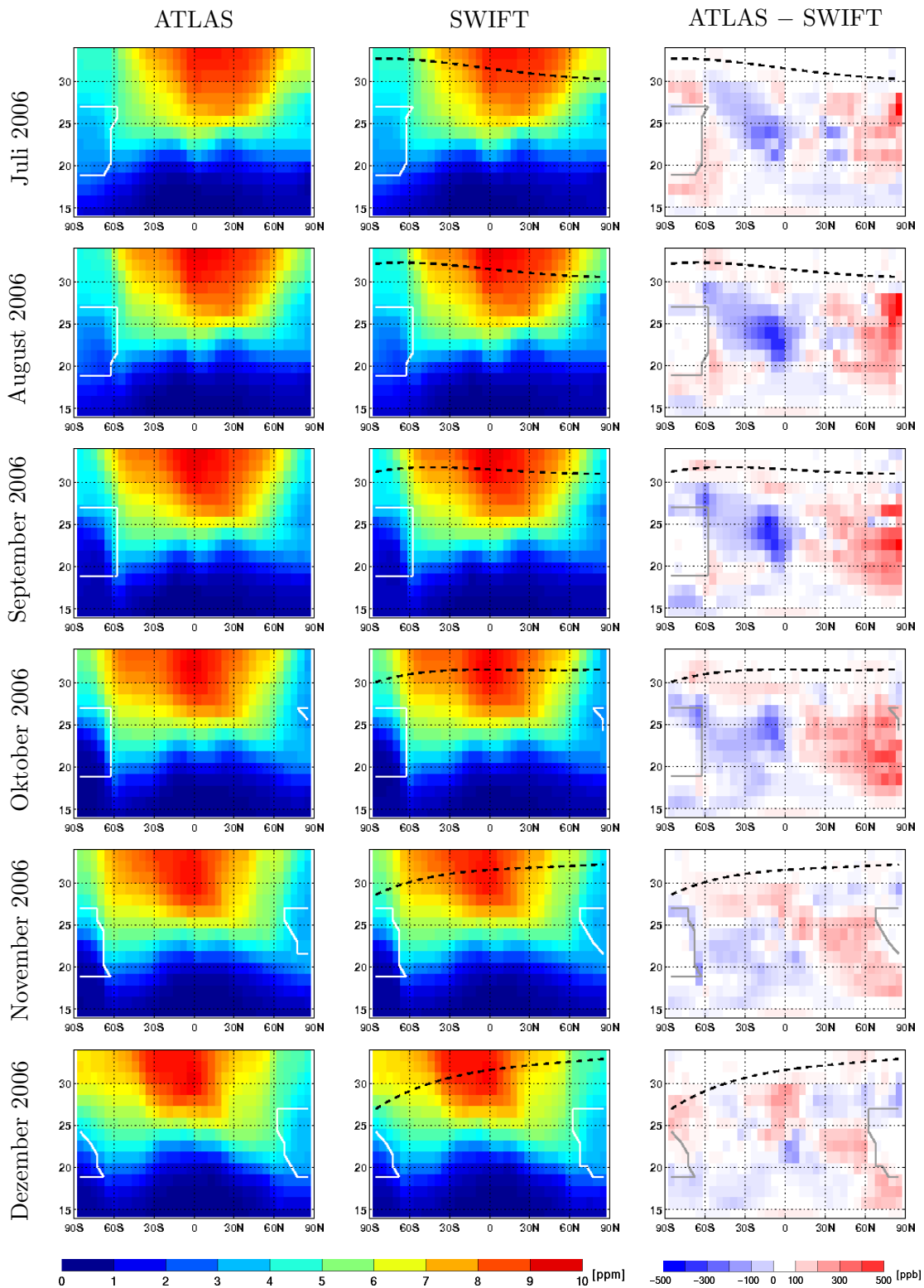


ABBILDUNG 5.4: Monatsmittel der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Juli–Dezember 2006. Beschreibung siehe Abbildung 5.1.

die QBO-Moden im 9-dimensionalen Parameterraum der  $\Delta O_x$ -Polynome räumlich voneinander getrennt. Die Ursache für diese Abweichungen mit entgegengesetzten Vorzeichen konnte bisher noch nicht endgültig geklärt werden.

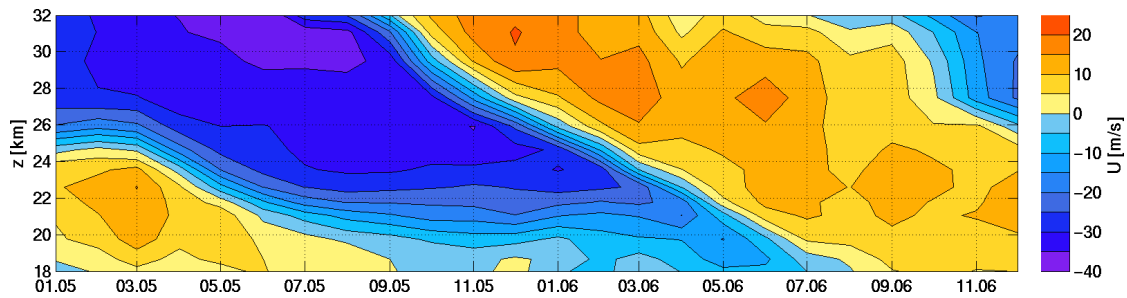


ABBILDUNG 5.5: Monatsmittel des Zonalwinds  $U$  (QBO-Signal) über Singapur. Positive Windgeschwindigkeiten zeigen Westwind. Die Daten-Markierungen der X-Achse beziehen sich jeweils auf den 15. jeden Monats. Quelle: [FU-Berlin \[2016\]](#).

Analog zur Darstellung der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse folgen die  $O_x$ -Konzentrationen der zweijährigen Simulation in den Abbildungen 5.6 bis 5.9. Diese Darstellung visualisiert die vertikal aufgelöste Ozonschicht, die beispielsweise für die Betrachtung des Strahlungstransports in GCMs aussagekräftiger ist als die  $O_x$ -Mischungsverhältnisse.

Für die Anwendung von SWIFT in GCMs sind höhenaufgelöste Fehler von geringerer Relevanz als die Fehler in der aufintegrierten Ozonsäule. In Abbildung 5.10 werden zunächst partielle Ozonsäulen von ATLAS und SWIFT am 15. Dezember 2005 verglichen. Die vertikale Ozonsäule in [DU] enthält die gesamte Höhe des  $\Delta O_x$ -Regimes, also etwa 15 km bis 32 km Druckhöhe. Für die Berechnung der Ozonsäulen werden die Trajektorien mittels Triangulation auf ein 3-dimensionales Gitter (Breite-Länge-Druckhöhe) interpoliert und anschließend über die Druckhöhe aufintegriert. Nach etwa einjähriger Simulation stimmen die Ozonsäulen zwischen ATLAS und SWIFT in Abbildung 5.10 sehr gut überein. Insbesondere werden die hohen Ozonsäulen über Ost-Sibirien, sowie die filamentartigen Strukturen in den mittleren und hohen Breiten der Südhemisphäre gut wiedergegeben. Diese Auflösung der planetaren Wellen ist in zonal gemittelten Ozonklimatologien nicht möglich und die Ozonfelder einer Klimatologie stimmen auch grundsätzlich nicht mit den zur Simulation verwendeten meteorologischen Feldern (z.B. Druck- und Temperaturfelder) überein. Die Verwendung zonal gemittelter Klimatologien aus Beobachtungsdaten ist mangels numerisch effizienter Ozonmodelle dennoch die herkömmliche Herangehensweise, um die stratosphärische Ozonschicht in GCMs zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 1.2). Als Beispiel wird in Abbildung 5.10 die Dezember-Klimatologie der partiellen Ozonsäulen des Aura MLS-Satelliteninstruments gezeigt.

In den Abbildungen 5.11 bis 5.14 werden die monatlich gemittelten partiellen Ozonsäulen der zweijährigen Simulation gezeigt. Die Spalten sind angeordnet wie in Abbildung 5.1,

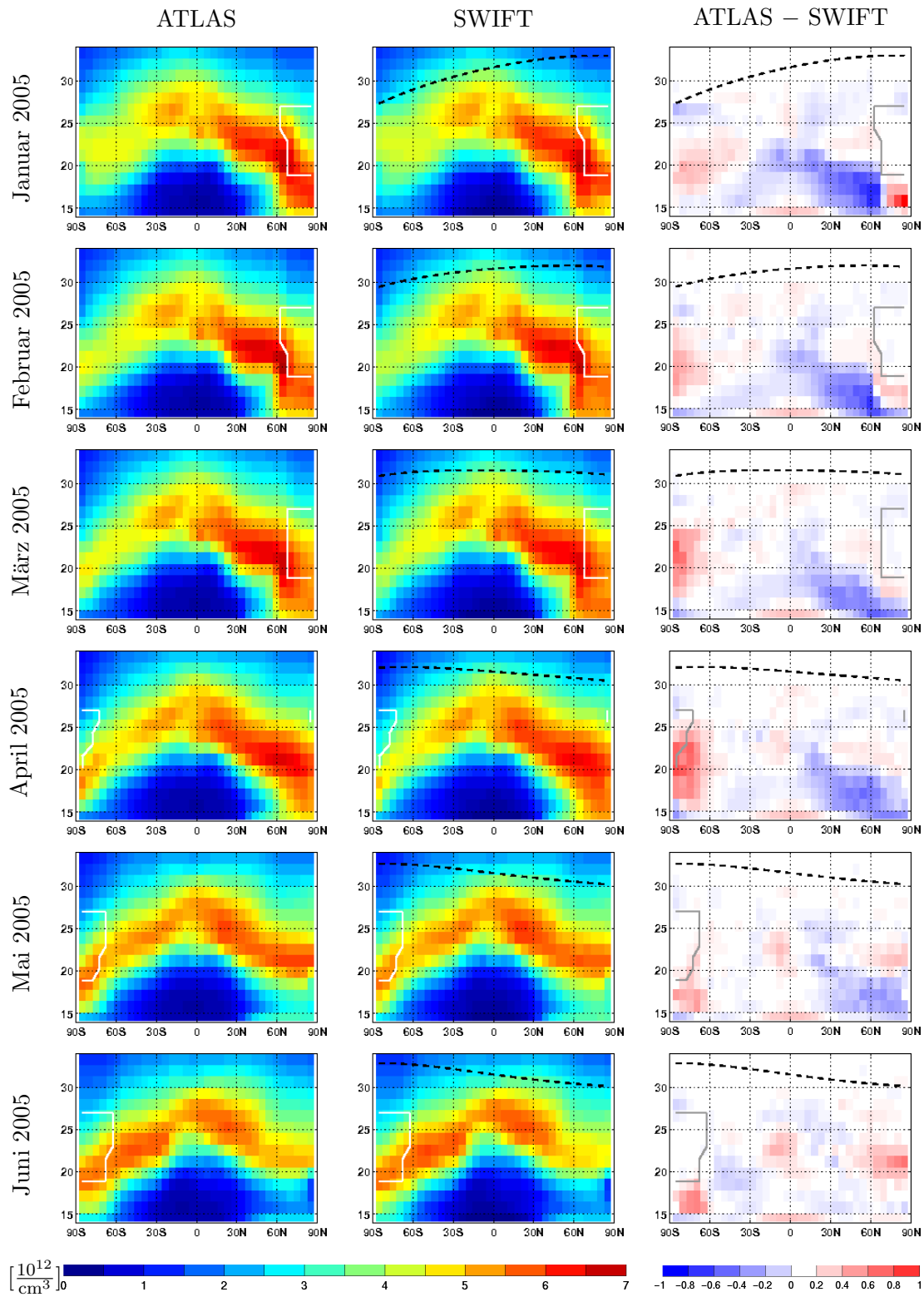


ABBILDUNG 5.6: Monatsmittel der  $O_x$ -Konzentrationen aus der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Januar–Juni 2005. Erste Spalte:  $O_x$  der ATLAS-Simulation in  $[\frac{10^{12}}{\text{cm}^3}]$ . Zweite Spalte:  $O_x$  der SWIFT-Simulation in  $[\frac{10^{12}}{\text{cm}^3}]$ . Dritte Spalte: Differenz zwischen ATLAS und SWIFT in  $[\frac{10^{12}}{\text{cm}^3}]$ . Die gestrichelte schwarze Linie ist die saisonal-abhängige Oberkante des  $\Delta O_x$ -Regimes. Weiße Linien zeigen die monatlich gemittelte Lage und Ausdehnung des Polarwirbels.



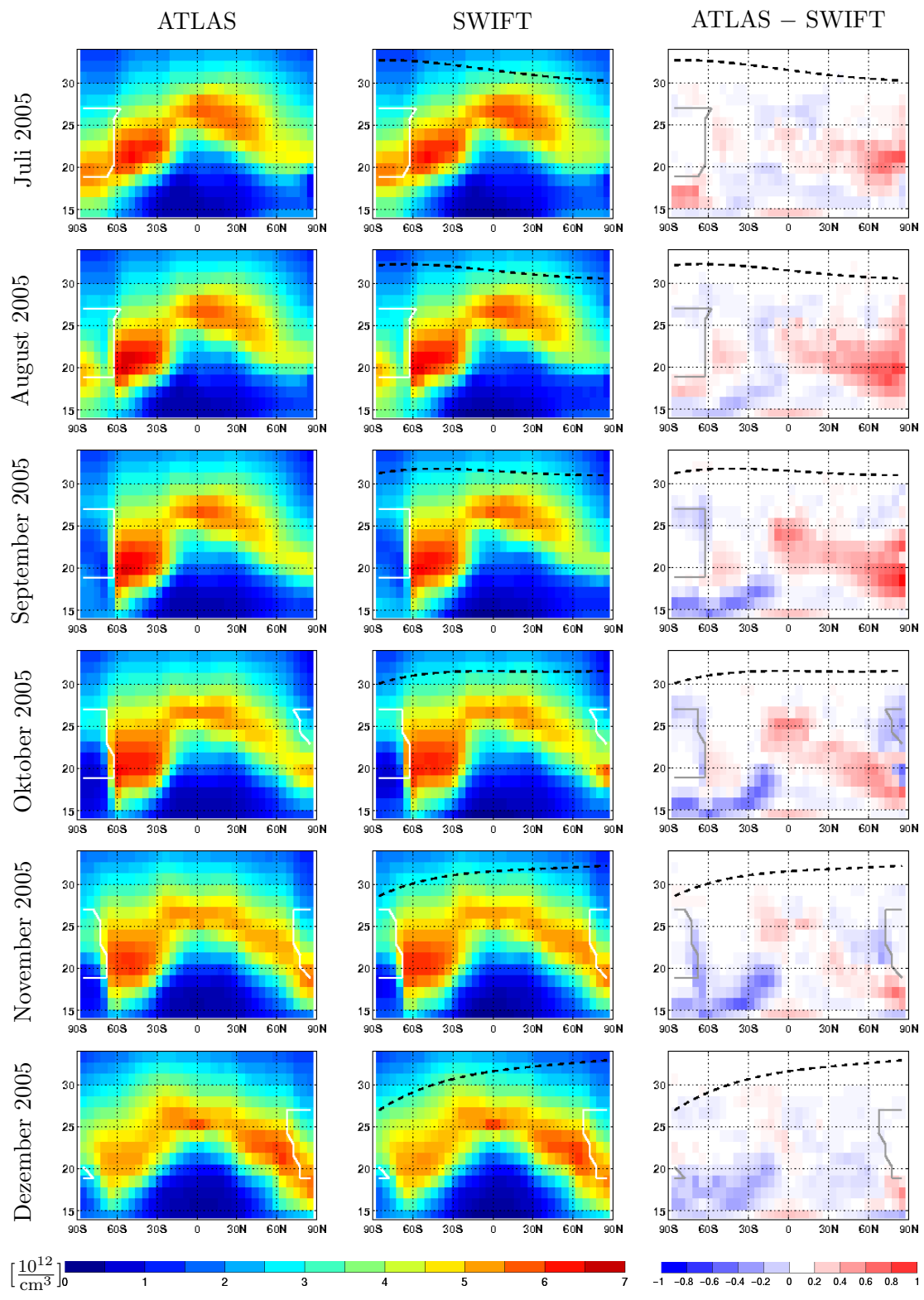


ABBILDUNG 5.7: Monatsmittel der  $O_x$ -Konzentrationen der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Juli–Dezember 2005. Beschreibung siehe Abbildung 5.6.

