

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Christoph Weisser
aus Dachau
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 2003

Polare Stratosphärenwolken

In-situ Untersuchungen mit einem Aerosolmassenspektrometer

Gutachter: Prof. Dr. Konrad Mauersberger
Prof. Dr. Ulrich Platt

Polare Stratosphärenwolken In-situ Untersuchungen mit einem Aerosolmassenspektrometer

Flüssige und feste Partikel in polaren Stratosphärenwolken spielen eine zentrale Rolle bei der Zerstörung der Ozonschicht. Heterogene Reaktionen auf diesen Partikeln wandeln Halogene aus vornehmlich anthropogenem Ursprung von relativ inerten Reservoirverbindungen in eine aktive Form um, die Ozon effizient zerstört. Das Wissen über diese Partikel hat sich während der letzten Jahre deutlich verbessert, es existieren aber immer noch Defizite, speziell bezüglich der Nukleation fester Salpetersäurehydratpartikel. Im frühen Dezember 2001 wurden ballongetragene in-situ Messungen der Aerosolzusammensetzung, -größe, -anzahl, -phase und ihrer Rückstreuung in einer arktischen Stratosphärenwolke durchgeführt, die sich in einer Leewellensituation entwickelt hatte. Die Partikelzusammensetzung wurde mit einem verbesserten Aerosolmassenspektrometer gemessen. Das Prinzip des Aerosolmassenspektrometers beruht auf der Trennung von Aerosolen und der umgebenden Gasphase durch die Kombination einer aerodynamischen Linse und eines differentiell gepumpten Vakuumsystems. Die Zusammensetzung der Partikel wird dann mit einem magnetischen Massenspektrometer bestimmt. Die weitere Instrumentierung bestand aus vier optischen Teilchenzählern, einer Laser- und einer Weißlicht-Backscattersonde. Die Atmosphäre wurde durch akkurate Druck-, Temperatur- und Wasserdampfmesung charakterisiert. Die Messungen stellen umfassende Beobachtungen aller Phasen dar, in denen polare Stratosphärenwolken existieren; dies sind flüssige ternäre Lösungströpfchen, Salpetersäuretrihydrat- und Eispartikel. Hierbei kontrolliert die atmosphärische Temperatur entscheidend, welcher Partikeltyp sich bildet. An der Wolkenoberkante wurde eine dünne Schicht fester Partikel mit einer engen Größenverteilung um $2.0 \mu\text{m}$ bei Konzentrationen von 0.001 cm^{-3} beobachtet, die salpetersäurereich zu sein scheinen. Diese Partikel könnten Auswirkungen auf die Bildung von Teilchen haben, die groß genug werden, um reaktive Stickstoffverbindungen aus der polaren Stratosphäre zu entfernen.

Polar Stratospheric Clouds In-situ measurements with an aerosol mass spectrometer

Liquid and solid particles in polar stratospheric clouds are of central importance for the depletion of stratospheric ozone. Surface-catalyzed reactions on these particles convert halogenes, which are of anthropogenic origin, from relatively inert reservoir species into forms that efficiently destroy ozone. The knowledge about this particles has improved considerably during the last years, but still lacks in many respects, in particular concerning the nucleation of solid nitric acid hydrate particles. In early December 2001 balloon-borne in-situ measurements of aerosol composition, size, number, phase, and backscatter were completed in an Arctic stratospheric cloud developed in a mountain-wave event. Particle composition was measured with an improved aerosol mass spectrometer. The principle of the aerosol mass spectrometer is based on the separation of aerosols from ambient air by the combination of an aerodynamic lens and a differentially pumped vacuum system. The composition of the particles is then analyzed with a magnetic mass spectrometer. Other instruments included four optical particle counters, a laser- and white light backscattersonde. The atmospheric environment was characterized with accurate pressure, temperature, and water vapor measurement. These measurements represent comprehensive in-situ observations of all phases of polar stratospheric cloud particles that are liquid ternary solution droplets, nitric acid trihydrate, and ice particles. Atmospheric temperatures tightly control the type of particles that form. At cloud top, there was a thin layer of solid particles narrowly distributed around a radius of $2.0 \mu\text{m}$ at concentrations of 0.001 cm^{-3} , some of which seem to be rich in nitric acid. These particles may have implications for producing particles large enough to remove reactive nitrogen from the polar stratosphere.

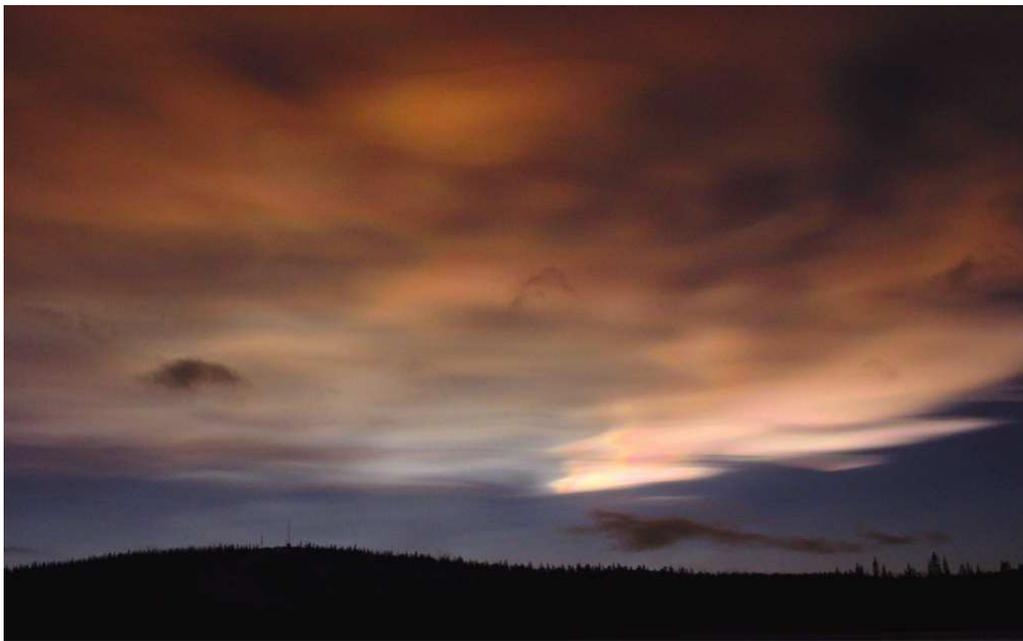
Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Das Ozonloch und die polare Meteorologie	7
1.1 Die Ozonschicht	7
1.2 PSCs und Ozonabbau	9
1.3 Meteorologie des polaren Winters	14
1.3.1 Kritische Temperaturen für PSCs	14
1.3.2 Der polare Vortex	15
1.3.3 Potentielle Temperatur	18
1.4 Orographisch induzierte Schwerewellen	19
2 Eine kurze Geschichte der PSCs	21
2.1 Frühe PSC-Beobachtungen und Erkenntnisse	22
2.2 Flüssige PSCs	24
2.2.1 Beobachtungen, Laborstudien und Modelle	24
2.2.2 Wachstum/Verdampfen von ternären Tröpfchen	27
2.3 Bildung fester PSCs – Phasenübergänge	28
2.4 Eis	30
2.4.1 Nukleation von Eis	30
2.4.2 Stratosphärische Beobachtungen von Eis-Partikeln	32
2.5 Salpetersäuretrihydrat	32
2.5.1 Homogene Nukleation von NAT	33
2.5.2 Heterogene Nukleation von NAT auf Eis	35
2.5.3 Gefrieren in mesoskaligen Temperaturfluktuationen	36
2.5.4 Heterogene Nukleation von NAT auf SAT	37
2.5.5 Stratosphärische Beobachtungen von NAT-Partikeln	38
2.6 PSC-Bildung in einer Leewelle	40

2.7	Denitrifizierung der Stratosphäre	43
3	Instrumentierung der Ballongondel	45
3.1	Das Aerosolmassenspektrometer	46
3.1.1	Trennung der Aerosole von der umgebenden Gasphase	47
3.1.2	Aerosolanalyse	52
3.1.3	Meßmodus	53
3.2	Optische Teilchenzähler	56
3.3	Backscattersonden	57
3.4	Wasserdampf- und Temperaturmessung	58
4	Kalibration und Aufbereitung der Daten	59
4.1	Methode der Kalibration	59
4.1.1	Bestimmung der Empfindlichkeiten	59
4.1.2	Zersetzung von HNO_3	61
4.2	Aufbereitung der Daten	64
4.2.1	Berechnung von $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnissen	64
4.2.2	Memoryeffekt von HNO_3	66
4.2.3	Korrekturen und Fehleranalyse	70
4.3	Berechnung absoluter Stoffmengen	71
4.3.1	Stoffmengengehalt in PSC-Partikeln	71
4.3.2	Partikelgröße	72
5	PSC-Untersuchungen	75
5.1	Messungen am 9. Dezember 2001	75
5.1.1	Meteorologische Bedingungen	75
5.1.2	Datenüberblick	78
5.2	Interpretation der PSC-Meßdaten	83
5.2.1	STS-Tröpfchen	84
5.2.2	Eisteilchen	86
5.2.3	NAT-Partikel	88
5.2.4	Große PSC-Partikel an der Oberkante der PSC	89
5.3	Größenverteilung der PSC-Partikel	94
5.4	Mikrophysikalische Simulation der PSC-Bildung	97
5.5	PSC-Untersuchungen vom 25. Januar 2000	99
6	Zusammenfassung	103

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
A Kalibrationsergebnisse	107
B Daten – 9. Dezember 2001	109
C Daten – Große Partikel	115
D Daten – 25. Januar 2000	123
E Abkürzungsverzeichnis	129
Literaturverzeichnis	130

Einleitung



„The light was especially good today; the sun was directly reflected by a single twisted iridescent cloud in the North, a brilliant and most beautiful object.“

Robert Falcon Scott, Tagebucheintrag am 1. August 1911 [Scott, 1996].