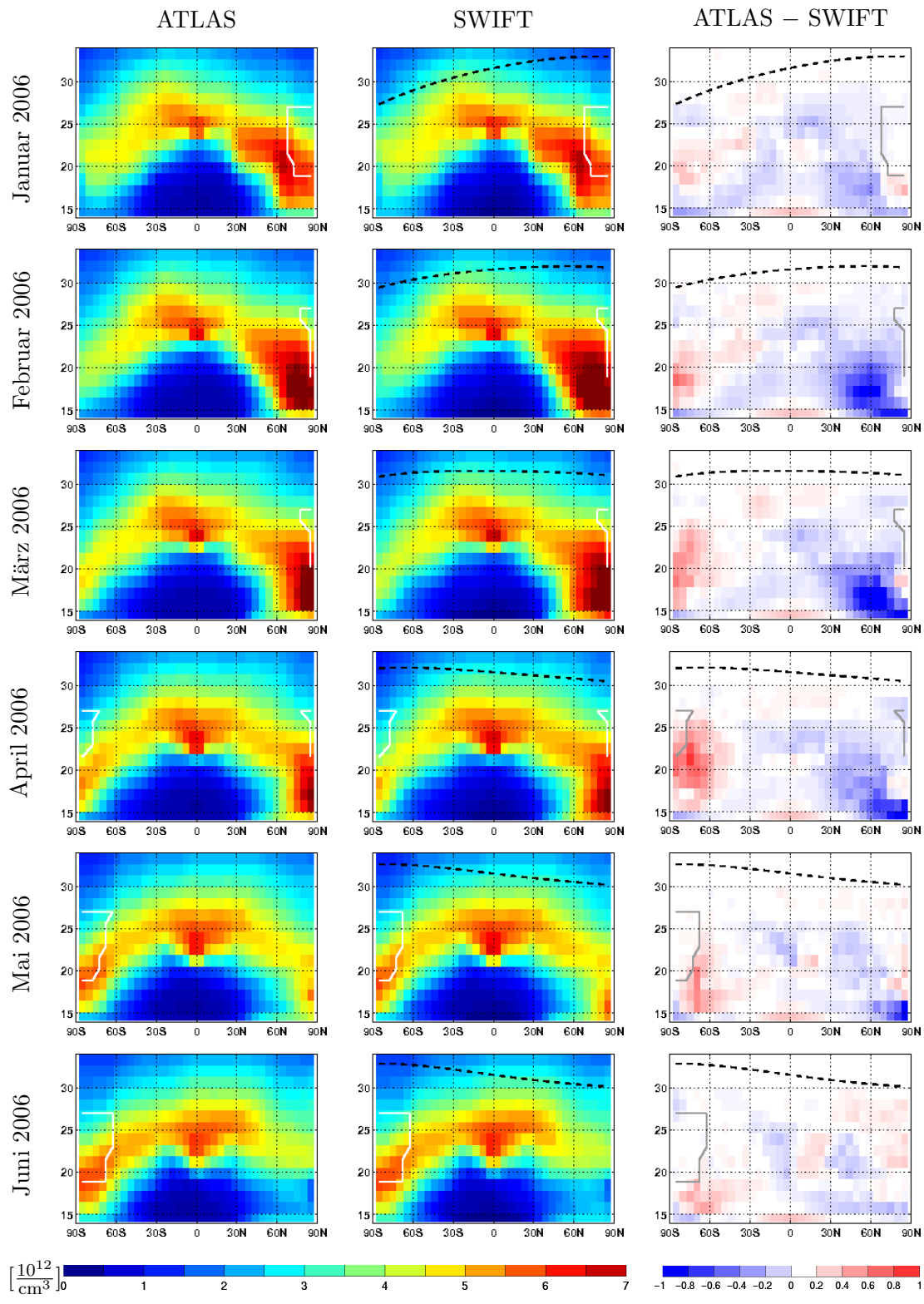


ABBILDUNG 5.8: Monatsmittel der  $O_x$ -Konzentrationen der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Januar–Juni 2006. Beschreibung siehe Abbildung 5.6.

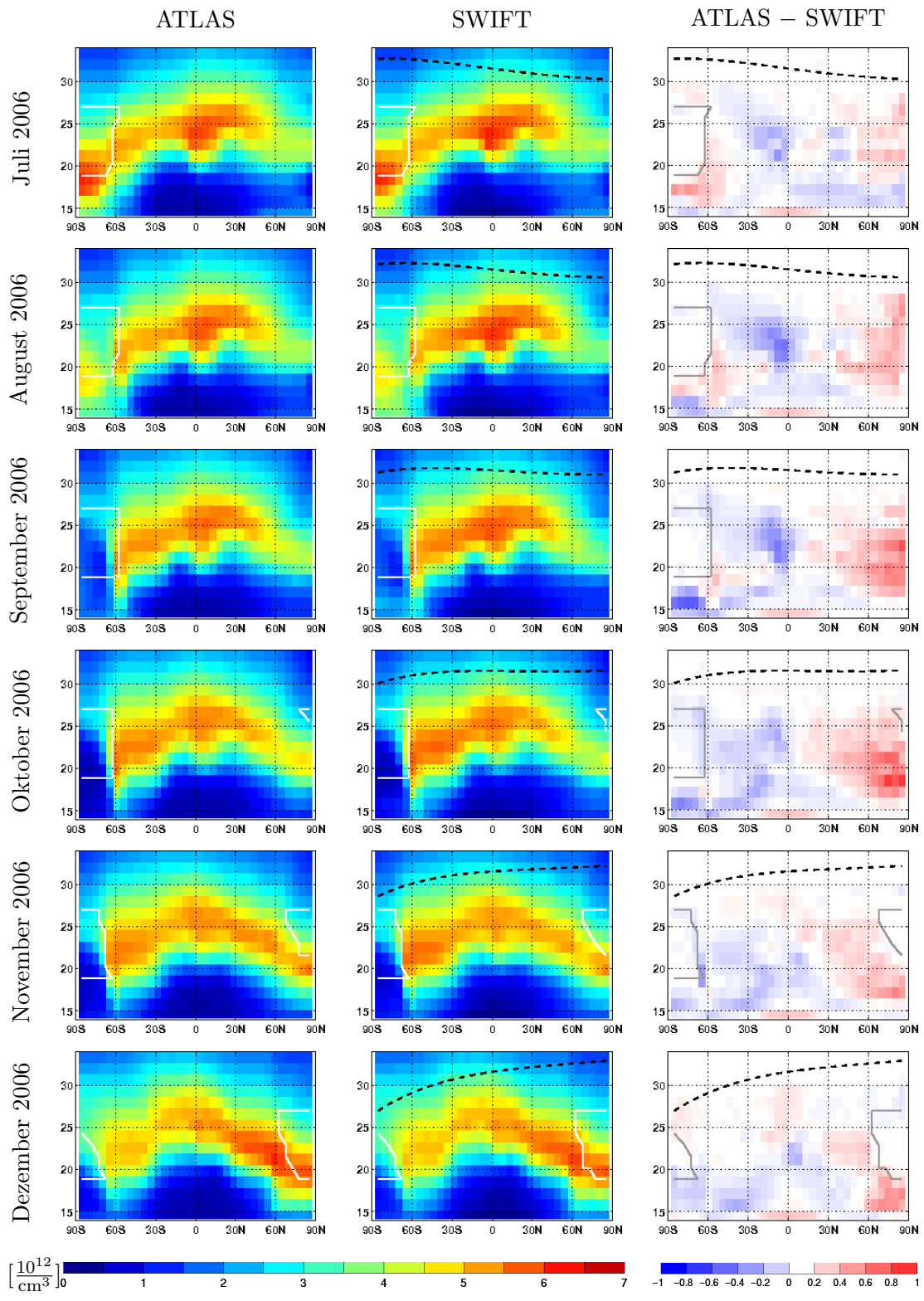


ABBILDUNG 5.9: Monatsmittel der  $O_x$ -Konzentrationen der zweijährigen Simulation gegen äquivalente Breite (X-Achse) und Druckhöhe (Y-Achse), Juli-Dezember 2006. Beschreibung siehe Abbildung 5.6.

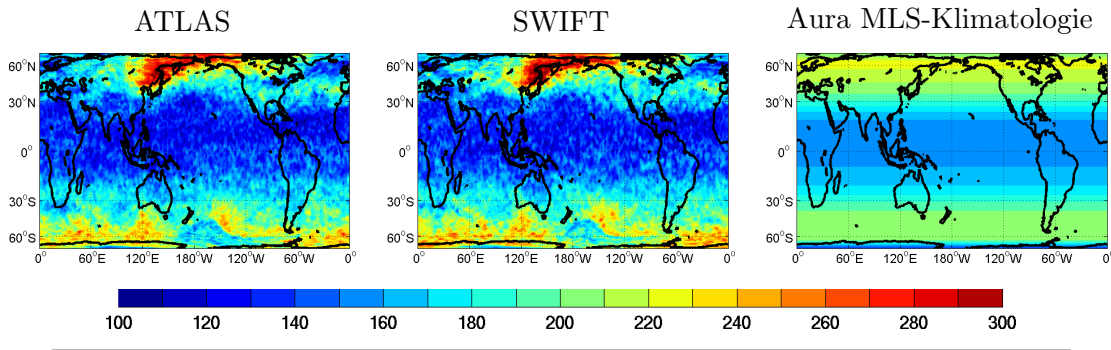


ABBILDUNG 5.10: Partielle Ozonsäule (15 km–32 km) in [DU] am 15. Dezember 2005. X-Achse geographische Breite, Y-Achse geographische Länge. ATLAS-Simulation, links. SWIFT-Simulation, Mitte. Zonal und monatlich gemittelte Aura MLS-Klimatologie, rechts.

wobei die Polkappen in diesen Abbildungen nicht gezeigt werden. Die Ozonsäulen des Jahres 2005 haben höhere Werte in den mittleren Breiten und Subpolargebieten (Abbildungen 5.11 und 5.12) als im Jahr 2006 (Abbildungen 5.13 und 5.14). Diese Unterschiede können im Verlauf des gesamten Jahres beobachtet werden. In den Monaten März bis Oktober 2006 entwickelt sich am Sonnenzenit ein ausgeprägtes Band mit Ozonsäulen bis zu 190 DU, während dieses Band in den entsprechenden Monaten des Jahres 2005 nicht zu sehen ist. Diese Beobachtungen decken sich mit den Breiten-Höhen-Querschnitten der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse und  $O_x$ -Konzentrationen (Abbildungen 5.1 bis 5.9). Die interannuale Variabilität der Ozonsäulen in den Tropen und zu gewissem Grad auch die der mittleren Breiten wird durch die QBO-Phasen verursacht.

Die ATLAS-Simulation und die SWIFT-Simulation stimmen im Verlauf der zwei Jahre sehr gut überein. Sowohl die interannuale Variabilität als auch die feineren Strukturen der Ozonsäulen in den mittleren und hohen Breiten werden von SWIFT sehr gut wiedergegeben. Die Abbildungen der Differenzen (rechte Spalten) zeigen maximale und minimale Abweichungen von  $\pm 40$  DU. Im Mittel beträgt der relative Fehler etwa 10% (nicht gezeigt). Da die Differenzen auf dem  $1^\circ$  Länge  $\times$   $1^\circ$  Breite-Gitter ein starkes Rauschen zeigen, wurde jeder Gitterpunkt mit den acht umliegenden Gitterpunkten gewichtet. Positive oder negative Tendenzen in bestimmten Regionen können so besser identifiziert werden. Grundsätzlich sind die Abweichungen dort größer, wo auch die Ozonsäulen stärker sind, also in den mittleren und hohen Breiten. In den Frühlingsmonaten beider Jahre dominieren negative Differenzen ( $-10$  DU bis  $-20$  DU) die Nordhemisphäre, in den Sommer- und Herbstmonaten dann positive Differenzen. In den Tropen und mittleren Breiten der Südhemisphäre unterscheiden sich die Differenzen der Ozonsäulen im Verlauf der beiden Jahre. Dies steht wiederum in Verbindung zum QBO-Signal und den entgegengesetzten Vorzeichen der Abweichungen, die in den Differenzen der Breiten-Höhen-Querschnitte der

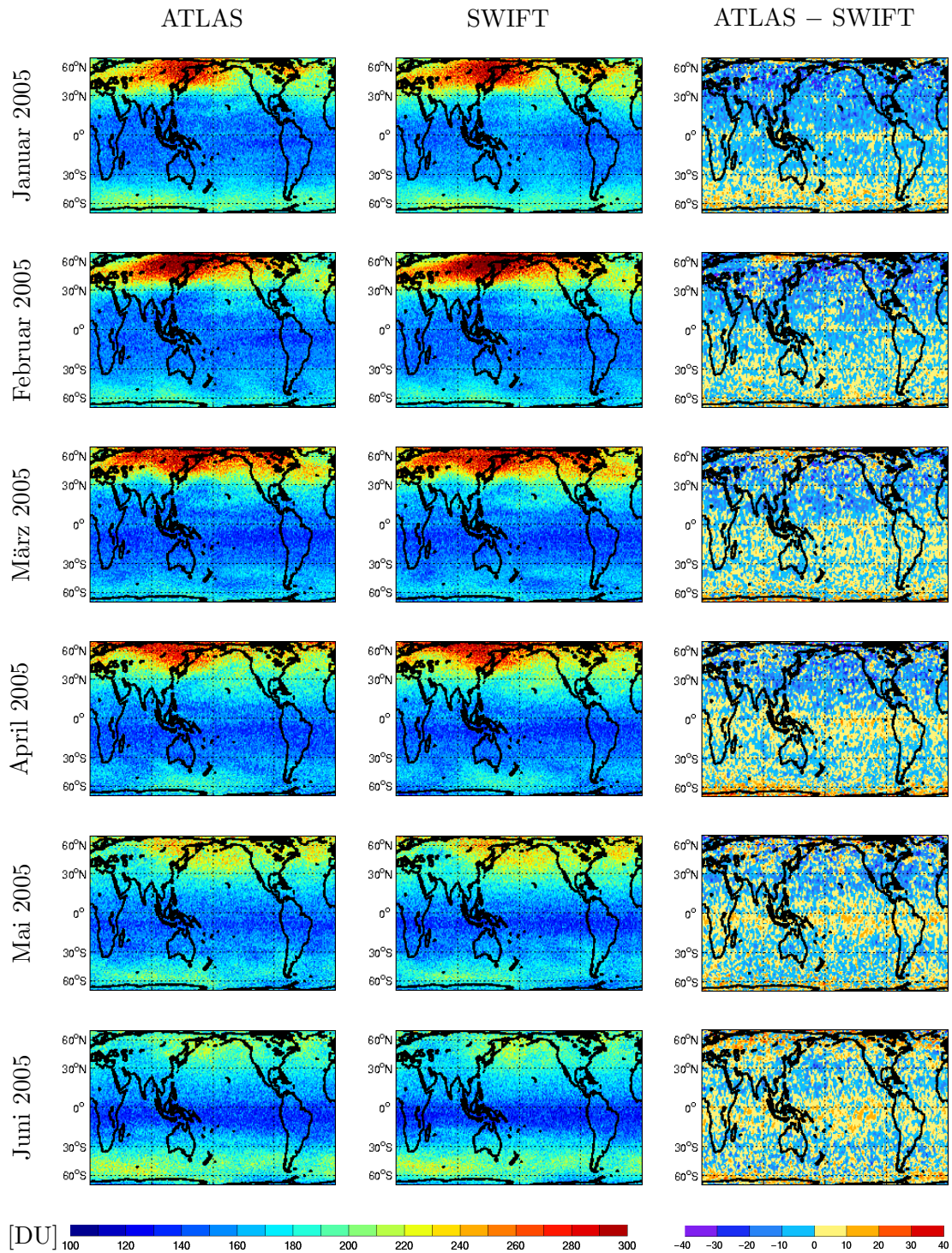


ABBILDUNG 5.11: Monatsmittel der partiellen Ozonsäule (15 km–32 km) in [DU] aus der zweijährigen Simulation, Januar–Juni 2005. X-Achse: geographische Breite, Y-Achse: geographische Länge. Erste Spalte: ATLAS-Simulation. Zweite Spalte: SWIFT-Simulation. Dritte Spalte: Differenz der Ozonsäulen zwischen ATLAS und SWIFT. Das Rauschen in den Differenzen wurde mit einer Glättungsfunktion reduziert.