Lange Zeit hielt man polare stratosphärische Wolken (polar stratospheric clouds, PSCs) für schön anzusehende meteorologische Kuriositäten. Nach der Entdeckung des Ozonlochs durch Farman et al. [1985] gerieten sie jedoch in Verruf, als bekannt wurde, daß PSCs bei chemischen Ozonabbauprozessen eine fundamentale Rolle spielen. Sie lauern in der Tiefe der polaren Nacht – wie Tolbert and Toon [2001] es bildhaft formulieren – und ermöglichen heterogene chemische Reaktionen, die stabile Halogenreservoirverbindungen in ozonzerstörende Radikale umwandeln. Das

Verständnis des polaren stratosphärischen Ozonabbaus hängt entscheidend von unserem Wissen über die Eigenschaften polarer stratosphärischer Wolken ab. Benötigte Informationen sind u.a. ihre geographischen und vertikalen Ausmaße, die chemische Zusammensetzung und Phase der PSC-Partikel, ihre Oberfläche und Volumendichte, die Dauer einzelner PSC-Ereignisse und ihre Fähigkeit, die Stratosphäre durch Sedimentation chemisch zu verändern (Denitrifizierung). Doch auch nach mehr als zwei Jahrzehnten intensiver Forschungstätigkeit sind die Möglichkeiten, diese Eigenschaften aus gegebenen meteorologischen und chemischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Winde, Konzentration von Spurengasen etc.) vorherzusagen, immer noch begrenzt. Eine Verbesserung der Vorhersagefähigkeit zukünftiger Ozonzerstörung ist jedoch auf ein umfassendes Verständnis der verfügbaren Datensätze angewiesen. Bis vor kurzem war beispielsweise eine quantitative in-situ Analyse der PSC-Zusammensetzung nicht möglich – eine Tatsache, die den Grad der experimentellen Erfordernisse widerspiegelt. Ein weiterer Punkt anhaltender kontroverser Diskussionen sind die möglichen Prozesse, die zur Bildung fester Partikel führen.

Am Max-Planck-Institut für Kernphysik wurde zur Untersuchung der Zusammensetzung von stratosphärischen Wolkenteilchen ein Aerosolmassenspektrometer entwickelt, welches in den letzten Jahren auf einer Ballongondel insgesamt vier erfolgreiche Meßflüge in die polare Stratosphäre absolvierte. Neben der Aerosolzusammensetzung wurden auch die Größenverteilung und Konzentration der PSC-Partikel sowie ihre optischen Eigenschaften gemessen, die zu einer umfassenden PSC-Analyse benötigt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Vorbereitung, der Durchführung und den Ergebnissen des Ballonflugs vom 9. Dezember 2001. In Kapitel 1 ist eine kurze Einführung in die Ozonchemie, in die polare Meteorologie und den Zusammenhang zwischen PSCs und Ozonloch gegeben. Kapitel 2 gibt einen ausführlichen Überblick über den Stand der PSC-Forschung; darin werden die unterschiedlichen PSC-Typen und die Mechanismen, die zu ihrer Bildung führen, diskutiert. Der Aufbau des Aerosolmassenspektrometers und weiterer Instrumente, die auf der Gondel installiert sind, werden in Kapitel 3 vorgestellt. Die Methode der Kalibration des Massenspektrometers und die Datenaufbereitung sind in Kapitel 4 beschrieben. In Kapitel 5 werden schließlich die meteorologischen Bedingungen am 9. Dezember 2001 dargestellt und die Ergebnisse des durchgeführten Ballonflugs präsentiert und diskutiert. Die daraus gezogenen Schlußfolgerungen sind schließlich in Kapitel 6 zusammengefaßt.

Kapitel 1

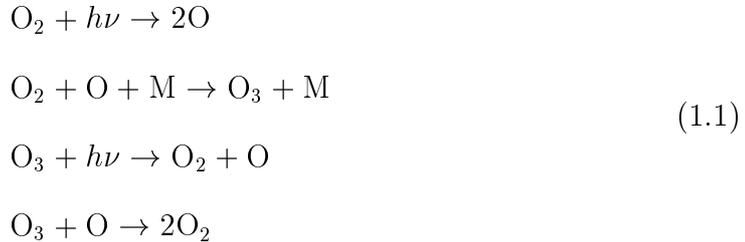
Das Ozonloch und die polare Meteorologie

Etwa 90% des atmosphärischen Ozons sind in der Stratosphäre enthalten. Obwohl Ozon nur als Spurengas vorliegt, schützt das stratosphärische Ozon die Biosphäre vor der energiereichen ultravioletten Strahlung der Sonne. Aufgrund anthropogener Einflüsse kommt es zu einem Abbau dieser Ozonschicht, der zu einem globalen auftritt, und zum anderen zu einem zyklischen, besonders ausgeprägten Rückgang der Ozonkonzentration über den Polen führt. Nachfolgend werden kurz die Zusammenhänge dargestellt, die zur Bildung dieses als Ozonloch bezeichneten Phänomens führen. Ein Überblick über die Geschichte und Konzepte des stratosphärischen Ozonabbaus und eine zusammenfassende Darstellung der heterogenen Chemie polarer Stratosphärenwolken sind beispielsweise in Artikeln von Solomon [1999] und Peter [1997] gegeben.

1.1 Die Ozonschicht

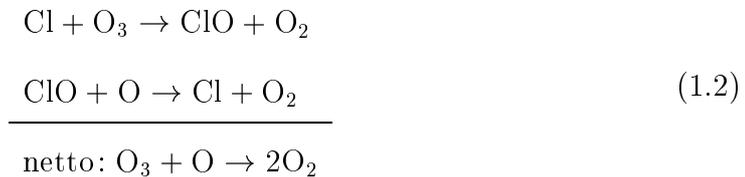
Ozon (O_3) bildet sich in der Stratosphäre durch die Photolyse von molekularem Sauerstoff (O_2) bei solarer Einstrahlung ($h\nu$) mit einer Wellenlänge $\lambda < 240$ nm und in einer nachfolgenden Reaktion des atomaren (O) mit molekularem Sauerstoff unter Beteiligung eines dritten Moleküls M . Dieser sogenannte Stoßparameter M dient dazu, die überschüssige Energie eines Stoßkomplexes O_3^* aufzunehmen. Die gebildeten O_3 -Moleküle selbst absorbieren Strahlung im ultravioletten Wellenlängenbereich < 315 nm (Hartley-Bande), im Sichtbaren von 400–800 nm (Chappuis-Bande) und zu längere Wellenlängen (Wulf-Bande), wobei sie zurück in O_2 und O aufgespalten

werden. Außerdem kann O_3 mit atomarem Sauerstoff zu zwei O_2 -Molekülen reagieren. Diese Reaktionen werden als Chapman-Zyklus bezeichnet [Chapman, 1930]:



Die ersten beiden Reaktionen in (1.1) verlieren mit zunehmender Höhe an Bedeutung, da die Sauerstoffkonzentration abnimmt, sodaß sich weniger Ozon bilden kann, während die dritte Reaktion aufgrund der zunehmenden Strahlungsintensität mehr Einfluß gewinnt. Daher stellt sich in der ungestörten Atmosphäre im photochemischen Gleichgewicht eine von der Höhe abhängige Ozonverteilung ein, die ihr Maximum in einem Höhenbereich von etwa 20–30 km hat. Obwohl Ozon in der Stratosphäre mit maximal 10 ppmv nur als Spurengas vorliegt, ermöglicht erst die Absorption der energiereichen ultravioletten Strahlung Leben auf der Erde, speziell die Absorption im bezüglich der photobiologischen Strahlungswirkungen besonders sensiblen UV-B-Bereich (280–315 nm). Die Ozonschicht erfüllt damit eine extrem wichtige Schutzfunktion für die Biosphäre. Gleichzeitig verursacht die bei der Absorption der solaren Strahlung freigesetzte Wärme die Bildung des Temperaturprofils der Stratosphäre.

Wie Messungen zeigen, wird der stratosphärische Ozongehalt jedoch deutlich überschätzt, solange man ausschließlich den Chapman-Zyklus (1.1) berücksichtigt. Ozonmoleküle werden zusätzlich in katalytischen Gasphasen-Kreisprozessen effektiv zerstört, z.B. [Stolarski and Cicerone, 1974]

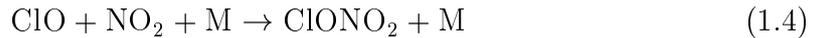


Als Katalysatoren dienen neben Chlor (Cl) auch Brom (Br), vor allem aber Radikale wie OH und NO [Solomon, 1999]. Von besonderer Bedeutung war die Identifizierung von anthropogenen Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Hauptquelle für Chlor in der Stratosphäre [Molina and Rowland, 1974]. Das Chlor wird bei den Reaktionen (1.2)

nicht verbraucht und kann daher den katalytischen Kreisprozeß wiederholt durchlaufen, bis er entweder durch die Reaktion der Chlornradikale mit Methan (CH_4) unterbrochen wird,



oder bis Cl über die Reaktion von ClO mit Stickstoffdioxid (NO_2) passiviert wird,



Bei den gegenwärtigen stratosphärischen Bedingungen läuft der Zyklus (1.2) im Durchschnitt 10^5 mal ab, d.h. ein Chloratom kann im Schnitt 100000 Ozonmoleküle zerstören, bevor es in den stabilen Reservoirgasen Chlorwasserstoff (HCl) oder Chlornitrat (ClONO_2) gespeichert wird [Seinfeld and Pandis, 1998].