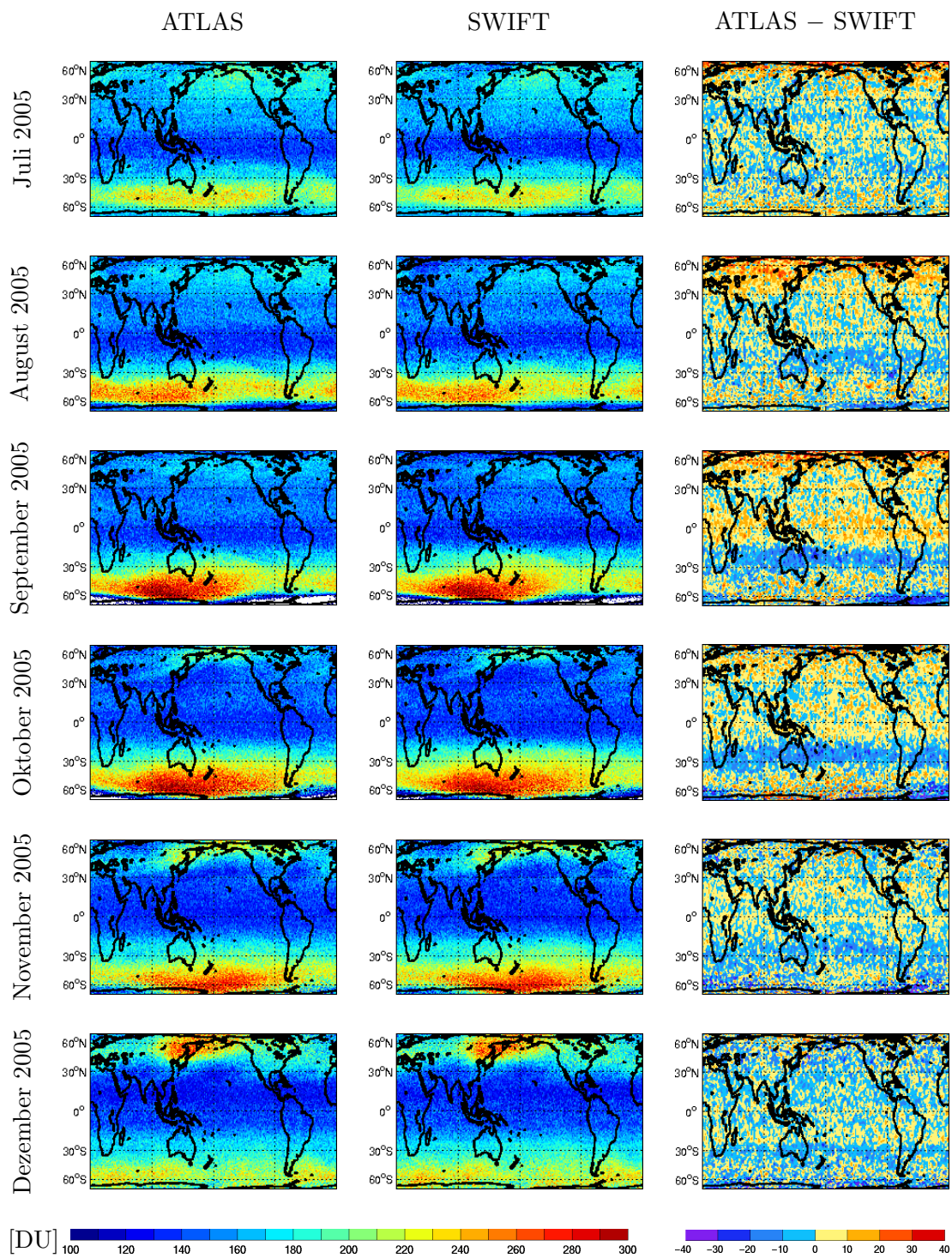


ABBILDUNG 5.12: Monatsmittel der partiellen Ozonsäule (15 km–32 km) in [DU] aus der zweijährigen Simulation, Juli–Dezember 2005. Beschreibung siehe Abbildung 5.11.

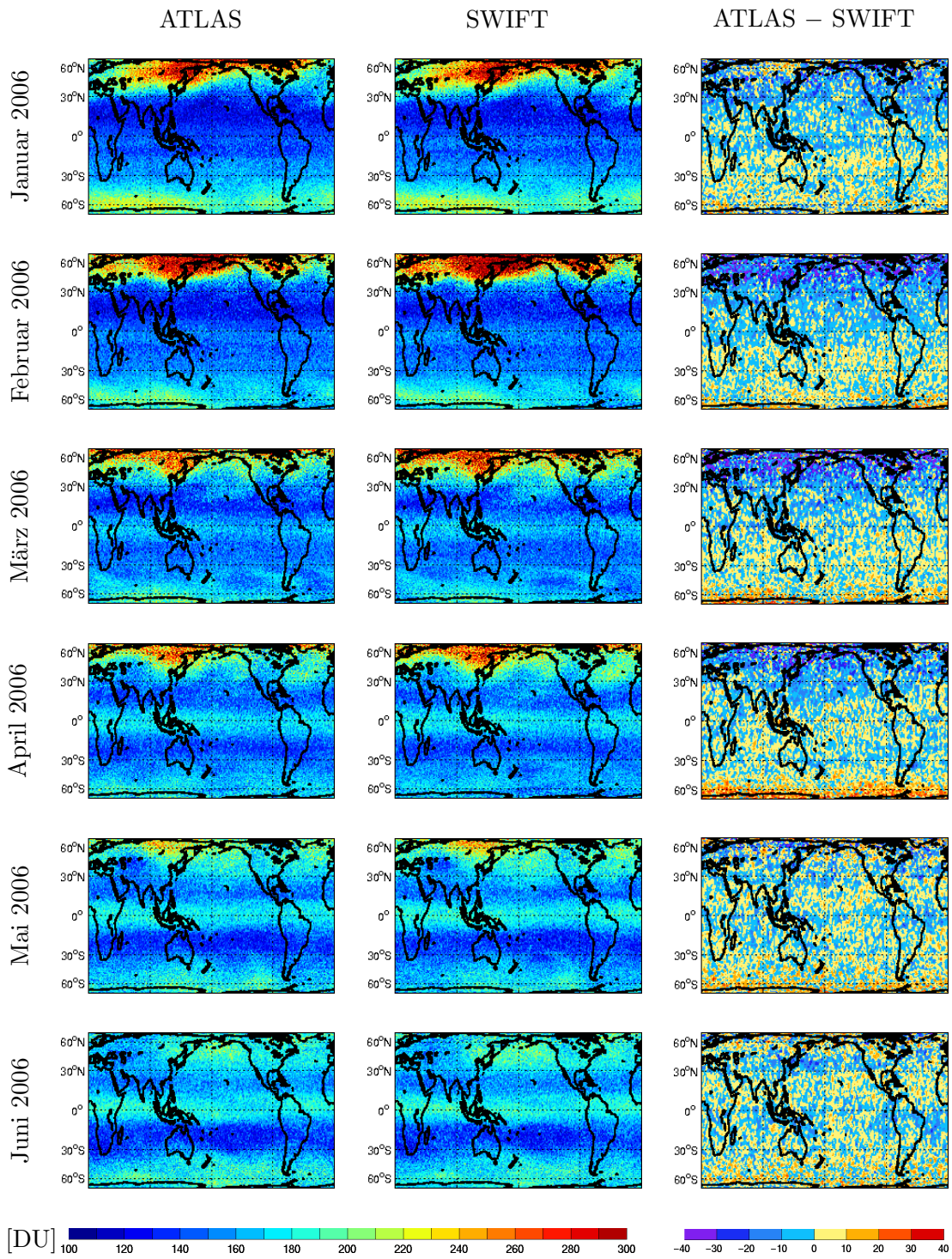


ABBILDUNG 5.13: Monatsmittel der partiellen Ozonsäule (15 km–32 km) in [DU] aus der zweijährigen Simulation, Januar–Juni 2006. Beschreibung siehe Abbildung 5.11.

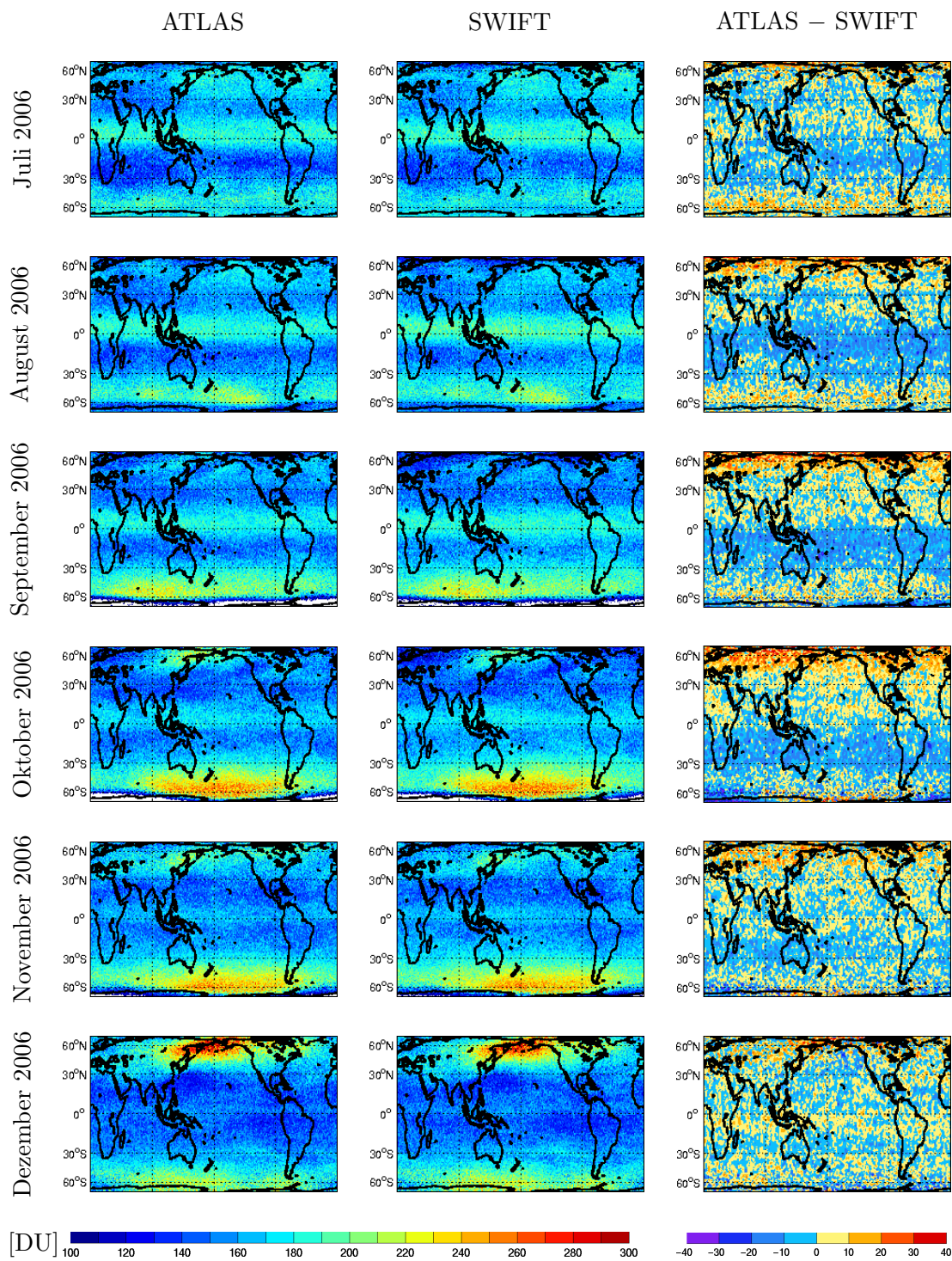


ABBILDUNG 5.14: Monatsmittel der partiellen Ozonsäule (15 km–32 km) in [DU] aus der zweijährigen Simulation, Juli–Dezember 2006. Beschreibung siehe Abbildung 5.11.



Abbildungen 5.1 bis 5.4 beschrieben wurden.

Die Ergebnisse der zweijährigen Simulation bestätigen, dass die  $\Delta O_x$ -Polynome die Ozonschicht des ATLAS-CTM gut reproduzieren können. SWIFT berücksichtigt detailliert die durch planetare Wellen verursachten Gradienten der Ozonkonzentrationen. Die durch die QBO erzeugte interannuale Variabilität des Ozons in den Tropen und mittleren Breiten wird von SWIFT grundsätzlich gut abgebildet.

### 5.3 Zehnjährige Simulation

In einer zehnjährigen Simulation werden die Stabilität des extrapolaren SWIFT-Moduls untersucht und die Ergebnisse mit Messdaten des Aura MLS-Satelliteninstruments verglichen. Die Simulation startet am 1. Oktober 1998 und rechnet bis zum 31. Dezember 2008. Dieser Zeitraum umfasst beide Trainingsdatenperioden. Die Konfiguration der Simulation entspricht der Konfiguration der zweijährigen Simulation bzw. den Konfigurationen des ATLAS-CTM, die für die Trainingsdaten verwendet wurden (Abschnitt 3.2.1). Im Gegensatz zur zweijährigen Simulation werden die Mischungsverhältnisse der ozonabbauenden Familien ( $Cl_y$ ,  $Br_y$ ,  $NO_y$ ,  $H_2O$ ) und  $O_x$  nicht aus täglichen Zonalmitteln interpoliert, sondern aus monatlich und zonal gemittelten Klimatologien, wie es für die Integration von SWIFT-extrapolar in GCMs vorgesehen ist. Diese Klimatologien (äquivalente Breite gegen Druckhöhe) wurden zum Teil aus den Spezies des Aura MLS-Instruments erzeugt. Fehlende Spezies, sowie Höhen- und Breitenbereiche, die nicht von Aura MLS abgedeckt werden, sind mit gemittelten Mischungsverhältnissen aus ATLAS-Simulationen ergänzt worden.  $O_3$  und  $H_2O$  stammen aus Aura MLS-Klimatologien,  $NO_y$ ,  $Br_y$ ,  $Cl_y$  stammen aus ATLAS-Simulationen. Jedem der zehn Simulationsjahre liegen die gleichen Spurengasklimatologien zugrunde. Insgesamt testet diese Konfiguration SWIFT also unter realistischen Einsatzbedingungen, wie sie auch bei der Kopplung an ein GCM umgesetzt würden.

Die Abbildung 5.15 zeigt Monatsmittel der partiellen Ozonsäule (15 km–32 km) über Potsdam (52,4° Nord, 13,07° Ost). Die hellblaue Kurve zeigt den Verlauf der SWIFT-Simulation während der zehn Jahre. Die Ozonsäulen haben einen deutlich saisonalen Verlauf mit maximalen Werten im Frühjahr und minimalen Werten im Herbst. Der Monat mit den höchsten bzw. niedrigsten Ozonsäulen variiert von Jahr zu Jahr, da die Monatsmittel von der Lage und Bewegung der planetaren Wellen beeinflusst werden. Die Perioden aus denen die Trainingsdatensätze stammen sind orange (November 1998 – Februar 2001) bzw. grün (November 2004 – Januar 2007) hinterlegt. Der jeweils letzte Monat des ATLAS-Simulationszeitraums (März 2001 und Februar 2007) wurde weggelassen, da diese Monate nicht vollständig sind. Die roten Kurven zeigen die entsprechenden partiellen Ozonsäulen der ATLAS-Simulation. SWIFT zeigt in den absoluten Werten der saisonalen und der

interannualen Variabilität durchweg eine gute Übereinstimmung mit ATLAS. Die Unterschiede zwischen den monatlich gemittelten Spurengasklimatologien der zehnjährigen Simulation und den täglichen Spurengasfeldern der zweijährigen Simulation verursachen demnach keine größeren Abweichungen zwischen ATLAS und SWIFT.

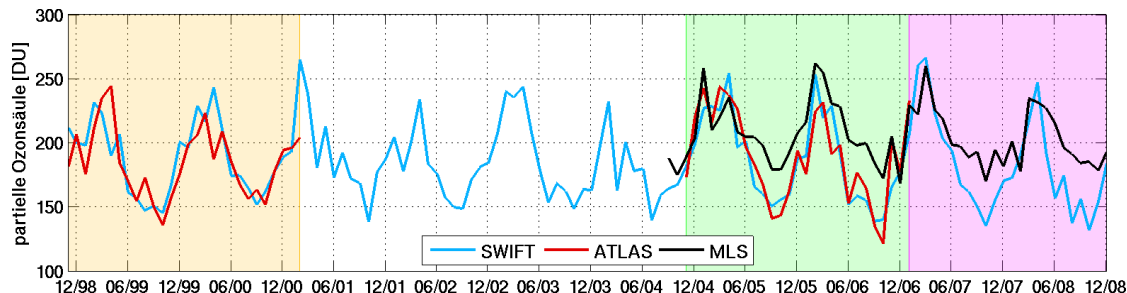


ABBILDUNG 5.15: Monatsmittel der partiellen Ozonsäulen (15 km–32 km) in [DU] über Potsdam ( $52,4^\circ$  Nord,  $13,0^\circ$  Ost) von November 1998 bis Dezember 2008. Der jeweils orange bzw. grün hinterlegte Zeitraum entspricht den beiden Trainingsdatensätzen aus ATLAS. Im grünen und im pink hinterlegten Zeitraum überschneiden sich Aura MLS-Messungen mit der SWIFT-Simulation. Die Datenmarkierungen der X-Achse beziehen sich jeweils auf den 15. jeden Monats.

Daten des Aura MLS-Satelliteninstruments sind etwa ab September 2004 verfügbar. Die schwarze Kurve in Abbildung 5.15 zeigt die Monatsmittel der partiellen Ozonsäulen aus den Messdaten. Während die frühjährlichen Maxima der Ozonsäule sehr gut in Aura MLS und SWIFT übereinstimmen, liegen die SWIFT Minima im Herbst tiefer als in Aura MLS. Diese Abweichungen sind bereits in ATLAS vorhanden und werden von SWIFT reproduziert (siehe grün hinterlegte Periode). Der pink hinterlegte Zeitraum (Februar 2007 – Dezember 2008) liegt außerhalb der Trainingsdatenperiode. SWIFT zeigt in diesem Zeitraum ähnliche Abweichungen zu Aura MLS, wie im Zeitraum der Trainingsdatenperiode.

In Abbildung 5.16 zeigen zwei Streudiagramme tägliche partielle Ozonsäulen über Potsdam. Die farblich hinterlegten Zeiträume der Abbildung 5.15 werden in den gleichen Farben wiedergegeben. Die Abbildung 5.16a zeigt die SWIFT Ozonsäulen (X-Achse) gegen die ATLAS Ozonsäulen (Y-Achse) aller Tage der orange und grün hinterlegten Zeiträume. Zwischen den beiden Zeiträumen liegen vier Jahre SWIFT-Simulation (2001 – 2004) außerhalb einer der beiden Trainingsdatenperioden. Die Verteilung der grünen Punkte in Abbildung 5.16a zeigt eine ähnlich breite Streuung um die Einheitsgerade wie die Streuung der orangenen Punkte. Folglich akkumulieren sich die Fehler von SWIFT nicht über die Simulationsjahre auf. Die maximalen Abweichungen von der Einheitsgeraden betragen an einzelnen Tagen 50 DU.