Die obigen chemischen Gasphasenreaktionen sagen eine allmähliche globale Abnahme der Ozonkonzentration in der Stratosphäre voraus. Es war daher eine große Überraschung, als Farman et al. [1985] zeigten, daß das Ozonniveau im Oktober über Halley Bay, Antarktis, von 1957 bis 1984 um 30% abgenommen hatte, und daß diese starken Ozonverluste auf den antarktischen Frühling begrenzt waren. Kurz darauf wurde durch Satellitenmessungen bestätigt, daß seit den 70er Jahren in jedem Frühjahr signifikante, großflächige Ozonverluste in der Antarktis auftreten [World Meteorological Organization (WMO), 1994]. Abbildung 1.1 zeigt die Abnahme der Gesamtozonsäule über Halley Bay im Monatsmittel für Oktober.

1.2 PSCs und Ozonabbau

Von großer Bedeutung war, wie bereits erwähnt, die Erkenntnis, daß anthropogene Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) die Hauptquelle des ozonzerstörenden Chlors in der Stratosphäre darstellen [Molina and Rowland, 1974]. FCKWs sind chemisch inerte Moleküle. Aufgrund dieser Eigenschaft wurden sie seit den 50er Jahren beispielsweise als Kühlmittel oder Treibgas verwendet. Diese Eigenschaft hat aber auch zur Folge daß sie durch keinen der troposphärischen Reinigungsprozesse erfaßt werden, d.h. sie werden weder photolysiert, noch reagieren sie mit dem Hydroxyl-Radikal OH (gemeinhin auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet), noch lösen sie sich in Wasser, sodaß sie durch den Niederschlag ausgewaschen werden könnten. Aufgrund ihrer enorm langen atmosphärischen Lebensdauer von 50 bis 100 Jahren können sie durch Transportprozesse im Lauf von Jahren in die Stratosphäre getragen werden. Erst dort ist ausreichend energiereiche UV-Strahlung

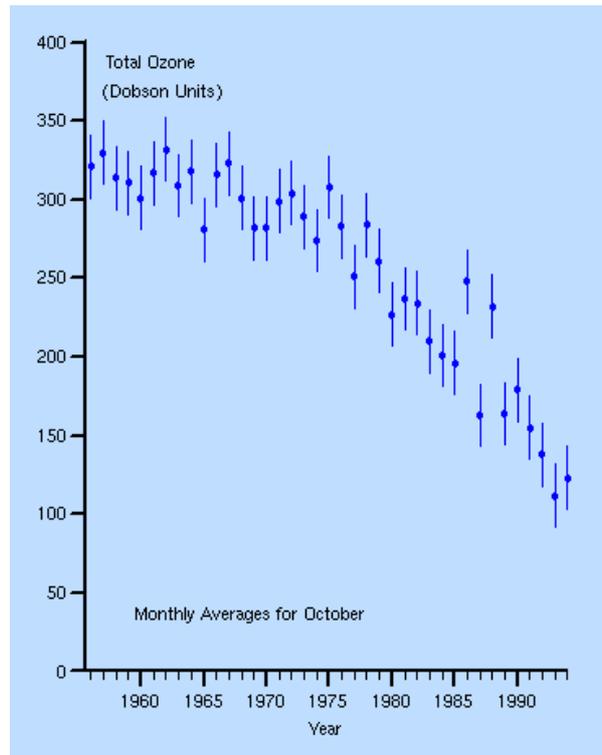
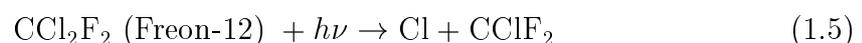


Abbildung 1.1: Gesamtozonäule im Monatsmittel für Oktober, gemessen über der Halley Bay Station, Antarktis. Seit 1994 wurden Gesamtozonwerte gemessen, die weniger als die Hälfte der Werte in den 70er Jahren betragen. (Quelle: <http://www.atm.ch.cam.ac.uk>, Nov. 2002)

vorhanden um die FCKWs unter Freisetzung von atomaren Chlorradikalen zu photolysieren, beispielsweise:



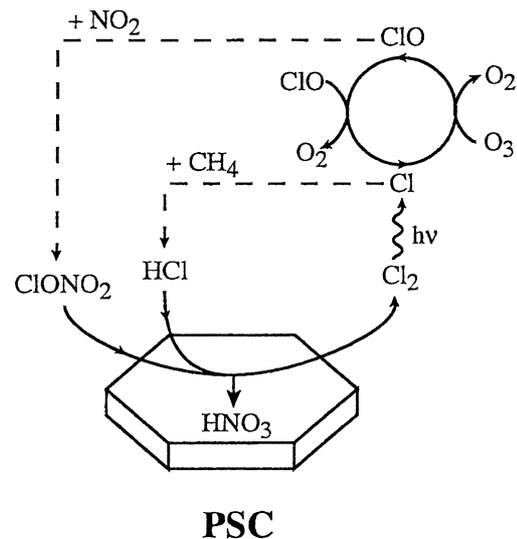
In der Tat stieg die stratosphärische Chlorkonzentration von natürlichen 0.6 ppbv auf aktuell 3.2 ppbv [Brasseur et al., 1997]. Zunächst jedoch war der beobachtete drastische Ozonverlust über der Antarktis weder zeitlich, räumlich, noch quantitativ erklärbar. Modelle, die nur auf Gasphasenchemie beruhten, hatten den stärksten Ozonabbau in Höhen oberhalb von 35 km vorhergesagt, allerdings nicht auf die Polarregion begrenzt und nicht in 15 bis 25 km Höhe, wie beobachtet [Solomon, 1999].

Charakteristisch für den antarktischen Winter ist das Auftreten von polaren Stratosphärenwolken in einem Höhenbereich von 15 bis 25 km, in dem auch das Ma-

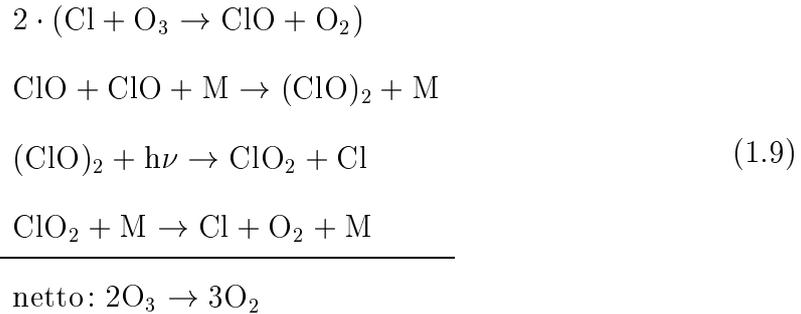
ximum des vertikalen Ozonprofils liegt. PSCs bilden sich, wenn die Atmosphäre im polaren Winter genügend kalt wird, sodaß Wasser und Salpetersäure auf bestehende Sulfataerosole kondensieren. Die sich auf diese Weise bildenden ternären flüssigen Lösungströpfchen können bei weiter abnehmender Temperatur zu Eis- oder Salpetersäurehydratpartikeln gefrieren, wie in Kapitel 2 ausführlich beschrieben wird. Die Antarktis ist meteorologisch durch einen starken zirkumpolaren Wirbel isoliert, der als eine Barriere gegen das Einströmen von wärmerer Luft aus niedrigeren Breiten wirkt. Tiefe Temperaturen (< 195 K) innerhalb dieses Vortex ermöglichen es, daß sich PSCs regelmäßig über eine weit ausgedehnte Fläche bilden. Solomon et al. [1986] erkannten die enorme Wichtigkeit von schnellen heterogenen Reaktionen auf Oberflächen und in Partikeln. Sie vermuteten, daß PSC-Partikel heterogene Reaktionen ermöglichen, die in der Gasphase sonst nicht stattfinden würden. Ohne heterogene Chemie verwandeln die Reaktionen (1.4) und (1.3) das meiste Chlor in die inerten Reservormoleküle HCl und ClONO₂. Doch in Anwesenheit von Oberflächen, wie sie in PSCs vorhanden sind, wandeln die folgenden heterogene Reaktionen ClONO₂ und HCl in Cl₂ und HOCl um [Solomon et al., 1986; Tolbert et al., 1987], schematisch dargestellt in Abbildung 1.2:



Abbildung 1.2: Schematisches Diagramm der Reaktionen, die zur Ozonzerstörung in der polaren Stratosphäre führen. [Zondlo et al., 2000].



Beim Sonnenaufgang im polaren Frühjahr wird molekulares Chlor rasch in atomare Chlorradikale photolysiert. Allerdings ist es nicht der in (1.2) skizzierte katalytische Kreisprozeß, der Ozon in dieser Region der Stratosphäre effizient zerstört, da die Konzentration von atomarem Sauerstoff in den Höhen der PSCs sehr gering ist. Stattdessen wird Ozon durch Chlorradikale in folgendem katalytischen Prozeß zerstört [Molina et al., 1987]:



Die Prozesse (1.9) laufen unvermindert ab, bis sie durch Reaktionen (1.3) und (1.4) gestoppt werden, wobei sich wieder ClONO_2 oder HCl bildet. Solange jedoch PSCs existieren, verwandeln die heterogenen Reaktionen (1.6), (1.7) und (1.8) diese photochemisch inerten Formen des Chlors rasch zurück in aktive Chlorradikale. Daher geht der rapide Ozonabbau weiter, bis im späten Frühjahr die wiederkehrende Sonne die Luftmassen so weit erwärmt hat, daß die Temperaturen für PSCs zu hoch sind, und die aktiven Chlorverbindungen allmählich wieder in Reservoirsubstanzen passiviert werden. Da sich der polare Vortex auflöst, vermischt sich ozonarme Polarluft mit ozonreicher Luft aus mittleren Breiten, was einerseits die Ozonkonzentration in den Polarregionen erhöht, aber andererseits auch zu einer Abnahme der globalen mittleren Ozonkonzentration um einige Prozent pro Dekade führt [World Meteorological Organization (WMO), 1999].

Wichtige Voraussetzung für eine effiziente Ozonzerstörung sind außerdem Prozesse, die zur sogenannten Denoxifizierung und Denitrifizierung der Stratosphäre führen: Die Reaktionen (1.6), (1.7) und



führen in der Atmosphäre zur Bildung von HNO_3 , einer relativ stabilen Stickoxidverbindung. Bei entsprechend tiefen Temperaturen kondensiert HNO_3 auf bestehende Aerosolpartikel [Crutzen and Arnold, 1986],



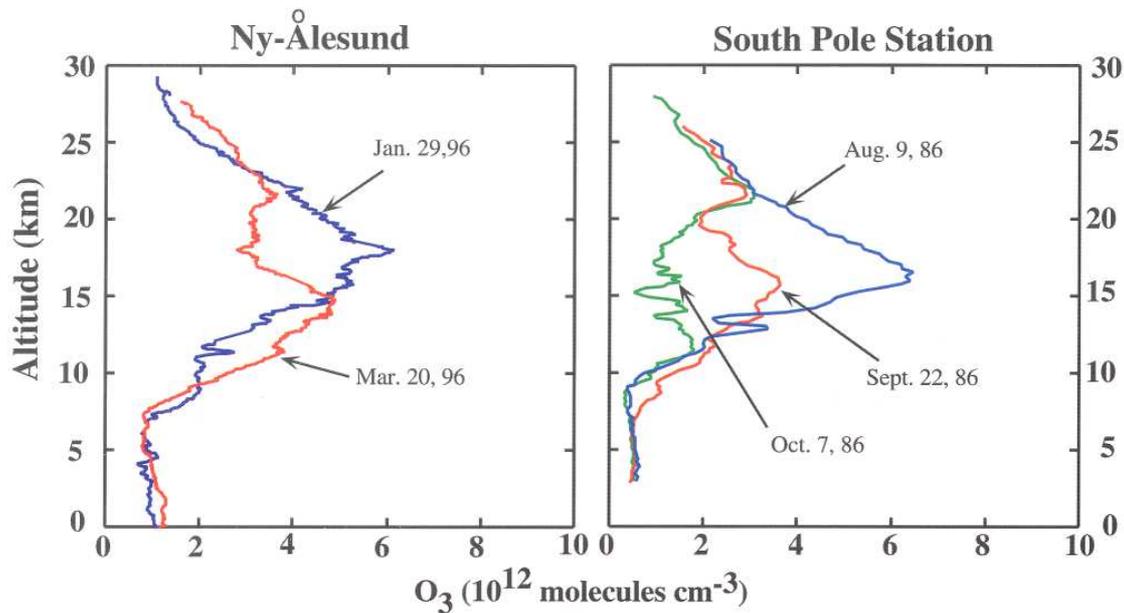


Abbildung 1.3: Ozonkonzentration als Funktion der Höhe in der Arktis (links) und der Antarktis (rechts). Die blauen Kurven zeigen die Ozonkonzentration, bevor der Abbau im polaren Frühjahr beginnt. Die roten Kurven zeigen den Ozonabbau. In der Antarktis setzt sich die Ozonzerstörung bis weit in das Frühjahr fort (grüne Kurve). Die dargestellten Einzelmessungen sind repräsentativ für den chemischen Ozonabbau in der Stratosphäre [World Meteorological Organization (WMO), 1999].

Dadurch wird vorübergehend die Konzentration reaktiver (verfügbarer) Stickstoffverbindungen ($\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \dots$) in der Gasphase reduziert, welche für die Deaktivierung von aktivem Chlor benötigt werden (Reaktion 1.4). Dieser Prozeß wird Denoxifizierung genannt. Anders als gasförmige HNO_3 wird kondensierte HNO_3 nur schwer photolysiert, sodaß die Rückwandlung in Stickoxide unterbrochen ist. Die Sedimentation salpetersäurehaltiger PSC-Partikel [Arnold et al., 1989; Fahey et al., 1989] führt schließlich zu einer permanenten Entfernung von Stickoxiden aus der Stratosphäre (Denitrifizierung, siehe Kapitel 2.7). Beide Prozesse haben zur Folge, daß weniger NO_2 vorhanden ist, um ClO über die Reaktion (1.4) zurück in ClONO_2 zu deaktivieren. Vor allem die Denitrifizierung verstärkt und verlängert die katalytischen Ozonzerstörung bis weit in das polare Frühjahr [Waibel et al., 1999; Tabazadeh et al., 2000, 2001; Fahey et al., 2001]. Die Effizienz, d.h. die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktionen hängt zudem von der Zusam-

mensetzung und der Phase der PSC-Partikel ab [Hanson and Ravishankara, 1993; Ravishankara and Hanson, 1996; Peter, 1997]. Beispielsweise prozessieren feste Salpetersäuretrihydrat-Partikel, die bis zu 7 K über dem Frostpunkt existieren können, Chlorverbindungen wesentlich schneller als flüssige ternäre Lösungströpfchen.

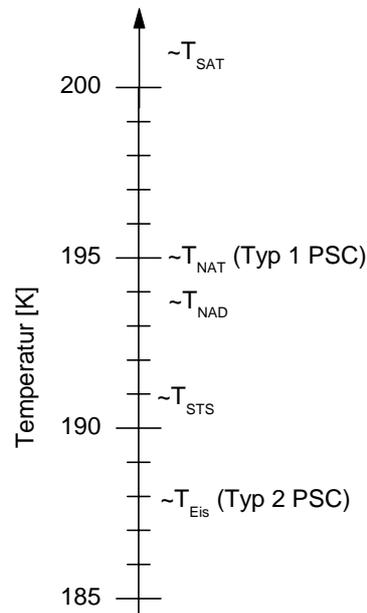
Der polare Ozonabbau ist nicht auf die Südhemisphäre begrenzt. Auch in der arktischen Stratosphäre ist ein Rückgang der Ozonkonzentration im Frühjahr zu beobachten, der jedoch nicht so gravierend ist, wie über dem Südpol, und mit sehr viel größerer jährlicher Varianz. Abbildung 1.3 zeigt repräsentative Ozonkonzentrationen im arktischen und antarktischen Frühjahr. Der Unterschied zwischen den Hemisphären hat meteorologische Gründe: Wegen des stabileren Vortex ist die Chloraktivierung in der extrem kalten antarktischen Stratosphäre oft gesättigt, eine genaue Kenntnis der verschiedenen PSC-Typen und ihrer unterschiedlichen Einflüsse ist daher weniger wichtig. In der Nordhemisphäre ist die atmosphärische Dynamik ausgeprägter, wodurch der polare Wirbel weniger stabil ist. Dies hat einen wesentlichen Einfluß auf die Temperaturverteilung. In der wärmeren Arktis sind Details der PSC-Bildung und der chemischen Prozesse von großer Bedeutung für das Ausmaß der Chloraktivierung. Die Unsicherheit, mit der aktuelle Modelle einen Ozonabbau in nördlichen Breiten vorhersagen, kann von der gleichen Größenordnung sein, wie der zu erwartende Ozonverlust (bis zu 20% des Gesamt Ozons) selbst [Peter, 1997].

1.3 Meteorologie des polaren Winters

1.3.1 Kritische Temperaturen für PSCs

Obwohl man das prinzipielle Reaktionsschema, das für den polaren Ozonabbau entscheidend ist, verstanden hat, sind Fragen nach den Mechanismen, die zur Bildung von PSC-Partikeln führen, offen geblieben. Die Temperatur der winterlichen polaren Stratosphäre hat einen entscheidenden Einfluß auf die Entstehung polarer Stratosphärenwolken, auf ihre Zusammensetzung und ihre Phase und damit auf die Chloraktivierung und den resultierenden Ozonabbau. Abbildung 1.4 zeigt eine schematische Temperaturskala. Die Partikeltypen, aus denen PSCs bestehen, sind unter anderem festes Salpetersäuretrihydrat (nitric acid trihydrate, NAT), das bei unterhalb $T_{\text{NAT}} \sim 195$ K stabil ist, etwa 7 K über dem Frostpunkt T_{Eis} . Dagegen wachsen flüssige ternäre Lösungströpfchen (supercooled ternary solutions, STS) erst ab ca. 3 K oberhalb des Frostpunkts stark an. Bei sehr tiefen Temperaturen unter 188 K bilden sich schließlich Eiskristalle. Die kritischen Temperaturen sind abhängig vom

Abbildung 1.4: Schematische Temperaturskala. Unterhalb der angegebenen kritischen Temperaturen sind die entsprechenden PSC-Partikeltypen stabil (SAT: sulfuric acid tetrahydrate, NAT: nitric acid trihydrate, NAD: nitric acid dihydrate, STS: supercooled ternary solutions).



Druck (hier angegeben für 50 mbar) und von den atmosphärischen Konzentrationen von Wasser (typischerweise 5 ppmv), Salpetersäure (5–10 ppbv) und Schwefelsäure (< 1 pptv). Eine präzise Kenntnis dieser Parameter und der atmosphärischen Temperatur ist notwendig, um PSC-Bildung in Modellen beschreiben zu können und so das Ausmaß der Chloraktivierung und die zukünftige Entwicklung des Ozonlochs zu prognostizieren. Im folgenden Abschnitt sind daher die meteorologischen Bedingungen in der polaren Stratosphäre kurz beschrieben.

1.3.2 Der polare Vortex

Während der winterlichen Polarnacht kühlt sich die Luft in der Stratosphäre über dem Pol in Ermangelung solarer Einstrahlung stark ab, was zu einem großräumigen Absinken von Luftmassen führt. Dabei handelt es sich um einen diabatischen Prozeß, da die strahlungsbedingte Abkühlung der Atmosphäre die adiabatische Erwärmung beim Absinken übertrifft. Der resultierende meridionale Druckgradient bewirkt ein Nachfließen von Luftmassen aus mittleren und niedrigen Breiten, die aufgrund der Corioliskraft abgelenkt werden, in der Nordhemisphäre nach rechts, in der Südhemisphäre nach links. Im Winter entsteht so ein polarer Wirbel (Vortex), dessen Rand ein Starkwindband (Jet Stream) bei etwa 60° darstellt. Der arktische Polarwirbel wird zyklonal umströmt, der antarktische antizyklonal. Die starke zonale Strömung bewirkt, daß die kalten Luftmassen im Polarwirbel weitgehend von

wärmeren Luftmassen in mittleren Breiten isoliert sind. Der Polarwirbel bzw. der Wirbelrand lassen sich mit Hilfe der potentiellen Wirbelstärke (potential vorticity, PV) beschreiben [Nash et al., 1996]. Polare Luftmassen haben eine deutlich höhere potentielle Vorticity als Luftmassen mittlerer Breiten. Der Gradient der PV ist dabei im Bereich des Wirbelrands maximal.