Die Abbildung 5.16b zeigt tägliche SWIFT-Ozonsäulen (X-Achse) gegen Aura MLS-Ozonsäulen (Y-Achse) der grün und pink hinterlegten Zeiträume. Die Aura MLS-Messungen eines Tages werden von der Orbitanzahl des Satelliten und seiner Geo-Position bestimmt. Für den

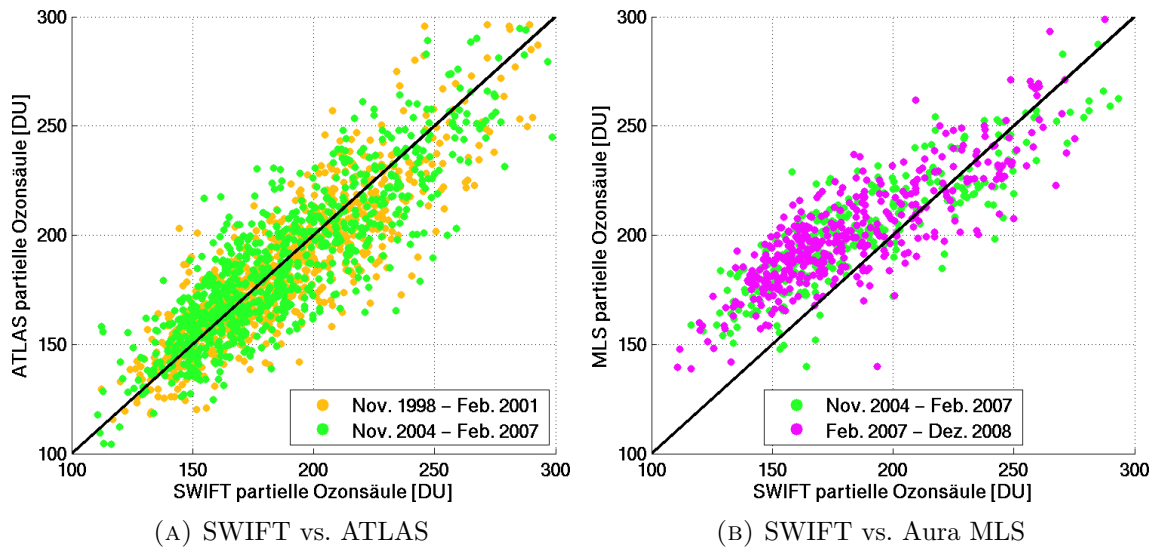


ABBILDUNG 5.16: Streudiagramme täglicher partieller Ozonsäulen (15 km–32 km) in [DU] über Potsdam. X-Achse: SWIFT-Simulation, Y-Achse, Abbildung 5.16a: ATLAS und Y-Achse, Abbildung 5.16b: Aura MLS. Die grünen Punkte entsprechen dem grün hinterlegten Zeitraum, die orangen Punkte dem orangen Zeitraum und die pinkfarbenen Punkte dem pinken Zeitraum in Abbildung 5.15. Die schwarze Linie ist die Einheitsgerade.

Vergleich täglicher Ozonsäulen über Potsdam, wurden einzelne Aura MLS-Profile ausgewählt die in höchstens 200 km horizontaler Distanz zu Potsdam liegen. Die SWIFT Ozonsäulen werden aus Trajektorien interpoliert, die bis zu 50 km horizontalen Abstand zu Potsdam haben (dies entspricht etwa einem  $1^\circ$  geo. Breite  $\times$   $1^\circ$  geo. Länge Gitter). Diese Auswahl reduziert die Anzahl der Aura MLS-Tage auf ca. 50%, gewährleistet aber gleichzeitig eine ausreichende Vergleichbarkeit der beiden Ozonsäulen. Die grünen Punkte der Trainingsdatenperiode haben eine eben so große Streuung wie die pinken Punkte außerhalb der Trainingsdatenperiode. Bei niedrigen Ozonsäulen (100 DU – 200 DU) liegt Aura MLS etwa 30 DU höher als SWIFT. Dies stimmt gut mit den Beobachtungen der herbstlichen Minima in Abbildung 5.15 überein und beruht auf Abweichungen die aus ATLAS stammen. Ozonsäulen größer 220 DU liegen gleichmäßig um die Einheitsgerade verteilt.

## 5.4 Vergleich von SWIFT-extrapolar mit dem Cariolle-Schema

Das auf linearen Taylor-Entwicklungen basierende Cariolle-Ozonschema wurde im Abschnitt 1.2 bereits kurz vorgestellt. Cariolle und Teysedre [2007] integrierten ihr Schema zu Validierungszwecken ebenfalls in ein CTM und machten mehrjährige Simulationsläufe. Die Abbildung 5.17 zeigt die täglichen Zonalmittel der totalen Ozonsäulen einer solchen Simulation für die Jahre 2001 – 2004. Die simulierten Ozonsäulen werden mit den Beobachtungsdaten des Total Ozone Mapping Spectrometers (TOMS) verglichen und Differenzen

gebildet (Cariolle-Schema – TOMS). Die Ozonsäulen des Cariolle-Schemas zeigen insbesondere in den mittleren und hohen Breiten flächendeckende Abweichungen von 60 DU bis zu über 80 DU. In Relation zu den totalen Ozonsäulen entspricht dies einem relativen Fehler von etwa 15% – 25%. Die Abbildung 5.18 zeigt partielle Ozonsäulen aus täglichen Zonalmitteln von ATLAS und SWIFT. Die ATLAS-Säulen stammen aus der Trainingsdatenperiode 2005 bis 2006 und die SWIFT-Säulen aus der zehnjährigen Simulation (vergleiche grün hinterlegte Fläche in Abbildung 5.15). Die Regionen der süd- und nordhemisphärischen Polarwirbel werden in SWIFT-extrapolar von Klimatologiewerten dominiert und sollten nicht betrachtet werden. Die Differenzen der partiellen Ozonsäulen in Abbildung 5.18 haben in den mittleren Breiten maximale Abweichungen von  $\pm 20$  DU. In den hohen Breiten außerhalb der Polarwirbel vereinzelt bis zu  $\pm 40$  DU. Im Mittel liegen die Abweichungen allerdings zwischen  $\pm 5$  DU bis  $\pm 15$  DU. In Relation zu den partiellen Ozonsäulen beträgt der relative Fehler von SWIFT gegenüber ATLAS etwa 8%. In den mittleren und hohen Breiten erzielt das extrapolare SWIFT-Modul damit etwa eine Halbierung des Fehlers gegenüber dem Cariolle-Schema.

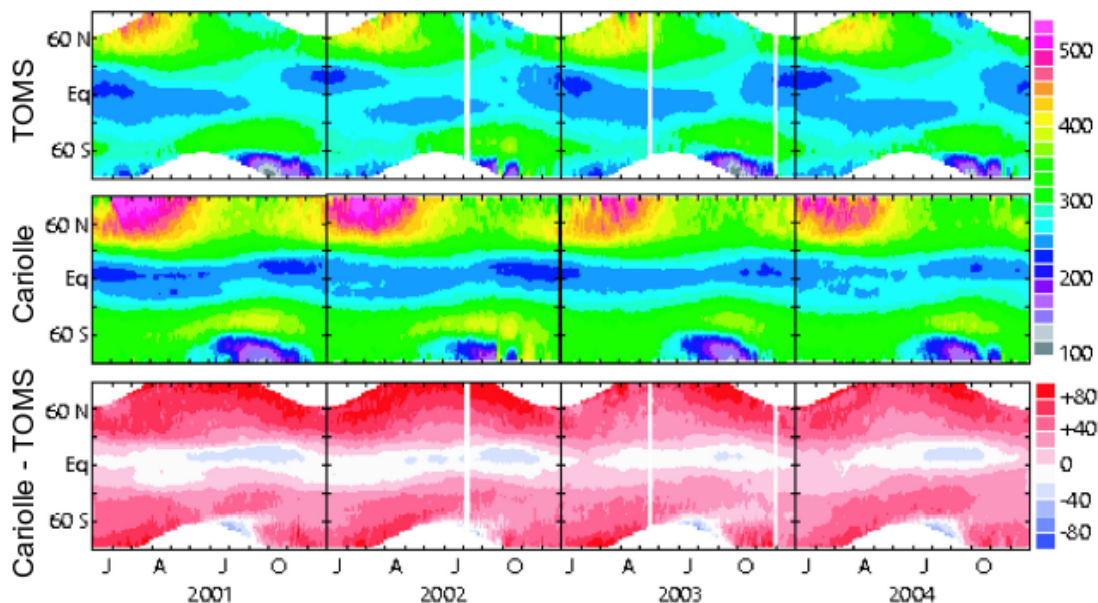


ABBILDUNG 5.17: Tägliche Zonalmittel der totalen Ozonsäulen in [DU] von 2001–2004. Die X-Achse zeigt das Datum, die Y-Achse die geographische Breite. Erste Zeile: Beobachtungsdaten des Total Ozone Mapping Spectrometers (TOMS). Zweite Zeile: CTM mit der schnellen Ozonchemieparametrisierung (Cariolle 2007). Dritte Zeile: Differenz zwischen Modell und TOMS. Quelle: Cariolle und Teyssedre [2007].

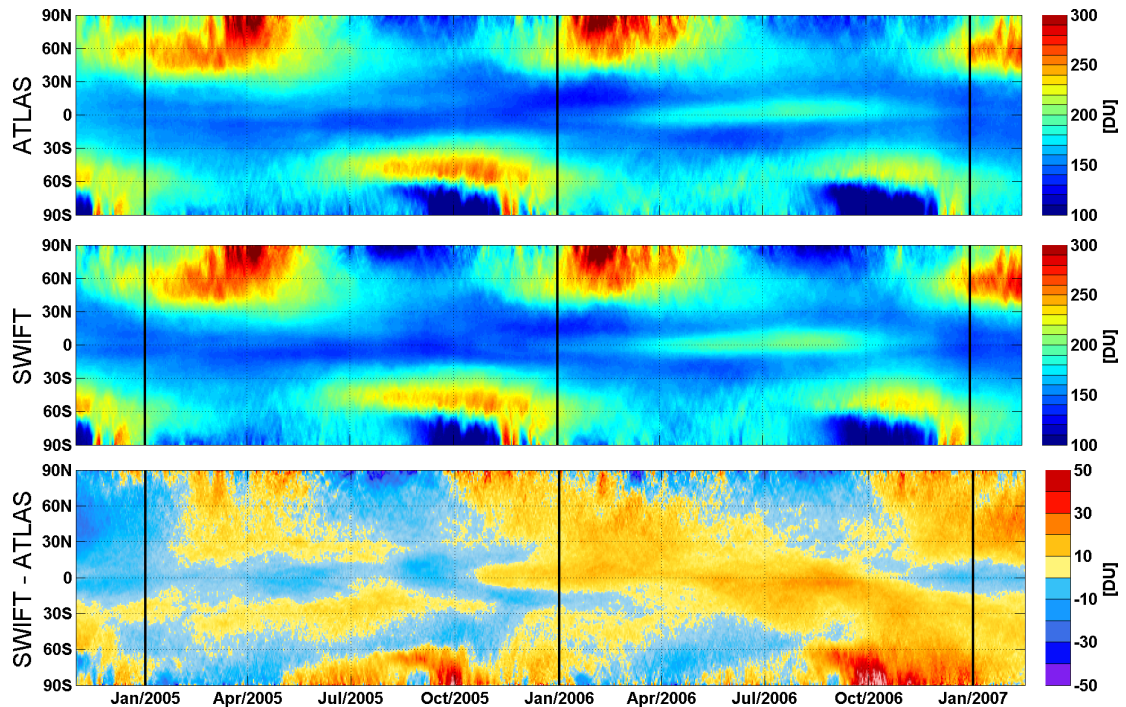


ABBILDUNG 5.18: Tägliche Zonalmittel der partiellen Ozonsäulen (15 km–32 km) in [DU] aus der zehnjährigen Simulation. Tageswerte von November 2004 bis Januar 2007. Die X-Achse zeigt das Datum, die Y-Achse die geographische Breite. Erste Zeile: ATLAS-Simulation. Zweite Zeile: SWIFT-Simulation. Dritte Zeile: Differenz der Ozonsäulen zwischen SWIFT und ATLAS.

## 5.5 Rechenzeit von SWIFT-extrapolar

Die Rechenzeit für den SWIFT-Aufruf innerhalb des ATLAS-CTM an einem Modelltag beträgt im Schnitt 10 Sekunden. Zu dem Aufruf gehören die Bestimmung von Ausreißern durch die Auswertung des Domänenpolynoms an allen Trajektorien, die Auswahl des nächstgelegenen Punktes im Trainingsbereich für jeden Ausreißer, die Berechnung der  $\Delta O_x$ -Werte an zwei Monatspolynomen und die Interpolation zwischen den beiden Monaten. Die Rechenzeit variiert zwischen 3 Sekunden und 30 Sekunden in Abhängigkeit von der Länge der Polynome (sowohl  $\Delta O_x$ -, als auch Domänenpolynom) und der Anzahl der identifizierten Ausreißer. Die Anzahl der Trajektorien innerhalb des  $\Delta O_x$ -Regimes beträgt typischerweise 80000 – 100000. Diese Ergebnisse wurden in MATLAB auf einem Intel Xeon 2,6 GHz Prozessor (Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2650 v2 @ 2.60GHz) erzielt. Die reine SWIFT Rechenzeit kann also auf 1 Stunde pro Modelljahr geschätzt werden. Bei der Umsetzung des SWIFT-Modells in FORTRAN (siehe Abschnitt 6.2) wird sich die Rechenzeit noch weiter reduzieren lassen.

Vergleicht man nun die Rechenzeiten des reinen ATLAS-Chemiemodells mit dem SWIFT-Chemieschema ergeben sich folgende Zahlen:

- **ATLAS:** Berechnung eines Modelljahres mit voller Chemie benötigt etwa 14 Tage auf 48 Prozessoren.
- **SWIFT-extrapolar:** Berechnung eines Modelljahres benötigt etwa 1 Stunde auf einem Prozessor.

$$\text{Faktor} = \frac{14 \text{ Tage} * 24 \text{ Stunden} * 48 \text{ Prozessoren}}{1 \text{ Stunde} * 1 \text{ Prozessor}} = 16128 \approx 10^4 \quad (5.1)$$

Das extrapolare SWIFT-Modul kann damit die Ozonschicht um etwa vier Größenordnungen ( $10^4$ ) schneller berechnen als das chemische DGLS in ATLAS.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein interaktives und numerisch-effizientes stratosphärisches Ozonchemieschema für die extrapolaren Breiten entwickelt. Im Vergleich zu bestehenden schnellen Ozonchemieschemata [Cariolle und Teysse, 2007, McLinden *et al.*, 2000], berücksichtigt das extrapolar SWIFT-Modul das vollständige chemische Reaktionssystem der stratosphärischen Ozonschicht und bildet somit auch die nicht-linearen Zusammenhänge des Systems ab. SWIFT basiert auf der Approximation der Ozonänderungsraten aus dem vollständigen stratosphärischen Chemie- und Transportmodell ATLAS [Wohltmann *et al.*, 2010, Wohltmann und Rex, 2009]. Zur Approximation wird die Gesamtheit der physikalischen und chemischen Prozesse wie sie im ATLAS-CTM auftreten verwendet. Ein solches Approximationsverfahren wird als Repro-Modellierung bezeichnet, welches von Spivakovsky *et al.* [1990] und Turányi [1994] erfolgreich zur Parametrisierung chemischer Modelle verwendet wurde. Der von Turányi [1994] angewandte Approximationsalgorithmus wird für das extrapolare SWIFT-Modul aufgegriffen und erweitert. Dabei werden nacheinander Polynomterme bis vierten Grades an die Ausgabe des ATLAS-CTM approximiert. Beim Hinzufügen von Polynomtermen zu den bestehenden Termen, werden stets alle Terme erneut getestet und jenes ausgewählt, welches im Verbund mit den Bestehenden die beste Approximation generiert. Daher ist die Reihenfolge, in der die Polynomterme getestet werden, in unserem Approximationsalgorithmus irrelevant. Andernfalls kann die Auswahl der Polynomterme in einer vorgegebenen Reihenfolge zu ungeeigneten Kombinationen von Termen führen. Darüber hinaus ist ein objektives Abbruch-Kriterium für das Approximationsverfahren etabliert worden, indem das bestehende Polynom an einem vom Trainingsdatensatz unabhängigen Testdatensatz geprüft wird. Erzielt das am Testdatensatz evaluierte erweiterte Polynom keine weitere Verbesserung der Approximation

gegenüber dem Polynom des letzten Schrittes, beginnt das Polynom die zufällige Variabilität in den Trainingsdatensätzen zu approximieren und die Erweiterung wird an dieser Stelle beendet. Zur Verbesserung der numerischen Stabilität werden die Polynomterme zur Approximation mittels der Householdertransformation in eine Orthogonalbasis transformiert.