Zwischen nördlicher und südlicher Hemisphäre besteht ein deutlicher Unterschied in der Stabilität des Polarwirbels. Der antarktische Vortex kann sich ungestört entwickeln und bleibt während des Winters weitgehend stabil, da er gewöhnlich symmetrisch über dem großen antarktischen Kontinent lokalisiert ist. Im Gegensatz dazu ist der arktische Polarwirbel nicht symmetrisch über dem Pol, denn ein quasi-stationäres Hochdruckgebiet über dem Nordpazifik (Aläuten-Hoch) bewirkt eine Verschiebung des Wirbels in Richtung Europa. Die Asymmetrie des arktischen Polarwirbels ist entscheidend für die gesamte Dynamik der Nordhemisphäre. Einen gravierenden Einfluß hat auch der Wechsel zwischen Wasserflächen und den weit nach Norden reichenden Landmassen. Die unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Wasser und Land verursachen Temperatur- und Druckunterschiede, die sich in der Atmosphäre in Form von planetarischen Wellen auswirken. Auch an den großen Gebirgszügen der Nordhemisphäre können planetare Wellen angeregt werden. Sie breiten sich bis in die Stratosphäre aus, wo sie den Vortex stören, sodaß dieser instabil werden und warme Luft aus mittleren Breiten in das Polargebiet gelangen kann. In Abhängigkeit von dem Ausmaß des Temperaturanstiegs und der Störung des Vortex unterscheidet man u.a. folgende Arten von Stratosphärenerwärmungen [Labitzke, 1999]: Geringe Erwärmungen (Minor Warmings) sind durch einen Temperaturanstieg in der Stratosphäre gekennzeichnet, ohne daß der Vortex zusammenbricht. Sie treten in unterschiedlicher Stärke beinahe in jedem borealen Winter auf, mitunter sogar mehrmals. Auch auf der Südhalbkugel werden, wenn auch nur selten, Minor Warmings während des Winters beobachtet. Gravierende Erwärmungen (Major Warmings) sind durch eine Spaltung oder einen Zusammenbruch des Polarwirbels charakterisiert. Im Anschluß an die Erwärmung bildet sich der Vortex oft erneut. In der Südhemisphäre treten Major Warmings nicht auf, da der Vortex hier wesentlich kälter und stabiler ist. Im Frühjahr erfolgt die Umstellung von der winterlichen Westwind- zur sommerlichen Ostwindzirkulation, was die entgeltige Erwärmung (Final Warming) der Stratosphäre bewirkt. Der Zeitpunkt des Final Warming findet in der südlichen Hemisphäre im Mittel etwa zwei Monate später statt, als im Norden. Während sich der arktische Polarwirbel oftmals schon im März auflöst, bleibt der antarktische Vortex meist bis Ende Oktober stabil.

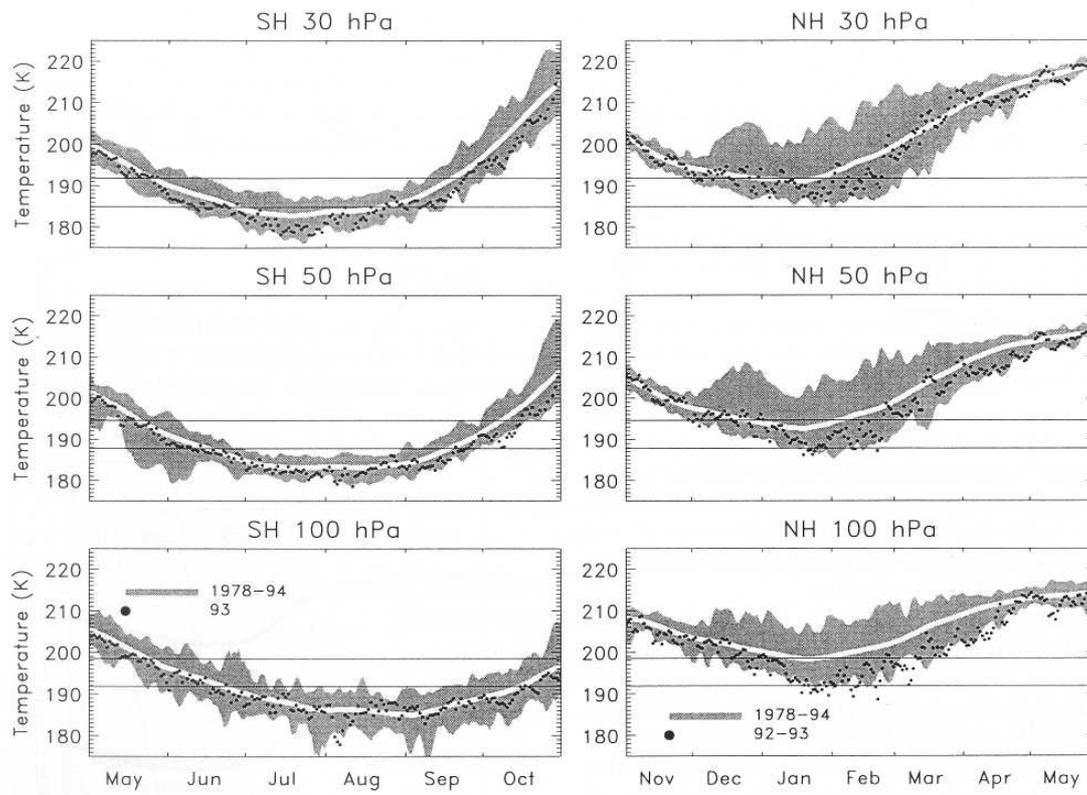


Abbildung 1.5: Zusammenfassung der minimalen Temperaturen im polaren Vortex im Zeitraum von 1978 bis 1994 bei 30, 50 und 100 mbar (23, 20 und 18 km Höhe) in der nördlichen (NH) und südlichen (SH) Hemisphäre. Die Beobachtungen zwischen 1978 und 1992 sind grau schattiert dargestellt, das weiße Band gibt den Mittelwert des Datensatzes wieder. Die schwarzen Punkte repräsentieren Daten für den antarktischen Winter 1993 und den arktischen Winter 1992/1993. Die horizontalen Linien zeigen die ungefähren Temperaturschwellen für NAT (Typ 1 PSCs, obere Linie) und Eis (Typ 2 PSCs, untere Linie) [World Meteorological Organization (WMO), 1994].

Wie Abbildung 1.5 zeigt, werden auf der südlichen Hemisphäre die kritischen Temperaturen für PSC-Partikelbildung in jedem Winter über weite Bereiche des antarktischen Polarwirbels mehrere Monate lang unterschritten, was zu einem großflächigen, lange andauernden Auftreten von PSCs führt. Der arktische Polarwirbel ist dagegen aufgrund seiner geringeren Stabilität und der in nahezu jedem Winter auftretenden Stratosphärenenerwärmungen im Mittel einige Kelvin wärmer als

der antarktische Vortex. Die wesentlich dynamischere meteorologische Aktivität der Nordhemisphäre führt zudem zu einer deutlich größeren jährlichen Variabilität. Die für die Entstehung von PSCs notwendigen tiefen Temperaturen werden in der Arktis in manchen Wintern nur kurzzeitig und räumlich begrenzt unterschritten. Im langjährigen Mittel wird die Stabilitätstemperatur für Salpetersäurehydratpartikel knapp erreicht, der Frostpunkt dagegen nicht. Die meteorologischen Unterschiede zwischen Arktis und Antarktis wirken sich deutlich auf den Ozonabbau aus. Daher sind kleinräumige (mesoskalige) Temperaturerniedrigungen, die lokal zur Bildung von PSC führen, besonders in der nördlichen Hemisphäre von Bedeutung. Ihr Ursprung und ihr Einfluß wird in Kapitel 1.4 näher beleuchtet.

1.3.3 Potentielle Temperatur

Zur Beschreibung der Schichtung von Luftmassen oder der Transportprozesse in der Atmosphäre stellen weder Temperatur noch Dichte ein geeignetes Maß dar. Allerdings kann man in der winterlichen polaren Stratosphäre davon ausgehen, daß Transportprozesse mit Zeitskalen bis zu wenigen Tagen adiabatisch ablaufen. Zur Beschreibung von Luftmassenbewegungen wird daher die potentielle Temperatur θ benutzt. Es handelt sich hierbei um die Temperatur, die ein Luftpaket hätte, wenn es adiabatisch, also ohne Entropieänderung, auf ein Referenzdruckniveau p_0 gebracht würde:

$$\theta = T \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \quad (1.12)$$

Hierbei ist T die Temperatur und p der Druck des Luftpakets in der Stratosphäre. $\kappa = c_p/c_v$ ist das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck bzw. Volumen. Der Zahlenwert von $(\kappa - 1)/\kappa$ in Luft liegt bei 0.286. Als Referenzdruck verwendet man den Normaldruck $p_0 = 1013.25$ hPa. Wenn die Luft stabil geschichtet ist, nimmt die potentielle Temperatur nach oben hin monoton zu und kann daher neben der geometrischen Höhe zur Beschreibung der Vertikalkomponente benutzt werden. 20 km Höhe (50 mbar) ergeben eine potentiellen Temperatur von etwa 450 K, 25 km (20 mbar) entsprechen 600 K. Flächen konstanter potentieller Temperatur werden Isentropen genannt.

1.4 Orographisch induzierte Schwerewellen

Klimatologische Zeitreihen zeigen, wie bereits ausgeführt, daß die arktische Stratosphäre für die Bildung von PSCs oft zu warm ist. Speziell die Nukleation fester Partikel scheint nur selten möglich zu sein. Beobachtungen und Modellstudien belegen jedoch, daß die Bildung fester PSC-Partikel in der Arktis auch durch mesoskalige meteorologische Prozesse, die zu stratosphärischen Temperaturanomalien führen, ausgelöst werden kann [Carslaw et al., 1998a; Wirth et al., 1999; Dörnbrack et al., 2002]. Mesoskalige Temperaturfluktuationen werden vor allem durch orographisch induzierte Schwerewellen hervorgerufen. Sie entstehen, wenn Luftmassen beim Überströmen von Gebirgen und Gebirgsketten angehoben werden. Dabei werden die Luftmassen aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht. Die relaxierende Schwingung des Luftpakets um seine Gleichgewichtslage pflanzt sich auf der windabgewandten Seite des Gebirges fort (Leewelle). Die Auslenkungen können sich bis in die Stratosphäre ausbreiten. Die dabei entlang der Isentropen angehobenen Luftmassen kühlen adiabatisch ab und führen so zu lokalen, stationären Kaltgebieten mit Temperaturen von 10–15 K unter großräumigen Bedingungen und starken horizontalen Temperaturunterschieden von bis zu 20 K bei einer horizontalen Wellenlänge von $\lambda \sim 100\text{--}300$ km [Bacmeister et al., 1994; Carslaw et al., 1998b; Dörnbrack et al., 2001].

Die mesoskaligen Temperaturfluktuationen in orographisch induzierten Wellen haben einen großen Einfluß auf die Bildung von PSC-Partikeln und auf die damit verbundene Zerstörung der Ozonschicht. Sie spielen vor allem in der wärmeren arktischen Stratosphäre eine große Rolle: Auch wenn die großräumigen (synoptischen) Temperaturen die Bildung von PSCs nicht erlauben, können lokale Temperaturerniedrigungen die PSC-Partikelbildung ermöglichen. Die dafür verantwortlichen Mechanismen sind in Kapitel 2.5.3 ausführlich beschrieben. Modellsimulationen von Carslaw et al. [1999] zeigen, daß sich NAT-Partikel, die in orographisch induzierten Schwerewellen entstanden sind, bis zu 60% der gesamten Vortexfläche bedecken können, wenn die Temperaturen unter T_{NAT} bleiben. Mesoskalige PSCs stellen zudem lokale Regionen über und im Lee von Gebirgszügen wie Grönland oder Skandinavien dar, in denen eine nahezu komplette Umwandlung von inaktiven Chlorverbindungen in ozonzerstörende Formen möglich ist [Carslaw et al., 1998a,b], auch wenn die synoptischen Temperaturen zu hoch sind. Die Aktivierung von Chlor auf PSC-Partikeln ist bei tiefen Temperaturen und hohen Kühlraten sehr effizient, da die Partikeloberfläche stark anwächst, und so die Raten der heterogenen Reaktionen

steigen [Borrmann et al., 1997; Peter, 1997].

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen (Kapitel 5) fanden ausschließlich in Leewellen-PSCs über Skandinavien statt. Orographisch induzierte PSCs bieten eine gute Möglichkeit, die Bildung, Entwicklung und Verbreitung von Wolkenpartikeln „in freier Wildbahn“ zu studieren, da sie in ihrer Ausdehnung begrenzt, über einige Stunden stabil und gut vorhersagbar sind. In Kapitel 2.6 wird die Entstehung und Entwicklung von PSC-Partikeln in einer Leewelle näher erläutert.

Kapitel 2

Eine kurze Geschichte der PSCs

Bereits 1870 wurden perlmuttartig schimmernde Wolken in der polaren Stratosphäre beobachtet [Stanford and Davis, 1974], und auch Edward Wilson [1967] notierte sie bei Robert Falcon Scotts Antarktikexpedition im Jahr 1901. Seit Beginn der 80er Jahre wurde durch satellitengestützte Messungen eine systematische Beobachtung dieser polaren Stratosphärenwolken möglich [McCormick et al., 1982]. Es zeigte sich, daß die Wolken in der antarktischen Stratosphäre in Höhen zwischen 12 und 25 km bei Temperaturen unterhalb von etwa 200 K auftreten. Jedoch wurden sie lange Zeit lediglich für eine optisch bemerkenswerte meteorologische Kuriosität gehalten. Die Stratosphäre neigt aufgrund ihrer Trockenheit kaum zu Wolkenbildung, nur unter extrem kalten Bedingungen der winterlichen polaren Stratosphäre können Wolken entstehen. Erst im Zuge der Entdeckung des Ozonlochs [Farman et al., 1985] erkannte man die wichtige Rolle, die PSCs und heterogene Reaktionen auf deren Oberflächen und innerhalb der Partikel spielen [Solomon et al., 1986; Tolbert et al., 1988]. Es war überraschend, wie stark diese Wolkenteilchen die Atmosphärenchemie durch die Aktivierung von Chlor und anderen Halogenen beeinflussen können. Beträchtliche Forschungsaktivität auf diesem Gebiet war die Folge. Untersuchungen seit Mitte der 80er Jahre weisen klar darauf hin, daß PSC-Partikel hauptsächlich aus drei Substanzen bestehen: Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure. Überraschenderweise wußte man wenig über dieses doch sehr begrenzte ternäre System unter stratosphärischen Bedingungen. In den letzten Jahren wurden jedoch beträchtliche Fortschritte im Bezug auf seine Thermodynamik und Kinetik erzielt. Defizite bestehen allerdings immer noch, vor allem auf dem Gebiet der Partikelbildung und -entwicklung. Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über den gegenwärtigen Stand des Wissens. Die unterschiedlichen PSC-Typen werden kurz charakterisiert

und mögliche Mechanismen zur PSC-Bildung diskutiert.

2.1 Frühe PSC-Beobachtungen und Erkenntnisse

Stratosphärisches Sulfataerosol

PSCs bilden sich durch Kondensation auf dem allgegenwärtigen stratosphärischen Sulfataerosol (SSA). Diese die Erde zwischen 15 und 30 km Höhe global umspannende Aerosolschicht wurde bereits Anfang der 60er Jahre von Junge et al. [1961] entdeckt (Junge-Schicht). Die meist flüssigen Aerosolpartikel bestehen hauptsächlich aus wässriger Schwefelsäure (H_2SO_4) und besitzen typischerweise einen Durchmesser von 0.1 bis 0.3 μm bei Konzentrationen von 10 bis 20 cm^{-3} [Deshler et al., 1992]. Das stratosphärische Sulfataerosol ist ein Oxidationsprodukt natürlicher schwefelhaltiger Gase wie SO_2 aus vulkanischen und biogenen Emissionen, die durch atmosphärische Transportprozesse in die Stratosphäre gelangen. SO_2 oxidiert zu H_2SO_4 , welches dann innerhalb von Monaten mit Wasser zu SSA kondensiert [Arnold, 1992]. Da der Dampfdruck von H_2SO_4 extrem niedrig ist, liegt die Schwefelsäure hauptsächlich in der kondensierten Phase vor. Die Schwefelkonzentration in den Sulfataerosolen ist von der Temperatur abhängig, sie nimmt von 80%wt bei 240 K mit fallender Temperatur ab, da die Partikel Wasser und Salpetersäure aufnehmen [Arnold, 1992; Rosen et al., 1994]. Starke Vulkaneruptionen können die Sulfatkonzentration in der Stratosphäre um bis zu zwei Größenordnungen erhöhen [Deshler et al., 1992; Larsen et al., 1994].

Klassifizierung durch LIDAR-Beobachtungen

Seit Ende der 80er Jahre wurden regelmäßig Messungen mit verschiedenen LIDAR-Systemen¹ durchgeführt, die wesentlich zur Charakterisierung von polaren Stratosphärenwolken beigetragen haben. Bei LIDAR-Messungen wird polarisiertes Licht von einem am Boden befindlichen oder flugzeuggetragenen Laser emittiert und von Luftmolekülen und Aerosolpartikeln zurückgestreut. Damit können PSCs einerseits nach ihrem Rückstreuverhältnis² klassifiziert werden, andererseits nach der Volu-

¹LIDAR: Light Detection And Ranging

²Das Rückstreuverhältnis ist definiert als Verhältnis von gemessener Rückstreuintensität zu Rückstreuintensität in aerosolfreier Atmosphäre (siehe Abschnitt 3.3).

mendepolarisation³. Sphärische Objekte wie flüssige Tröpfchen depolarisieren den zurückgestreuten Laserstrahl nicht, asphärische Objekte wie Luftmoleküle und insbesondere feste, kristalline Partikel verursachen dagegen Depolarisation. Poole and McCormick [1988a,b] schlossen aus frühen LIDAR-Messungen in der Arktis zunächst auf zwei unterschiedliche Wachstumsstadien polarer Stratosphärenwolken: Die eine PSC-Art (später auch Typ 1 PSC genannt) existiert oberhalb des Frostpunkts die andere (Typ 2 PSC) bildet sich erst darunter. Weitere LIDAR-Messungen von Browell et al. [1990] bestätigten die Existenz fester Partikel unterhalb des Frostpunkts. Sie zeigten aber auch, daß in manchen Fällen das reflektierte Licht eine merkliche Depolarisierung erfahren hatte, in anderen nicht. Toon et al. [1990] schlossen aus den Beobachtungen von Browell et al. [1990], daß PSCs sowohl aus flüssigen als auch festen Teilchen bestehen können, und prägten die Bezeichnungen Typ 1a für feste PSC-Partikel mit sehr geringem Rückstreuverhältnis und deutlicher Depolarisation bzw. Typ 1b für flüssige PSC-Tröpfchen mit deutlichem Rückstreuverhältnis und vernachlässigbarer Depolarisation.