Mittels dieses Verfahrens wird pro Monat ein globalgültiges Polynom bestimmt, welches die Ozonänderungsraten über 24 Stunden ( $\Delta O_x$ ) berechnet. Die Polynome sind eine Funktion der geographischen Breite, der Druckhöhe, der Temperatur, der lokalen Ozonsäule, des Ozonmischungsverhältnis und der Mischungsverhältnisse der ozonzerstörenden chemischen Familien ( $Cl_y$ ,  $Br_y$ ,  $NO_y$  und  $HO_y$ ). Diese neun Variablen genügen, um die physikalischen und chemischen Prozesse der Ozonschicht zu parametrisieren.  $\Delta O_x$  kann nur dort sinnvoll bestimmt werden, wo die chemische Lebenszeit von Ozon länger als vertikale und meridionale Transportzeitskalen ist. Aus diesem Grund wird die Stratosphäre in zwei Regime unterteilt. Im unteren Regime (etwa 15 km – 30 km Druckhöhe), welches den größten Beitrag zur Ozonsäule liefert, werden Polynome für  $\Delta O_x$  bestimmt. Im oberen Regime (etwa 30 km – 50 km Druckhöhe) steht  $O_x$  im chemischen Gleichgewicht und die  $O_x$ -Mischungsverhältnisse werden direkt durch die Polynome approximiert. Für die stark unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen und chemischen Prozesse im Polarwirbel wird das polare SWIFT-Modul verwendet, welches unabhängig von dieser Promotion von [Rex et al. \[2014\]](#) und [Wohltmann et al. \[2016\]](#) entwickelt wurde.

Der Gültigkeitsbereich der Polynome wird durch den 9-dimensionalen Parameterraum definiert, der durch die Trainingsdaten aufgespannt wird. Innerhalb dieses Trainingsbereichs berechnen die Polynome belastbare  $\Delta O_x$ -Werte. Je mehr atmosphärische Variabilität in den Trainingsdaten enthalten ist, desto umfassender wird der Gültigkeitsbereich der Polynome. Außerhalb des Trainingsbereichs wären die Polynome gezwungen zu extrapolieren, was für gewöhnlich zu nicht belastbaren  $\Delta O_x$ -Ergebnissen führt. Durch ungewöhnliche atmosphärische Bedingungen oder langfristige Trends (Erholung der Ozonschicht, Reduktion der stratosphärischen Chlorkonzentrationen, Anomalien der BDZ) können die Polynome in Einzelfällen mit Bedingungen außerhalb des Trainingsbereichs konfrontiert werden. Die Häufigkeit solcher Bedingungen ist jedoch gering, da der Großteil einer verschobenen normalverteilten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion einer Variable nach wie vor innerhalb des ursprünglichen Variablenintervalls liegt. Nur an den Rändern des Intervalls, wo die Wahrscheinlichkeitsdichte gering ist, treten nicht definierte Variablenwerte auf. Für solche Fälle verfügt das extrapolare SWIFT-Modul über einen Mechanismus, der eine unphysikalische Extrapolation verhindert. Hierzu werden sogenannte Domänenpolynome verwendet. Dies sind Polynome bis zu vierten Grades, die innerhalb des Trainingsbereichs positive und außerhalb negative Resultate berechnen. Die Domänenpolynome werden an den gleichen monatlichen Trainingsdatensätzen approximiert wie die  $\Delta O_x$ -Polynome. Während einer



Simulation prüfen die Domänenpolynome, ob sich ein Punkt im 9-dimensionalen Parameterraum im Trainingsbereich oder außerhalb befindet. Im letzteren Fall wird der Punkt mittels Newton-Iterationsverfahren in den Trainingsbereich zurück geführt und dort das  $\Delta O_x$  bestimmt.

Der Vergleich der  $\Delta O_x$ -Werte der Testdatensätze aus ATLAS und den von SWIFT berechneten  $\Delta O_x$  ergibt, dass sowohl die Amplituden als auch die Ausdehnung von Ozonproduktion und -abbau von SWIFT gut wiedergegeben werden. Insbesondere in den Tropen und den mittleren Breiten der Winterhemisphäre generiert die Approximation gute Werte. Im Approximationsverfahren werden Bereiche mit hoher Dichte der Trajektorien im ATLAS-CTM stärker gewichtet, da hier sehr viele Fehlerquadrate minimiert werden. In Bereichen geringer Trajektoriendichte, also seltener atmosphärischer Zustände, fallen die Abweichungen zwischen ATLAS und SWIFT stärker aus. Das bedeutet auch, dass starke Gradienten oder Nicht-Linearitäten in der  $\Delta O_x$ -Funktion keine größeren Fehlerquellen in den Polynomen darstellen. Systematische Fehler der SWIFT-Polynome finden sich damit nur an den Rändern der Trainingsbereiche. In den zentralen Bereichen verursacht der systematische Fehler von SWIFT weniger als 0,5% Veränderung der  $O_x$ -Mischungsverhältnisse pro Tag.

Das extrapolare SWIFT-Modul ist als optional-auswählbares Chemieschema in das ATLAS-CTM integriert worden. In zwei Simulationen werden die Ergebnisse von SWIFT mit dem ATLAS-CTM und Messungen des Microwave Limb Sounders (MLS) auf dem Aura-Satelliten verglichen. Die Spurengasmischungsverhältnisse der ozonzerstörenden Familien in diesen Simulationen stammen aus vorgeschriebenen Feldern. Eine zweijährige Simulation ist so aufgesetzt, dass sie möglichst exakt mit einer ATLAS-Simulation verglichen werden kann. Die Simulation verläuft über einen Zeitraum, aus dem ein Teil der Trainingsdaten stammt, und verwendet täglich gemittelte Spurengasfelder dieser Trainingsdatenperiode. Zonal gemittelte  $O_x$ -Mischungsverhältnisse und  $O_x$ -Konzentrationen aus ATLAS und SWIFT zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. In Bereichen von  $O_x$ -Mischungsverhältnissen größer 4 ppm betragen die relativen Fehler im Mittel unter 10%. Partielle Ozonsäulen integriert über die Höhe des  $\Delta O_x$ -Regimes haben im Schnitt weniger als  $\pm 15$  DU Abweichung und maximal  $\pm 40$  DU. Im Vergleich zu zonal gemittelten Ozonklimatologien kann SWIFT die durch planetare Wellen verursachten horizontalen Gradienten der Ozonsäulen detailliert abbilden und erfasst die interannuale Variabilität der Stratosphäre. In einer zehnjährigen Simulation werden die Mischungsverhältnisse der ozonzerstörenden chemischen Familien aus monatlichen Klimatologien interpoliert. Die Stabilität der SWIFT-Simulation im Verlauf der zehn Jahre wird gegen ATLAS-Simulationen und Aura MLS-Messungen verglichen. SWIFT zeigt ein stabiles saisonales Signal und eine Akkumulation von systematischen Fehlern wird zu keinem Zeitpunkt der zehn Jahre sichtbar. [Cariolle und Teyssebre \[2007\]](#) integrierten ihr lineares Ozonschema ebenfalls in ein CTM und verglichen die totalen Ozonsäulen mit denen des Total Ozone Mapping

Spectrometers (TOMS). Ihr Ozonschema überschätzt die zonal gemittelten Ozonsäulen in den mittleren und hohen Breiten flächendeckend um 60 DU – 80 DU. Dies entspricht einem relativen Fehler von 15% – 25%. Tägliche zonal gemittelte partielle Ozonsäulen der SWIFT-Simulation weichen in den mittleren und hohen Breiten im Mittel 10 DU – 15 DU von der ATLAS-Referenz ab. Im Bezug auf die partiellen Ozonsäulen beträgt der relative Fehler in diesen Breiten dann 8%, was einer Halbierung des Fehlers im Vergleich zu [Cariolle und Teyssedre \[2007\]](#) entspricht.

Die Rechenzeit zur Auswertung von Polynomen vierten Grades mit 30 – 100 Termen an allen Trajektorien oder Gitterpunkten eines Modells bedarf auf heutigen Computern nur weniger Sekunden. Das extrapolare SWIFT-Modul gewährleistet somit die angestrebte numerische Effizienz und ist etwa um vier Größenordnungen ( $10^4$ ) schneller als das Chemiemodell im ATLAS-CTM.

## 6.2 Ausblick

### 6.2.1 SWIFT im EMAC-CCM

Zur weiteren Validierung und Erprobung soll das extrapolare SWIFT-Modul in das ECHAM-MESSy Atmospheric Chemistry (EMAC) Modell integriert werden. Das EMAC-Modell ist ein modular aufgebautes CCM, dessen stratosphärisches Chemieschema durch SWIFT ersetzt werden kann. Da SWIFT-extrapolar aus lediglich 12 Polynomen für die Ozonänderungsraten und 12 Domänenpolynomen besteht, die die gleichen Auswerterroutinen nutzen können, ist der Integrationsaufwand gering. Der Transport der Spurengase wird dann entweder von EMAC berechnet, oder ein lagrange'sches Transport- und Mischungsschema wie das von ATLAS wird in EMAC integriert. Das lagrange'sche Schema könnte mit der EMAC-Dynamik angetrieben. Die von SWIFT berechneten  $O_x$ -Werte werden dann in EMAC eingekoppelt. Die Mischungsverhältnisse der ozonabbauenden chemischen Familien werden analog zur SWIFT-in-ATLAS-Konfiguration aus Klimatologien bestimmt. Zusammen mit dem polaren SWIFT-Modul, welches bereits erfolgreich in EMAC integriert wurde, können dann langfristige Projektionen mit interaktivem Ozon bei gleichzeitig geringem Rechenaufwand durchgeführt werden.

### 6.2.2 Getrennte Approximation von Produktion und Verlust

Ein alternativer Ansatz zur Approximation von  $\Delta O_x$  besteht in der getrennten Approximation der  $O_x$ -Produktionsraten ( $P$ ) und den Raten der Abbaureaktionen ( $L$ ). D.h. es würden Paare von monatlichen Polynomen erzeugt werden, deren Summe die  $O_x$ -Änderungsraten

ergeben. Die  $O_x$ -Änderungsraten sind durch  $P$  und  $L$  wie in Gleichung 6.1 definiert (die Abbauraten  $L$  sind negativ).

$$\frac{d[O_x]}{dt} = P + L[O_x] \quad (6.1)$$

Die  $O_x$ -Produktion wird hauptsächlich durch die  $O_2$ -Photolyse bestimmt. Die Produktion ist eine Funktion des aktinischen Flusses, der durch die drei Variablen geographische Breite, Druckhöhe und die lokale Ozonsäule parametrisiert wird. Die Abbaureaktionen hängen vom aktinischen Fluss, der Temperatur und den ozonzerstörenden Familien ab, d.h. von den gleichen Variablen wie die  $\Delta O_x$ -Polynome, ohne die  $O_x$ -Mischungsverhältnisse. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung 6.1 ist:

$$[O_x](t) = -\frac{P}{L} + C \exp(Lt) \quad (6.2)$$

Die Konstante  $C$  zum Zeitpunkt  $t_0$  ist dann:

$$C = ([O_x](t_0) + \frac{P}{L}) \exp(-Lt_0)$$

Zum Zeitpunkt  $t_0 + \Delta t$  ist  $[O_x](t_0 + \Delta t)$ :

$$[O_x](t_0 + \Delta t) = -\frac{P}{L} + ([O_x](t_0) + \frac{P}{L}) \exp(L\Delta t) \quad (6.3)$$

Ein deutlicher Vorteil wird ersichtlich wenn wir  $O_x$  im chemischen Gleichgewicht betrachten. Dann ist  $\frac{d[O_x]}{dt} = 0$  und sowohl die Produktions- als auch die Abbauraten sind sehr hoch. Gleichung 6.3 vereinfacht sich dann zu:

$$L \rightarrow -\infty : [O_x](t_0 + \Delta t) = -\frac{P}{L} \quad (6.4)$$

Mit diesem Ansatz sind die Polynome unabhängig von der  $O_x$ -Lebenszeit und die Separierung der SWIFT-Stratosphäre in ein unteres und oberes Regime ist nicht mehr notwendig.

### 6.2.3 Approximation der ozonzerstörenden Familien

Im gegenwärtigen Entwicklungsstand des SWIFT-Modells werden die Mischungsverhältnisse der ozonzerstörenden Familien ( $Cl_y$ ,  $Br_y$ ,  $NO_y$  und  $HO_y$ ) als Eingabe benötigt. Die Mischungsverhältnis-Felder stammen aus monatlichen Klimatologien, die aus Satellitenbeobachtungen und ergänzenden Modellsimulationen kompiliert werden. Für mehrjährige Simulationen mit SWIFT, werden also in jedem Jahr die gleichen Mischungsverhältnis-Felder zu Grunde gelegt. Somit wird die interannuale Variabilität der Mischungsverhältnisse nicht abgebildet. Eine logische Erweiterung des extrapolaren Moduls bestünde darin, die ozonzerstörenden Familien auf ähnliche Weise wie die  $\Delta O_x$ -Werte zu approximieren. Unter

Berücksichtigung der stratosphärischen Quellen und Senken, sowie der Gleichgewichtszustände, können die 24-Stunden-Änderungsraten  $\Delta\text{Cl}_y$ ,  $\Delta\text{Br}_y$ ,  $\Delta\text{NO}_y$  und  $\Delta\text{HO}_y$  mit Polynomen approximiert werden. In Tabelle 6.1 werden die Quellen und Senken gelistet die für die Änderungsraten über 24 Stunden berücksichtigt werden sollten.

TABELLE 6.1: Stratosphärische Quellen und Senken der ozonzerstörenden Familien.

| Änderungsrate       | Quelle  | Senke                         |
|---------------------|---|-------------------------------|
| $\Delta\text{Cl}_y$ | FCKW Aufspaltung, $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}(^1\text{D})$ ,<br>$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu$  | –                             |
| $\Delta\text{Br}_y$ | Halon Aufspaltung, $\text{CH}_3\text{Br} + \text{O}(^1\text{D})$ ,<br>$\text{CH}_3\text{Br} + h\nu$ | –                             |
| $\Delta\text{NO}_y$ | $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$   | –                             |
| $\Delta\text{HO}_y$ | $\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D})$ , $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$                  | $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung |

## Anhang A

# Anhang: Alternative Ansätze

Der ursprünglich verfolgte Ansatz für das extrapolare SWIFT-Modul war die Erstellung einer  $\Delta O_x$ -Look-up Tabelle (LUT). In einem 10-dimensionalen regulären Gitter sollten  $\Delta O_x$ -Werte mit einem chemischen Box-Modell bestimmt werden. Die zehn Dimensionen entsprechen den neun Dimensionen der  $\Delta O_x$ -Polynome und dem Tag des Jahres, als zehnte Dimension. Zur Anwendung des LUT sollte zwischen den Knotenpunkten des regulären Gitters interpoliert werden. In einem solchen Gitter, mit mehreren Millionen Knotenpunkten, repräsentiert der Großteil der Knotenpunkte Bedingungen, die in der Stratosphäre nicht auftreten. Um die relevanten Knotenpunkte im Gitter zu identifizieren, wurden Trajektorien aus vollständigen Simulationen des ATLAS-CTM den Knotenpunkten zugeordnet.

Bei diesem Verfahren traten zwei grundsätzliche Probleme auf:

1) Die Zuordnung der Trajektorien wurde über den Abstand zum Knotenpunkte definiert. Insbesondere im Randbereich des 10-dimensionalen Hypervolumens lagen viele Trajektorien lediglich am Rand einer Gitterbox. Der zentrale Knotenpunkte in einer solchen Gitterbox hatte häufig unphysikalische Koordinaten im Parameterraum. Eine höhere Gitterauflösung würde dieses Problem zwar reduzieren, gleichzeitig aber die Anzahl der Knotenpunkte drastisch erhöhen (vgl. vier Knotenpunkte pro Dimension  $4^{10} \approx 10^6$  Knotenpunkte gegenüber 8 Knotenpunkte pro Dimension  $8^{10} \approx 10^9$  Knotenpunkte). Hinzu kommt, dass weniger als 1% der Knotenpunkte durch die ATLAS Trajektorien besetzt werden. Auch die Verwendung eines irregulären Gitters wurde untersucht. Dies hätte aber zur Verlangsamung der Such- und Interpolationsroutinen geführt.

2) Das zweite Problem ist eine Folge aus dem Ersten. Für die Bestimmung der  $\Delta O_x$ -Werte an den Knotenpunkten wurden dem stratosphärischen Box-Modell nicht zueinander passende Randbedingungen übergeben. In einer fünftägigen Einschwingphase sollte sich die

Partitionierung der chemischen Familien (z.B.  $\text{ClO}_x$  zu  $\text{Cl}_y$ ) an die Randbedingungen anpassen, während die totalen Mischungsverhältnisse der Familien und die anderen Randbedingungen (z.B. Temperatur und Druckhöhe) festgehalten wurden. Auch unter diesen Bedingungen konnten für viele Knotenpunkte keine belastbaren  $\Delta\text{O}_x$ -Werte erzeugt werden.

Daraufhin wurde versucht die LUT mit  $\Delta\text{O}_x$ -Werten zu befüllen, die direkt aus umfangreichen ATLAS-CTM Simulationen stammten. Die größeren Datensätze enthielten mehr Variabilität und erhöhten die Trajektoriendichte innerhalb der Gitterboxen. In ausreichend besetzten Gitterboxen konnten dann realistische  $\Delta\text{O}_x$ -Werte aus linearen Regressionen durch die Trajektorien innerhalb der Gitterbox bestimmt werden. Die große Anzahl an Randgitterboxen in einem 10-dimensionalen Hypervolumen verursachte allerdings weiterhin Probleme. Der LUT-Ansatz wurde schließlich zugunsten der Repro-Modellierung aufgegeben.

# Anhang B

## Anhang: Zusätzliche Abbildungen

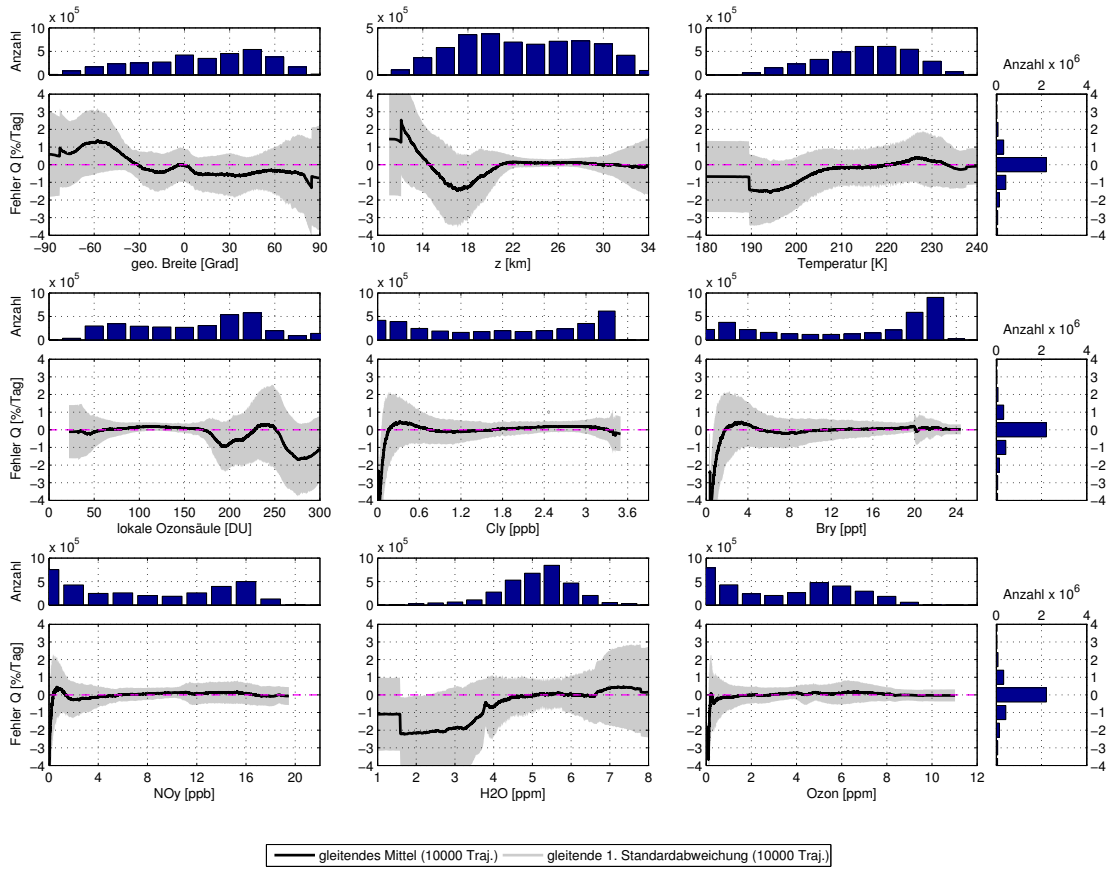


ABBILDUNG B.1: Februar Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

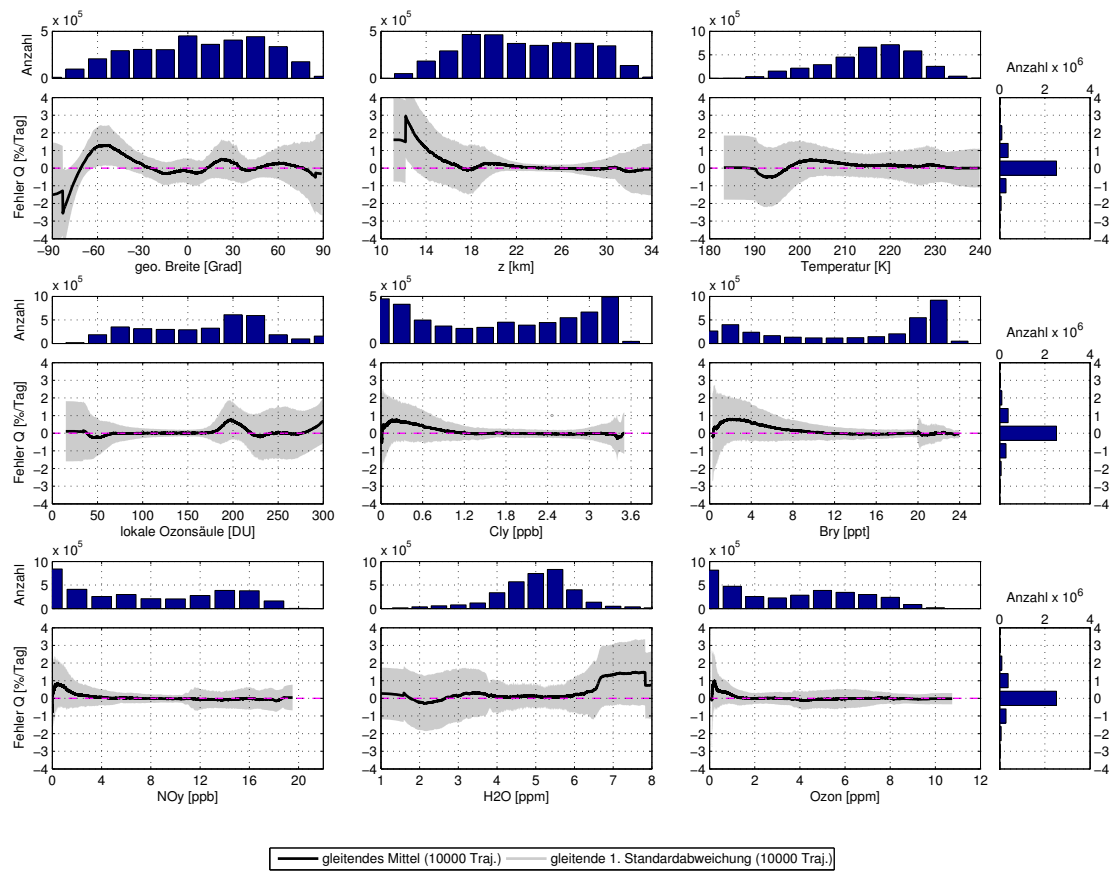


ABBILDUNG B.2: März Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.



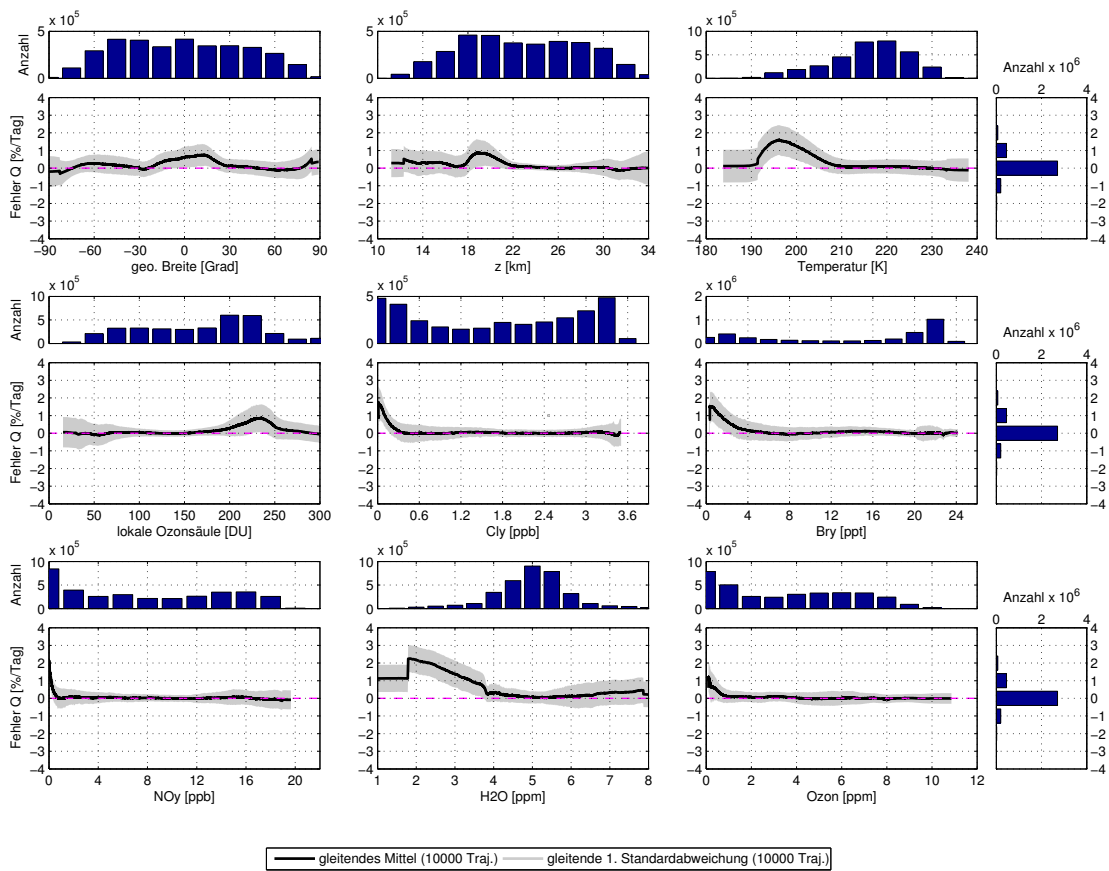


ABBILDUNG B.3: April Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

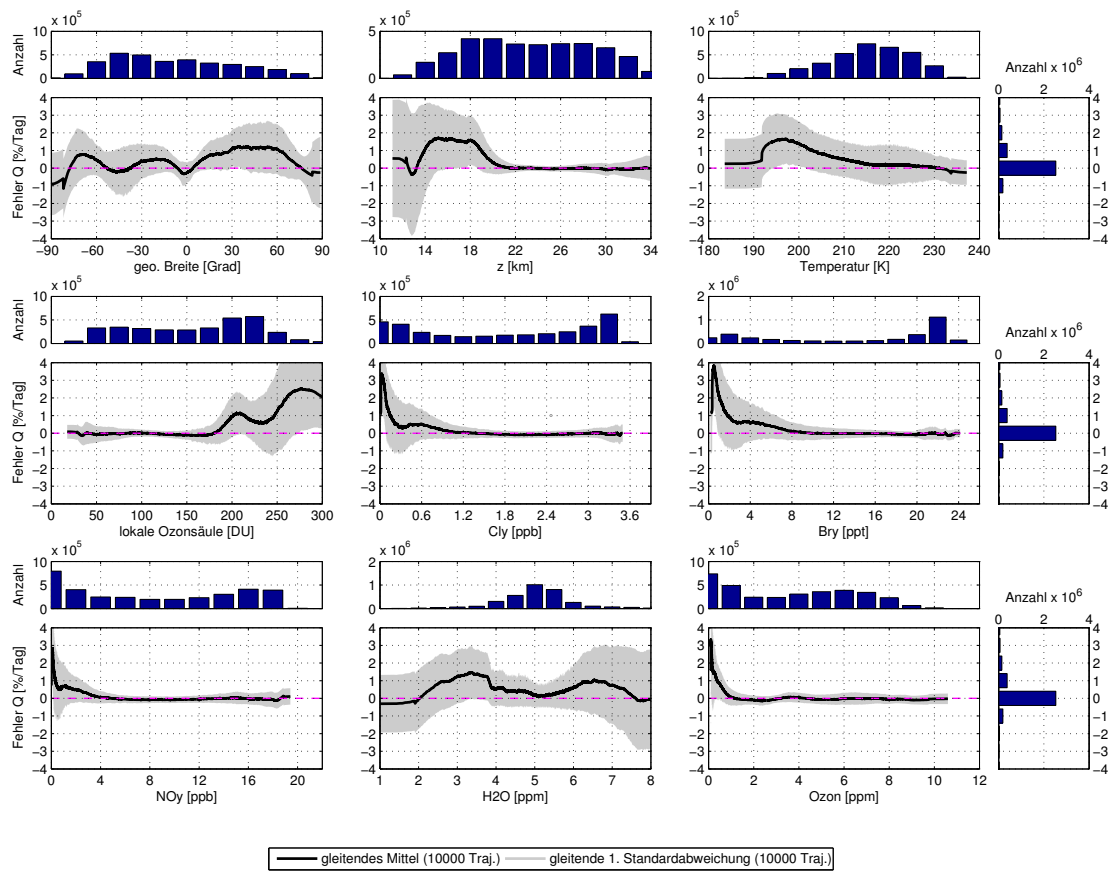


ABBILDUNG B.4: Mai Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

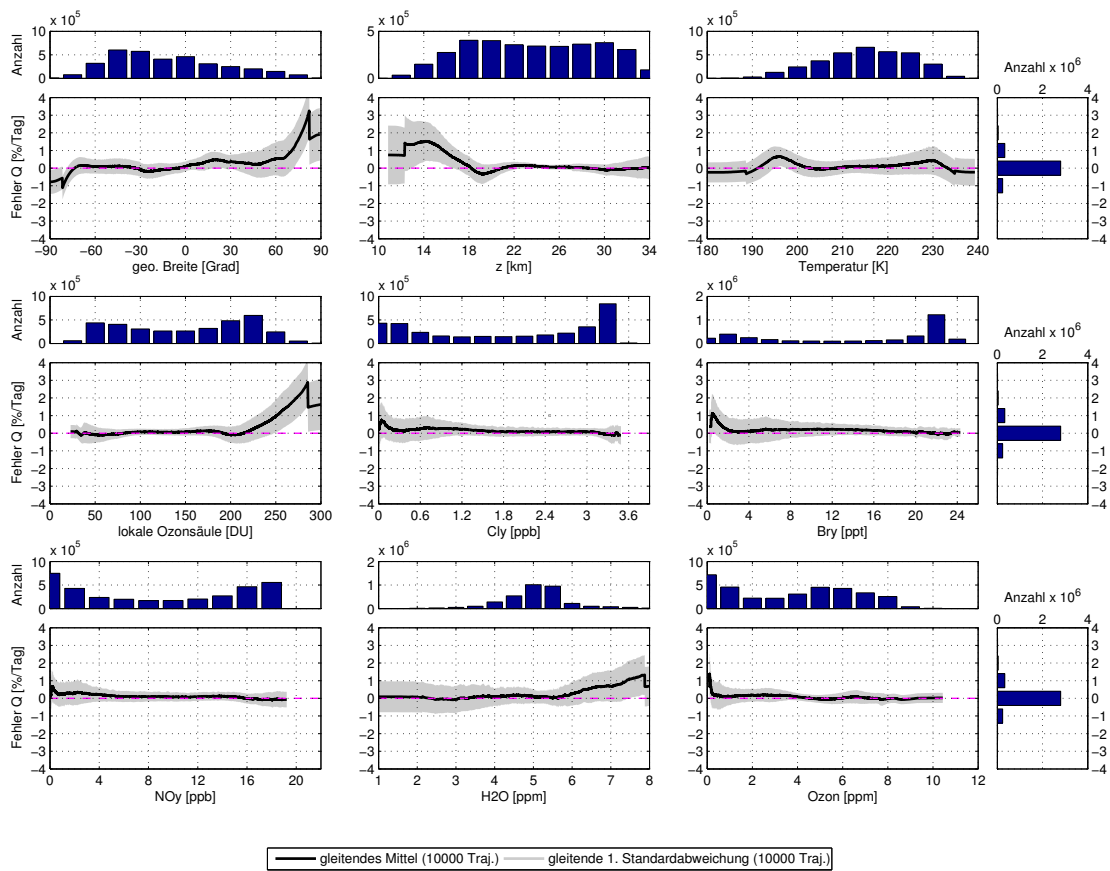


ABBILDUNG B.5: Juni Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

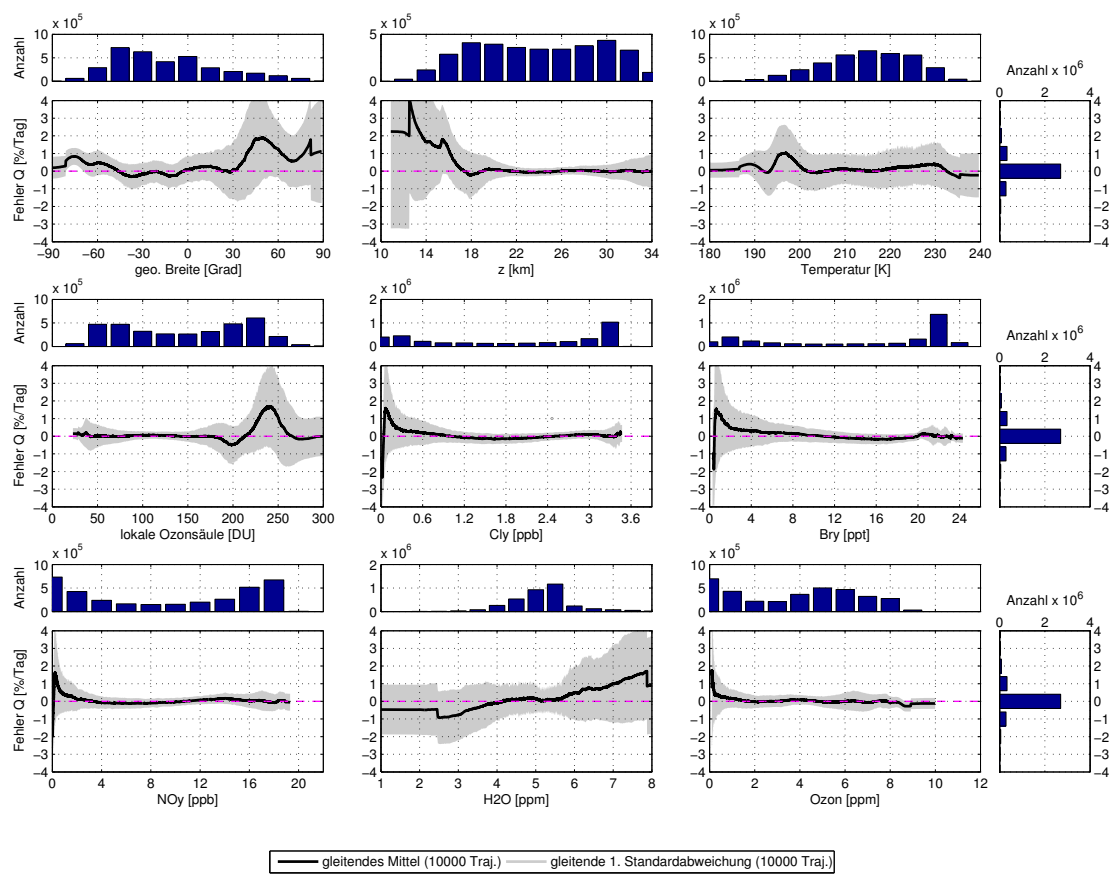


ABBILDUNG B.6: **Juli Testdatensatz:** Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