Zusammensetzung von PSC-Partikeln

Die Tatsache, daß Typ 2 PSC-Partikel bei Temperaturen unterhalb des Frostpunkts beobachtet wurden, führte zu der Annahme, daß diese Teilchen hauptsächlich aus Eis bestehen. Diese Annahme ist heute allgemein akzeptiert, obwohl Eispartikel bisher nie direkt gemessen wurden. Während es nicht schwierig war die Bildung von gefrorenen Wassereiskristallen unterhalb des Frostpunkts zu verstehen, war der Mechanismus, wodurch manchmal feste Typ 1 PSCs bei Temperaturen oberhalb des Frostpunkts vorhanden sind, lange Zeit unklar. In theoretischen Arbeiten war schon vorher die Hypothese aufgestellt worden, daß bei Temperaturen unterhalb von 200 K Salpetersäure und Wasser zu Salpetersäuretrihydrat (nitric acid trihydrat, NAT) kondensieren könnte [Crutzen and Arnold, 1986; Toon et al., 1986]. Wenig später ergaben Laboruntersuchungen von Hanson and Mauersberger [1988a,b], daß sich NAT tatsächlich unterhalb von etwa 195 K, aber einige K über dem Frostpunkt, bilden kann und unter stratosphärischen Bedingungen stabil ist. Messungen in der Stratosphäre von Salpetersäure und Wasser in der Gasphase bestätigten, daß bei Temperaturen wenige Kelvin über dem Frostpunkt der Partialdruck von Salpetersäure und Wasser oberhalb des Dampfdrucks von NAT liegt [Arnold et al., 1989; Arnold,

³Die Volumendepolarisation ist definiert als Verhältnis von normalisierter Rückstreuung im senkrechten und parallelen Kanal (siehe Abschnitt 3.3).

1992]. NAT-Partikel können folglich in der Stratosphäre oberhalb von T_{Eis} existieren. Dies steht auch im Einklang mit Messungen von Fahey et al. [1989], Goodman et al. [1989] und Pueschel et al. [1989], die zeigten, daß im Gegensatz zu Eiskristallen PSC-Partikel, die bei höheren Temperaturen beobachtet wurden, beträchtliche Mengen von reaktivem Stickstoff ($\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \dots$) enthalten.

In-situ und Satellitenmessungen offenbarten aber auch deutlich Unzulänglichkeiten im Verständnis von PSCs. Ursprünglich dachte man, daß der Mechanismus, der zur Bildung und zum Wachstum von PSCs führt, darauf beruht, daß die Sulfataerosole mit abnehmender Temperatur gefrieren und so als Kondensationskeime für NAT dienen. Jedoch war es oft schwierig, eine detaillierte Beziehung zwischen der Temperatur und dem Auftreten HNO_3 -haltiger PSC oberhalb des Frostpunkts im Einklang mit der NAT-Thermodynamik zu erzielen [Rosen et al., 1989; Arnold, 1992]. Beispielsweise beobachteten Arnold [1992] und Dye et al. [1992] einen signifikanten Anstieg der Partikelvolumina bei Temperaturen einige Kelvin unterhalb von T_{NAT} , aber noch oberhalb von T_{Eis} . Diese Beobachtungen war jedoch nicht mit dem Wachstum und der Existenz von NAT-Partikeln vereinbar. Aus dem Vergleich thermodynamischer Modelle [Carslaw et al., 1994; Tabazadeh et al., 1994a; Drdla et al., 1994] mit den in-situ Beobachtungen gelangte man zu der Erkenntnis, daß die beobachteten PSCs aus flüssigen ternären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungströpfchen bestehen müssen (Typ 1b PSCs). Dies war ein weiterer wichtiger Schritt im Verständnis der Mikrophysik von PSCs. Inzwischen sind die thermodynamischen Eigenschaften flüssiger ternärer Aerosole relativ gut bestimmt und weitgehend akzeptiert, im Gegensatz zu den Prozessen, die zur Bildung fester PSC-Partikel führen.

2.2 Flüssige PSCs

2.2.1 Beobachtungen, Laborstudien und Modelle

Die thermodynamischen Eigenschaften und die Modellierung der Komposition stratosphärischer ternärer Lösungen wurden von Carslaw et al. [1997] im Detail beschrieben. Abbildung 2.1a zeigt eine Messung des gesamten Partikelvolumens ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$) von Dye et al. [1992] mittels optischer Partikelzähler. Das gesamte Teilchenvolumen steigt mit fallender Temperatur oberhalb von 193 K nur langsam an, nimmt jedoch unterhalb von 192 K stark zu. Dye et al. [1992] erklärten den schwachen Anstieg mit der Aufnahme von Wasser in die Teilchen oberhalb von 193 K (gepunktete Kurve für 5 ppmv H_2O), und nahmen Gefrieren an, um das Anwachsen

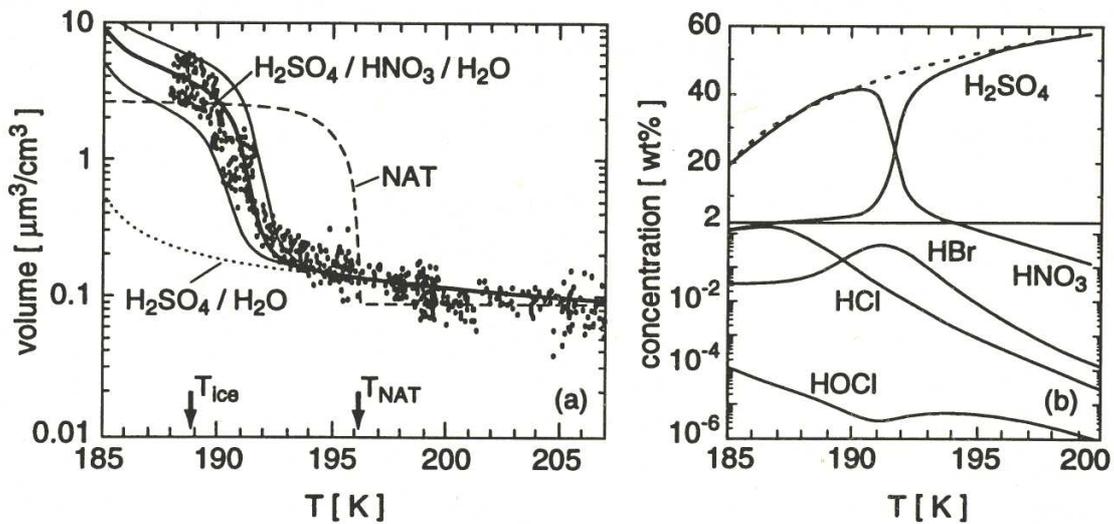


Abbildung 2.1: (a) Gesamtpartikelvolumen, gemessen von Dye et al. [1992], und (b) Gleichgewichtszusammensetzung flüssiger Tröpfchen, berechnet nach Carslaw et al. [1994], als Funktion der Temperatur. Die H_2SO_4 -Menge in den Tröpfchen entspricht den normalen Hintergrundbedingungen (0.53 ppbv). Mit fallender Temperatur beginnen die $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole aufgrund von H_2O -Aufnahme zu wachsen (gepunktete Linie für 5 ppmv H_2O). Unterhalb von 193 K steigt das Volumen wesentlich stärker an. Das Wachstum stimmt mit der kombinierten Aufnahme von H_2O und HNO_3 durch die ternären Aerosole überein (dicke durchgezogene Linie für 10 ppbv HNO_3). Die gestrichelte Linie entspricht NAT-Partikelwachstum ohne Nukleationsbarriere. In (b) ist der Wechsel von einer linearen zu einer logarithmischen Skala zu beachten. Aus Peter [1997], nach Carslaw et al. [1994].

bei tieferen Temperaturen zu erklären. Zhang et al. [1993] und Molina et al. [1993] schlossen aus Dampfdruckmessungen auf eine Aufnahme von HNO_3 in die binären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hintergrundaerosole. Sie folgerten, daß die Lösungströpfchen unter sehr kalten stratosphärischen Temperaturen Wasser und Salpetersäure aufnehmen und dann bei ausreichender HNO_3 -Konzentration als NAT oder NAD gefrieren. Jedoch würde das Partikelvolumen der gestrichelten Kurve folgen, falls sich NAT bildete, und die HNO_3 -Aufnahme in die Partikel im Gleichgewicht zwischen kondensierter und Gasphase erfolgte. Um die Beobachtungen mit der Bildung von NAT zu erklären, müßte das Wachstum in einer Ungleichgewichtssituation erfolgen [Poole et al., 1990]. Die durchgezogene Kurve zeigt jedoch, daß das beobachtete PSC-

Volumen auch ohne eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht und ohne Phasenübergang erklärt werden kann: Anstatt zu nukleieren nehmen die Hintergrundsulfataerosole bei abnehmender Temperatur kontinuierlich Salpetersäure und Wasser auf, sodaß sich aus den binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungströpfchen eine unterkühlte ternäre $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (supercooled ternary solution, STS) bildet [Carslaw et al., 1994, 1995; Tabazadeh et al., 1994a; Drdla et al., 1994]. Zahlreiche Laboruntersuchungen unterstützen dieses Bild von flüssigen Typ 1b PSCs. Ternäre Lösungströpfchen wachsen unter stratosphärischen Bedingungen bei Temperaturen, die etwa 2–3 K über dem Frostpunkt liegen, sehr stark an [Koop and Carslaw, 1996]. Es zeigte sich, daß realistische Lösungen und Partikel, die Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure enthalten bis zu sehr tiefen Temperaturen (~ 188 K) flüssig bleiben [Beyer et al., 1994; Koop et al., 1995, 1997a; Anthony et al., 1997; Clapp et al., 1997]. Nach den Ergebnissen aus neueren Laboruntersuchungen ist es sogar extrem schwierig, solche Partikel bei Temperaturen oberhalb des Frostpunkts zum Gefrieren zu bringen, sogar dann, wenn die Temperaturen über viele Stunden tief gehalten werden. In der Tat werden in der polaren Stratosphäre häufig flüssige Tröpfchen anstelle von festen (NAT-)Partikeln beobachtet [DelNegro et al., 1997; Toon and Tolbert, 1995; Stein et al., 1999].