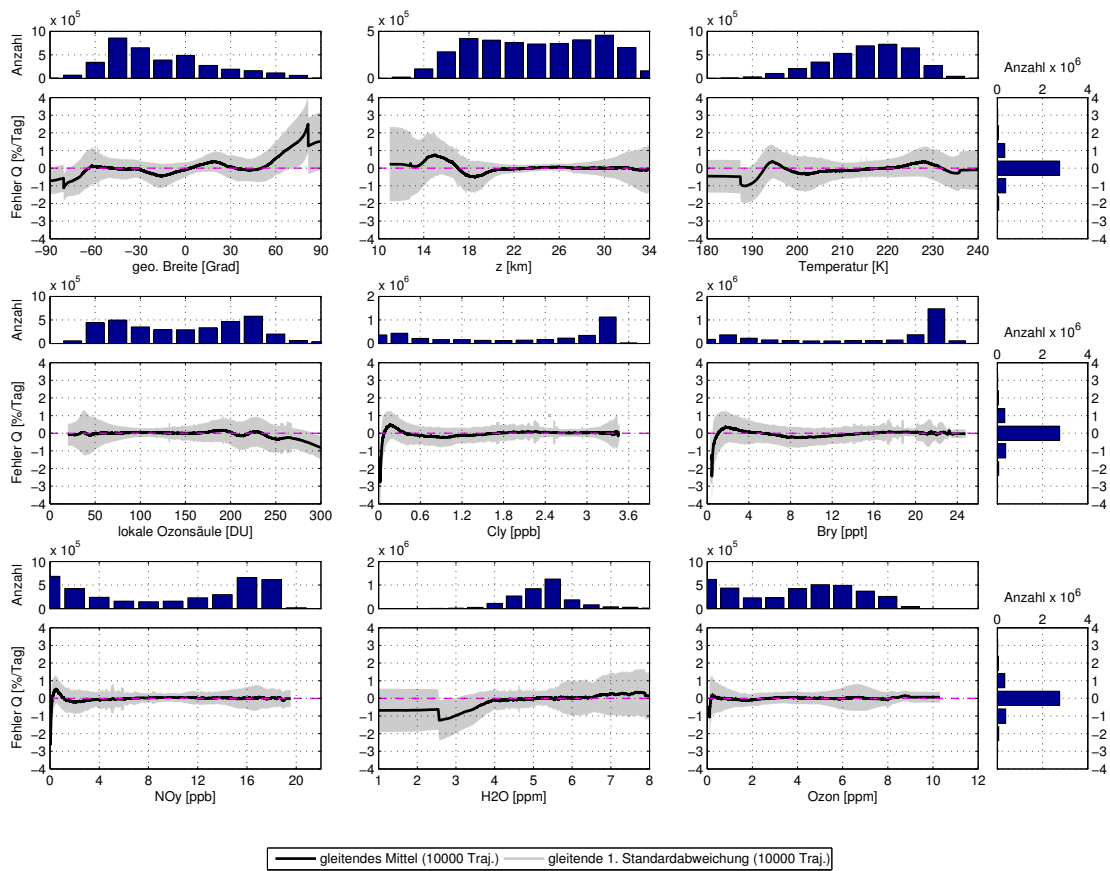


ABBILDUNG B.7: **Auguts Testdatensatz:** Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

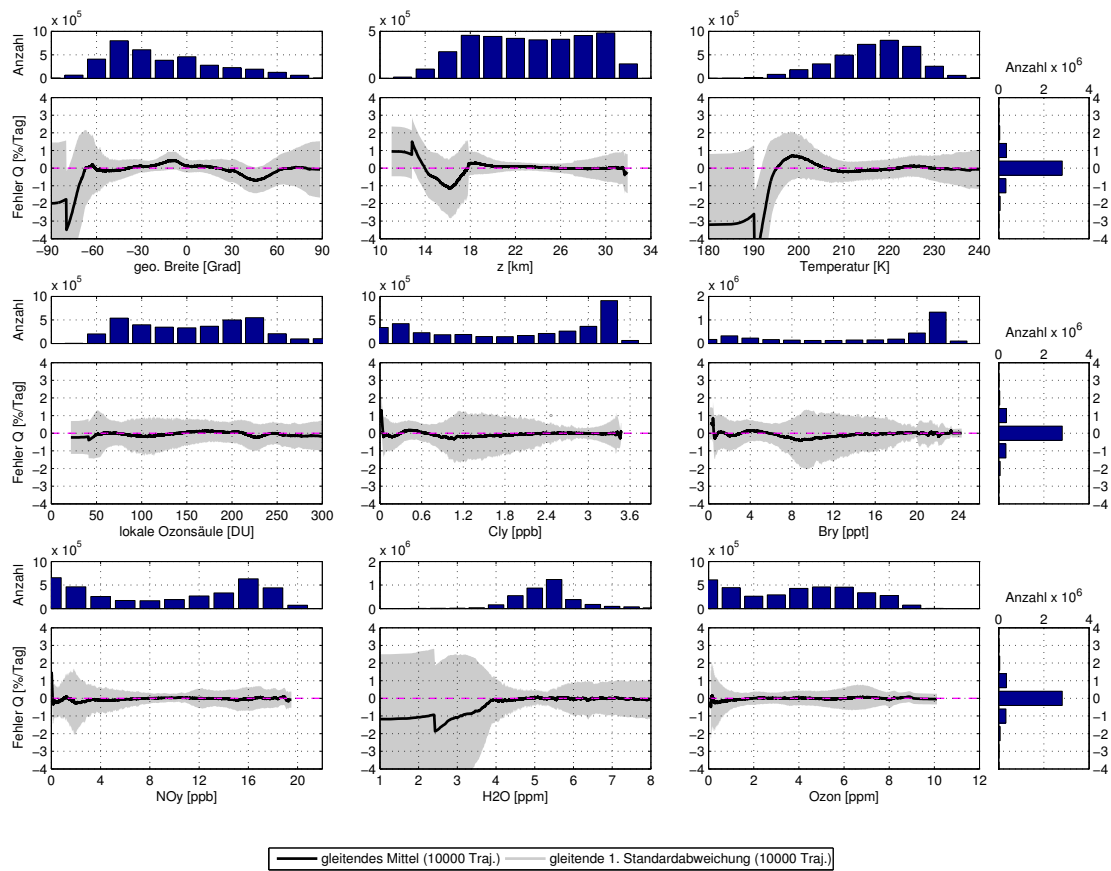


ABBILDUNG B.8: September Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

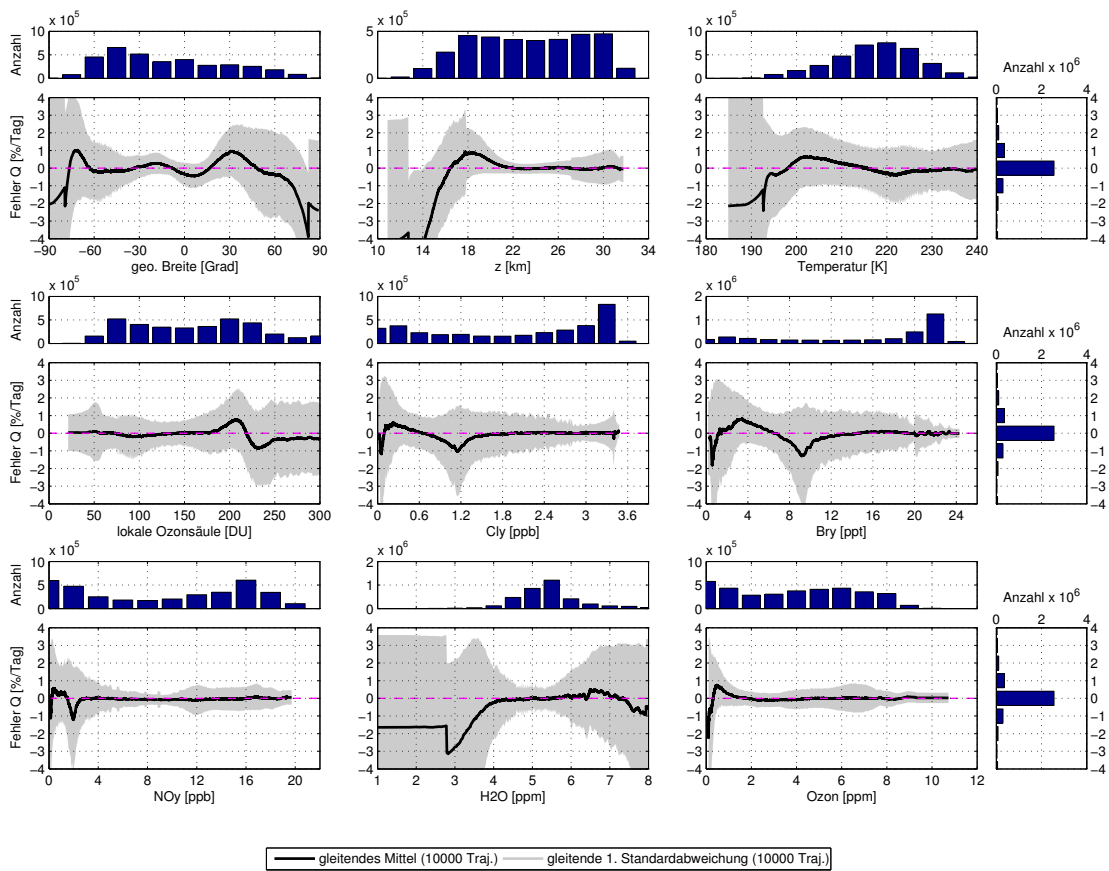


ABBILDUNG B.9: Oktober Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.

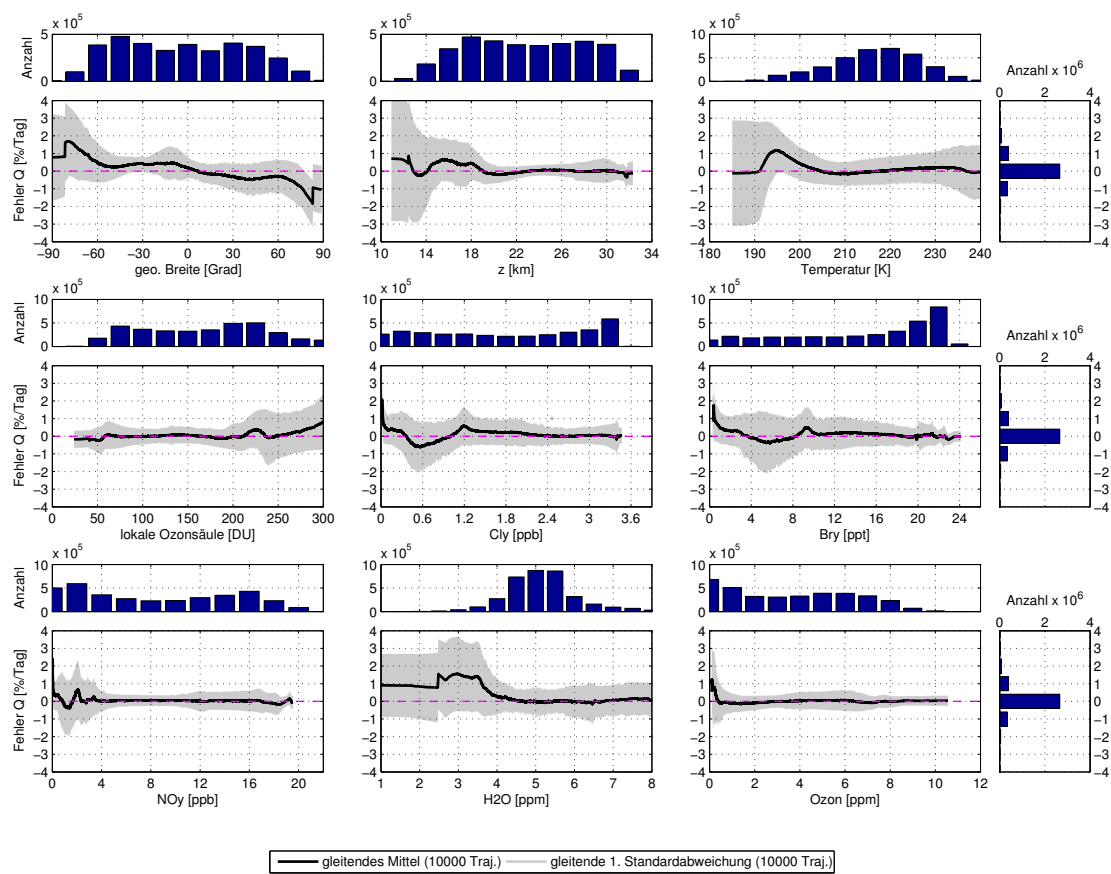


ABBILDUNG B.10: **November Testdatensatz:** Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.



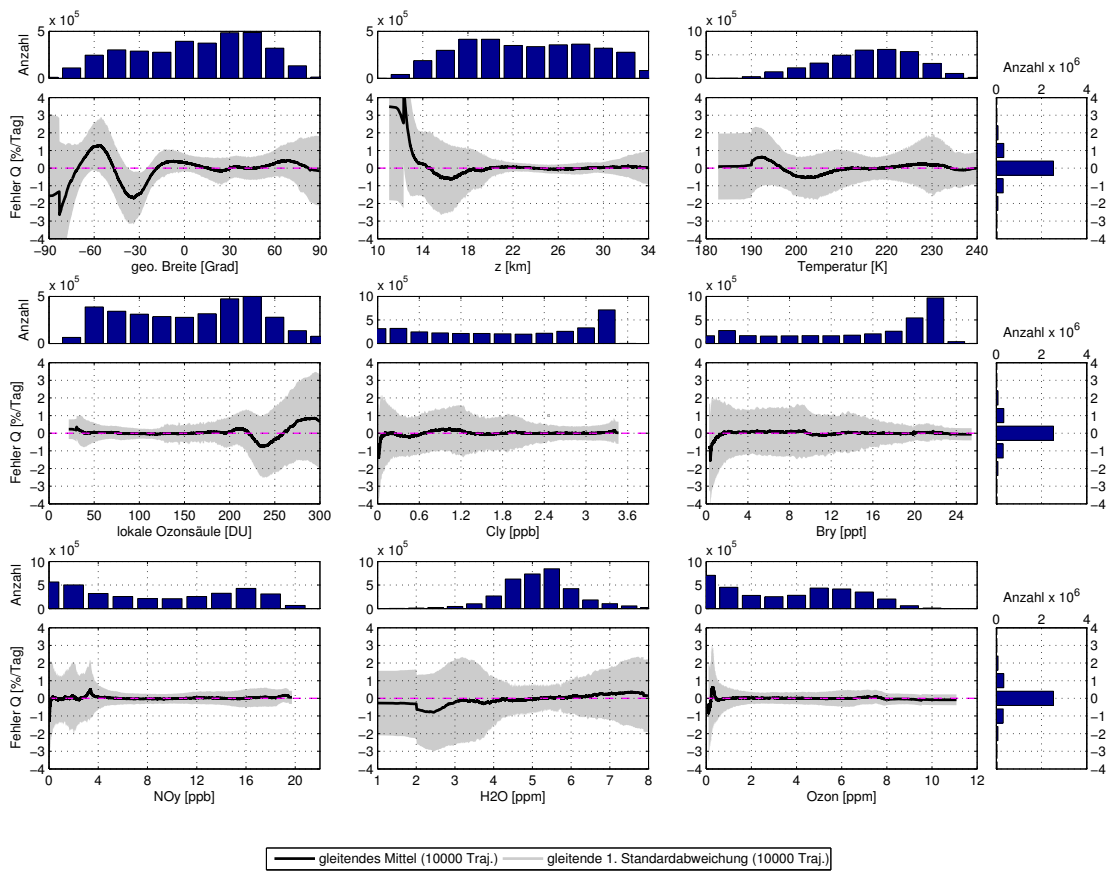


ABBILDUNG B.11: Dezember Testdatensatz: Fehlergröße  $Q$  projiziert in jeweils eine Dimension. Sonstiges siehe Abbildung 4.3.



# Literaturverzeichnis

- Baldwin, M. P., L. J. Gray, T. J. Dunkerton, K. Hamilton, P. H. Haynes, W. J. Randel, J. R. Holton, M. J. Alexander, I. Hirota, T. Horinouchi, D. B. A. Jones, J. S. Kinnerson, C. Marquardt, K. Sato, M. Takahashi: *The quasi-biennial oscillation*; Reviews of Geophysics; Band 39(2): S. 179–229; doi:10.1029/1999RG000073; 2001.
- Bates, D. R., M. Nicolet: *The photochemistry of atmospheric water vapor*; Journal of Geophysical Research; Band 55(3): S. 301–327; 1950.
- Brasseur, G., M. H. Hitchman, P. C. Simon, A. De Rudder: *Ozone reduction in the 1980's: A model simulation of anthropogenic and solar perturbations*; Geophysical Research Letters; Band 15(12): S. 1361–1364; doi:10.1029/GL015i012p01361; 1988.
- Calvo, N., L. Polvani, S. Solomon: *On the surface impact of Arctic stratospheric ozone extremes*; Environmental Research Letters; Band 10(9): S. 094003; 2015.
- Cariolle, D., M. Déqué: *Southern hemisphere medium-scale waves and total ozone disturbances in a spectral general circulation model*; Journal of Geophysical Research: Atmospheres; Band 91(D10): S. 10825–10846; doi:10.1029/JD091iD10p10825; 1986.
- Cariolle, D., H. Teyssedre: *A revised linear ozone photochemistry parameterization for use in transport and general circulation models: multi-annual simulations*; Atmospheric Chemistry and Physics; Band 7(9): S. 2183–2196; 2007.
- Chapman, S.: *A theory of upper-atmospheric ozone*; Edward Stanford; 1930.
- Chipperfield, M. P.: *New version of the TOMCAT/SLIMCAT off-line chemical transport model: Intercomparison of stratospheric tracer experiments*; Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society; Band 132(617): S. 1179–1203; doi:10.1256/qj.05.51; 2006.
- Chipperfield, M. P., J. A. Pyle: *Two-dimensional modelling of the Antarctic lower stratosphere*; Geophysical Research Letters; Band 15(8): S. 875–878; doi:10.1029/GL015i008p00875; 1988.

- Crutzen, P. J.: *The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content*; Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society; Band 96(408): S. 320–325; doi: 10.1002/qj.49709640815; 1970.
- Davis, T. A.: *Algorithm 915, SuiteSparseQR: Multifrontal Multithreaded Rank-revealing Sparse QR Factorization*; ACM Trans. Math. Softw.; Band 38(1): S. 8:1–8:22; doi:10.1145/2049662.2049670; 2011.
- de Jager, D., M. Manning, L. Kuipers: *IPCC/TEAP Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System: Issues Relating to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons*; IPCC Secetariat, Geneva, Switzerland; 2005.
- Dee, D., S. Uppala, A. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M. Balsameda, G. Balsamo, P. Bauer, others: *The ERA-Interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system*; Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society; Band 137(656): S. 553–597; 2011.
- Dobson, G. M. B.: *Forty Years' Research on Atmospheric Ozone at Oxford: a History*; Applied Optics; Band 7(3): S. 387–405; doi:10.1364/AO.7.000387; 1968.
- Fabry, C., H. Buisson: *L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire*; J. Phys. Theor. Appl.; Band 3(1): S. 196–206; 1913.
- Fahey, D. W., S. R. Kawa, E. L. Woodbridge, P. Tin, J. C. Wilson, H. H. Jonsson, J. E. Dye, D. Baumgardner, S. Borrmann, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J. R. Podolske, R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, M. K. W. Ko, D. E. Anderson, M. R. Schoeber, K. R. Chan: *In situ measurements constraining the role of sulphate aerosols in mid-latitude ozone depletion*; Nature; Band 363(6429): S. 509–514; doi:10.1038/363509a0; 1993.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, J. D. Shanklin: *Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction*; Nature; Band 315(6016): S. 207–210; doi: 10.1038/315207a0; 1985.
- FU-Berlin: *Freie Universität Berlin: Quasi-Biennial-Oscillation (QBO) Data Serie*; <http://www.geo.fu-berlin.de/en/met/ag/strat/produkte/qbo/>; 2016.
- Gerber, E. P., A. Butler, N. Calvo, A. Charlton-Perez, M. Giorgetta, E. Manzini, J. Perlwitz, L. M. Polvani, F. Sassi, A. A. Scaife, T. A. Shaw, S.-W. Son, S. Watanabe: *Assessing and Understanding the Impact of Stratospheric Dynamics and Variability on the Earth System*; Bulletin of the American Meteorological Society; Band 93(6): S. 845–859; doi:10.1175/BAMS-D-11-00145.1; 2012.

- Gillett, N. P., D. W. Thompson: *Simulation of recent Southern Hemisphere climate change*; Science; Band 302(5643): S. 273–275; 2003.
- Golub, G. H., C. F. Van Loan: *Matrix computations*; Johns Hopkins studies in the mathematical sciences; Johns Hopkins University Press, Baltimore; 3rd ed Auflage; 1996.
- Groß, J.-U., G. Günther, P. Konopka, R. Müller, D. McKenna, F. Stroh, B. Vogel, A. Engel, M. Müller, K. Hoppel, others: *Simulation of ozone depletion in spring 2000 with the Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS)*; Journal of Geophysical Research: Atmospheres; Band 107(D20); 2002.
- Groß, J.-U., J. M. Russell III: *Technical note: A stratospheric climatology for O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl and HF derived from HALOE measurements*; Atmospheric chemistry and physics; Band 5(10): S. 2797–2807; 2005.
- Hofmann, D. J., S. J. Oltmans, J. M. Harris, B. J. Johnson, J. A. Lathrop: *Ten years of ozonesonde measurements at the south pole: Implications for recovery of springtime Antarctic ozone*; Journal of Geophysical Research: Atmospheres; Band 102(D7): S. 8931–8943; doi:10.1029/96JD03749; 1997.
- Junge, C. E., C. W. Chagnon, J. E. Manson: *STRATOSPHERIC AEROSOLS*; Journal of Meteorology; Band 18(1): S. 81–108; doi:10.1175/1520-0469(1961)018<0081:SA>2.0.CO;2; 1961.
- Krämer, M., R. Müller, H. Bovensmann, J. Burrows, J. Brinkmann, E. P. Röth, J.-U. Groß, R. Müller, T. Woyke, R. Ruhnke, G. Günther, J. Hendricks, E. Lippert, K. S. Carslaw, T. Peter, A. Zieger, C. Brühl, B. Steil, R. Lehmann, D. S. McKenna: *Inter-comparison of Stratospheric Chemistry Models under Polar Vortex Conditions*; Journal of Atmospheric Chemistry; Band 45(1): S. 51–77; doi:10.1023/A:1024056026432; 2003.
- Lait, L. R.: *An alternative form for potential vorticity*; Journal of the atmospheric sciences; Band 51(12): S. 1754–1759; 1994.
- Li, F., R. S. Stolarski, P. A. Newman: *Stratospheric ozone in the post-CFC era*; Atmospheric Chemistry and Physics; Band 9(6): S. 2207–2213; doi:10.5194/acp-9-2207-2009; 2009.
- Lowe, R. M., A. S. Tomlin: *The application of repro-modelling to a tropospheric chemical model*; Environmental Modelling & Software; Band 15(6–7): S. 611–618; doi:10.1016/S1364-8152(00)00056-6; 2000.
- Manney, G. L., M. L. Santee, M. Rex, N. J. Livesey, M. C. Pitts, P. Veefkind, E. R. Nash, I. Wohltmann, R. Lehmann, L. Froidevaux, L. R. Poole, M. R. Schoeberl, D. P. Haffner, J. Davies, V. Dorokhov, H. Gernandt, B. Johnson, R. Kivi, E. Kyrö, N. Larsen, P. F.

- Levelt, A. Makshtas, C. T. McElroy, H. Nakajima, M. C. Parrondo, D. W. Tarasick, P. von der Gathen, K. A. Walker, N. S. Zinoviev: *Unprecedented Arctic ozone loss in 2011*; Nature; Band 478(7370): S. 469–475; doi:10.1038/nature10556; 2011.
- McKenna, D. S., P. Konopka, J.-U. Grooß, G. Günther, R. Müller, R. Spang, D. Offermann, Y. Orsolini: *A new Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere (CLaMS) 1. Formulation of advection and mixing*; Journal of Geophysical Research: Atmospheres; Band 107(D16): S. ACH 15–1; doi:10.1029/2000JD000114; 2002.
- McLinden, C. A., S. C. Olsen, B. Hannegan, O. Wild, M. J. Prather, J. Sundet: *Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux*; Journal of Geophysical Research: Atmospheres; Band 105(D11): S. 14653–14665; doi:10.1029/2000JD900124; 2000.
- Molina, M. J., F. S. Rowland: *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*; Nature; Band 249(5460): S. 810–812; doi:10.1038/249810a0; 1974.
- Müller, R., Hg.: *Stratospheric Ozone Depletion and Climate Change*; The Royal Society of Chemistry; 2012.
- Rex, M., N. R. P. Harris, P. von der Gathen, R. Lehmann, G. O. Braathen, E. Reimer, A. Beck, M. P. Chipperfield, R. Alfier, M. Allaart, F. O'Connor, H. Dier, V. Dorokhov, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, Z. Litynska, I. S. Mikkelsen, M. G. Molyneux, H. Nakane, J. Notholt, M. Rummukainen, P. Viatte, J. Wenger: *Prolonged stratospheric ozone loss in the 1995–96 Arctic winter*; Nature; Band 389(6653): S. 835–838; doi:10.1038/39849; 1997.
- Rex, M., S. Kremser, P. Huck, G. Bodeker, I. Wohltmann, M. L. Santee, P. Bernath: *Technical Note: SWIFT: a fast semi-empirical model for polar stratospheric ozone loss*; Atmospheric Chemistry and Physics; Band 14(13): S. 6545–6555; doi:10.5194/acp-14-6545-2014; 2014.
- Solomon, S.: *Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history*; Reviews of Geophysics; Band 37(3): S. 275–316; doi:10.1029/1999RG900008; 1999.
- Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles: *On the depletion of Antarctic ozone*; Nature; Band 321(6072): S. 755–758; 1986.
- Spivakovsky, C. M., S. C. Wofsy, M. J. Prather: *A numerical method for parameterization of atmospheric chemistry: Computation of tropospheric OH*; Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012); Band 95(D11): S. 18433–18439; 1990.

- Stenke, A., M. Dameris, V. Grewe, H. Garny: *Implications of Lagrangian transport for simulations with a coupled chemistry-climate model*; Atmos. Chem. Phys.; Band 9(15): S. 5489–5504; doi:10.5194/acp-9-5489-2009; 2009.
- Stolarski, R. S., R. J. Cicerone: *Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone*; Canadian Journal of Chemistry; Band 52(8): S. 1610–1615; doi:10.1139/v74-233; 1974.
- Thompson, D. W. J., S. Solomon: *Interpretation of Recent Southern Hemisphere Climate Change*; Science; Band 296(5569): S. 895–899; doi:10.1126/science.1069270; 2002.
- Turányi, T.: *Parameterization of reaction mechanisms using orthonormal polynomials*; Computers & Chemistry; Band 18(1): S. 45–54; doi:10.1016/0097-8485(94)80022-7; 1994.
- van der Leun, J. C., X. Tang, M. Tevini: *Environmental effects of ozone depletion: 1998 Assessment*; Monograph; 1998.
- von der Gathen, P., M. Rex, N. R. P. Harris, D. Lucic, B. M. Knudsen, G. O. Braathen, H. De Backer, R. Fabian, H. Fast, M. Gil, E. Kyrö, I. S. Mikkelsen, M. Rummukainen, J. Stähelin, C. Varotsos: *Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991-92*; Nature; Band 375(6527): S. 131–134; doi:10.1038/375131a0; 1995.
- Weatherhead, E. C., S. B. Andersen: *The search for signs of recovery of the ozone layer*; Nature; Band 441(7089): S. 39–45; doi:10.1038/nature04746; 2006.
- WMO: *Scientific assessment of Ozone depletion: 1994*; Nummer 37 in WMO Global Ozone Research and Monitoring Project report; World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland; 1995.
- WMO: *Scientific assessment of Ozone depletion: 1998*; Nummer 44 in WMO Global Ozone Research and Monitoring Project report; World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland; 1998.
- WMO: *Scientific assessment of Ozone depletion: 2002*; Nummer 47 in Global Ozone Research and Monitoring Project report; World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland; 2003.
- WMO: *Scientific assessment of Ozone depletion: 2006*; Nummer 50 in Global Ozone Research and Monitoring Project report; World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland; 2007.
- WMO: *Scientific assessment of Ozone depletion: 2010*; Nummer 52 in Global Ozone Research and Monitoring Project report; World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland; 2011.

- WMO: *Scientific assessment of Ozone depletion: 2014*; Nummer 55 in Global Ozone Research and Monitoring Project report; World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland; 2014.
- Wofsy, S. C., M. B. McElroy, Y. L. Yung: *The chemistry of atmospheric bromine*; Geophysical Research Letters; Band 2(6): S. 215–218; doi:10.1029/GL002i006p00215; 1975.
- Wohlmann, I., R. Lehmann, M. Rex: *The Lagrangian chemistry and transport model ATLAS: simulation and validation of stratospheric chemistry and ozone loss in the winter 1999/2000*; Geosci. Model Dev.; Band 3(2): S. 585–601; doi:10.5194/gmd-3-585-2010; 2010.
- Wohlmann, I., R. Lehmann, M. Rex: *Technical note: Update of the SWIFT model for polar stratospheric ozone loss*; Geoscientific Model Development; Status: in Vorbereitung; 2016.
- Wohlmann, I., M. Rex: *The Lagrangian chemistry and transport model ATLAS: Validation of advective transport and mixing*; Geoscientific Model Development; Band 2(2): S. 153; 2009.



## *Danksagung*

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst beim Alfred-Wegener-Institut für eine 3-jährige Anstellung bedanken, in deren Rahmen ich meine Promotionsarbeit durchführen konnte. Die Forschungsstelle Potsdam war dabei ein von mir hoch geschätzter Arbeitsplatz, mit gutem Arbeitsklima und tollen Kolleg\*innen. Ebenso richtet sich mein Dank an das meteorologische Institut und an den Fachbereich Geowissenschaften an der Freien Universität Berlin, die meinem Promotionsvorhaben zustimmten und die Disputation durchführen.

Für die Ermöglichung und Betreuung meiner Promotion am Alfred-Wegener-Institut in Potsdam danke ich meinem Betreuer PD Dr. Markus Rex. Für die Betreuung von universitärer Seite bedanke ich mich bei Prof. Dr. Ulrike Langematz an der FU-Berlin.

Die fortwährende Unterstützung durch die Arbeitsgruppe Ozon in Potsdam war mir stets eine große Hilfe. Diskussionen, Anregungen und Kritik haben die Entwicklung des SWIFT-Modells verbessert und manchmal zurück in die richtige Richtung gelenkt. Herzlichen Dank dafür an meine Arbeitsgruppenkolleg\*innen Ingo Wohltmann, Ralph Lehmann, Katrin Müller und Peter von der Gathen. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kolleg\*innen der Sektion Atmosphärische Zirkulation bedanken, die meinen Arbeitsalltag der letzten Jahre bereichert haben. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle auch meine Kollegin Heidrun Matthes hervor heben, die sich oft Zeit nahm um wissenschaftliche Probleme zu diskutieren und technische Expertise zu teilen. Danke auch an die EDV-Gruppe der Forschungsstelle Potsdam für die Verfügbarkeit von Rechenkapazitäten und unkomplizierter Hilfe bei technischen Problemen.

Ohne den Rückhalt den ich durch mein soziales Umfeld hier in Potsdam und von weiter weg erhalten habe, wäre mir diese Arbeit und der Alltag sicherlich schwer gefallen. Für viel Unterstützung in schwierigen Phasen und die Schaffung von Perspektiven gilt mein herzlichster Dank meinen Freund\*innen und meiner Familie.



# Erklärung

Ich, Daniel KREYLING, versichere, dass ich diese Dissertation ('Das extrapolare SWIFT-Modell: Schnelle stratosphärische Ozonchemie für globale Klimamodelle') selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde an keiner anderen Hochschule einreicht.

Unterschrift:

---

Datum:

---