In Abbildung 2.1b ist außerdem die Gleichgewichtszusammensetzung der flüssigen Teilchen aus Abbildung 2.1a dargestellt. Bei 200 K bestehen die Aerosole fast nur aus Schwefelsäure und Wasser. Mit abnehmender Temperatur wird zunächst vor allem Wasser aufgenommen, bevor bei etwa 193 K eine verstärkte Aufnahme von Salpetersäure einsetzt. Dies führt zu einer zusätzlichen Wasseraufnahme, da der H_2O -Gleichgewichtspartialdruck durch die Aufnahme von HNO_3 sinkt. Unterhalb von 192 K bestehen die Tröpfchen fast nur noch aus Wasser und Salpetersäure, und der Anteil der Schwefelsäure sinkt unter 3 wt%. Diese substantielle Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase in die Flüssigkeit ist so stark, daß bei 190 K die Salpetersäure in der Gasphase um etwa zwei Drittel verarmt ist [Carslaw et al., 1994; Tabazadeh et al., 1994a; Drdla et al., 1994].

Eine Vielzahl an Beobachtungen bestätigen die Entwicklung von STS-Partikeln in der Stratosphäre [World Meteorological Organization (WMO), 1999; European Commission, 2001]. Typische Tröpfchendurchmesser in STS-Wolken sind $< 1 \mu\text{m}$, die Konzentration ist ähnlich der des stratosphärischen Sulfataerosols ($\sim 10 \text{ cm}^{-3}$). Sie sind charakterisiert durch hohe Rückstreuverhältnisse (bis 20 im Sichtbaren und Infraroten) und geringe Depolarisation ($< 1.5\%$). Die exakte Komposition von PSC-Partikeln ist jedoch schwierig zu bestimmen. Der vielleicht definitive Beweis für

die Existenz ternärer Lösungströpfchen lieferten direkte Massenspektrometermessungen von Schreiner et al. [1999, 2002a] mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Instrument. Die in-situ Messungen ergaben stark temperaturabhängige $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnisse, die konsistent sind mit Modellvorhersagen für STS-Partikel.

2.2.2 Wachstum/Verdampfen von ternären Tröpfchen

Die Kinetik des Partikelwachstums und -verdampfens wurde von Peter [1997] ausführlich dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Punkte zusammengefaßt. Flüssige PSC-Partikel wachsen durch Kondensation aus der Gasphase, sodaß keine Nukleationsbarriere überwunden werden muß. Die Wachstums- und Verdampfungs-kinetik ist eine Frage der Gasdiffusion und der Oberflächenplätze, d.h. wie schnell Moleküle zwischen Gasphase und einem molekularen Platz auf der Partikeloberfläche transportiert werden. Langsame Diffusion kann große Über- oder Untersättigungen nach dem Kühlen oder Erwärmen von Luftpaketen verursachen. Die treibende Kraft ist die Differenz zwischen dem Partialdruck p^{part} und dem Dampfdruck p^{vap} einer Substanz, wie z.B. Wasser oder Salpetersäure. Im Gegensatz zur Troposphäre sind in der Stratosphäre die Partialdrücke und daher die Gradienten sehr viel geringer, was zu einem bedeutend langsameren Gastransport und zu hohen Übersättigungen führen kann. Typ 2 PSC-Partikel wachsen oder verdampfen innerhalb von Minuten aufgrund des immer noch relativ hohen Wasserpartialdrucks, Typ 1 PSC-Partikel dagegen benötigen Stunden bis Tage wegen des 500 mal niedrigeren HNO_3 -Drucks [Peter, 1997]. Die Änderung der Anzahl von Molekülen N_X einer Substanz X, die in einem Teilchen mit Radius r als Funktion der Zeit enthalten sind, ist gegeben durch [Meilinger et al., 1995; Peter, 1997]

$$\frac{dN_X}{dt} = D_X \cdot \frac{4\pi r}{k_B T} \left(p_X^{\text{part}} - K(r) p_X^{\text{vap}} \right) \quad (2.1)$$

Dabei sind k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, p_X^{part} der Partialdruck einer Substanz X in der Gasphase und p_X^{vap} der Sättigungsdampfdruck. Der Kelvin-Faktor $K(r)$ berücksichtigt hierbei den sog. Kelvin-Effekt, der besagt, daß der Dampfdruck über einem Teilchen um so größer ist, je stärker seine Oberfläche gekrümmt ist, d.h. je kleiner es ist. D_X stellt einen spezifischen Gasphasendiffusionsparameter dar. Gleichung (2.1) gilt sowohl für flüssige als auch für feste Partikel. Sie beschreibt den diffusiven Massentransport in der Gasphase und die Anlagerung auf der Oberfläche. Neben der starken Abhängigkeit der Gleichgewichtszeiten von der Zusammensetzung

spielt der Teilchenradius eine entscheidende Rolle. Dies wird durch D_x berücksichtigt. Bei Partikeln, die größer als die mittlere freie Weglänge in der Gasphase sind (typischerweise etwa $1 \mu\text{m}$ bei 50 mbar), geschieht die Gasaufnahme diffusionskontrolliert. Die Wachstums-/Verdampfungsrate ist in diesem Fall direkt proportional zum Radius ($dN_x/dt \propto r$). Bei kleineren Teilchen gilt sogar $dN_x/dt \propto r^2$, hier ist die Gasaufnahme kinetisch limitiert. Daraus läßt sich ersehen, daß kleine Partikel keine Schwierigkeiten haben, rasch ins Gleichgewicht zu kommen. Größere Teilchen bleiben dagegen zurück und nehmen ihren Anteil der kondensierbaren Substanzen (z.B. HNO_3) nur teilweise auf. Diese Ungleichgewichtssituation hat weitreichende Folgen für die Größenverteilung der Aerosole. Falls beispielsweise während eines schnellen Abkühlereignisses die Aufnahme von HNO_3 in die großen Tröpfchen diffusiv verzögert wird (siehe r-Abhängigkeit von (2.1)), verbleibt mehr HNO_3 in der Gasphase als unter Gleichgewichtsbedingungen. Die kleinen Tröpfchen erfahren daher eine höhere HNO_3 -Gasphasenkonzentration und nehmen folglich mehr HNO_3 auf. Außerdem geben bei schneller Erwärmung alle Tröpfchen H_2O schneller ab als HNO_3 (siehe Druckabhängigkeit von 2.1). Diese zwei Effekte können zu HNO_3 -Konzentrationen in kleinen Tröpfchen nahe der NAT- oder NAD-Ströchiometrie führen, sodaß die Nukleation von Salpetersäurehydraten denkbar ist [Disselkamp et al., 1996; Tsias et al., 1997].⁴ Wachsen die Hintergrundaerosole jedoch von ihrer ursprünglichen Größe im thermodynamischen Gleichgewicht, wird die verfügbare Salpetersäure auf alle Partikel gleichmäßig verteilt. Dies verhindert die Bildung großer, flüssiger Partikel.

2.3 Bildung fester PSCs – Phasenübergänge

Wassereis und kristalline Hydrate sind unter stratosphärischen Bedingungen thermodynamisch stabile feste Phasen des Systems $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Ihre thermodynamischen Eigenschaften wurden bereits früh untersucht, und sind inzwischen relativ gut bekannt. Wachstum, Verdampfen und Schmelzen von existierenden PSC-Partikeln kann gewöhnlich auf die Lösung eines Massendiffusionsproblems reduziert werden. Zwei wichtige Arten von Phasenübergängen erfordern jedoch Nukleation: Gefriernukleation von Eis und H_2SO_4 - oder HNO_3 -Hydraten aus flüssigen ternären Lösungen und Depositionsnukleation von Eis und HNO_3 -Hydraten aus der Gasphase

⁴Die Durchmischung innerhalb von Tröpfchen ist unter stratosphärischen Bedingungen gewöhnlich wesentlich schneller als der Massentransport in der Gasphase [Meilinger et al., 1995] und spielt daher nur eine untergeordnete Rolle.

auf festen Oberflächen ohne Beteiligung der flüssigen Phase.

Die Mechanismen, die zur Bildung fester PSC-Partikel führen, sind noch immer nicht komplett verstanden [Tolbert and Toon, 2001]. Die Situation ist kompliziert, nicht nur wegen der im Labor schwierig durchzuführenden Nukleationsexperimente unter stratosphärischen Bedingungen, sondern auch mangels sogenannter quasi-Lagrange-Messungen, die den ganzen PSC-Lebenszyklus im Feld zeigen, und aufgrund der Unzulänglichkeit der klassischen Nukleationstheorie, die bisher die einzige theoretische Annäherung darstellt (für theoretische Konzepte siehe z.B. MacKenzie et al. [1995]).

Das Gefrieren von Lösungen vollzieht sich gewöhnlich in zwei Schritten. Erstens, Bildung eines Gefrierkeims und, zweitens, Wachstum des Kristalls (siehe z.B. Pruppacher and Klett [1978]). Bei beiden Prozessen müssen Energiebarrieren überwunden werden. Damit Nukleation einsetzt, muß Übersättigung herrschen, d.h. der Partialdruck der Substanz in der Gasphase p^{part} muß größer als der Sättigungsdampfdruck p^{vap} sein. Das Verhältnis

$$S = \frac{p^{\text{part}}}{p^{\text{vap}}} \quad (2.2)$$

wird Sättigungsverhältnis genannt. Bei $S > 1$ herrscht Übersättigung. Die thermodynamische Stabilität einer Phase bedeutet daher noch nicht, daß es in der Atmosphäre auch zum Phasenübergang kommen muß. Das Wachstum von Partikeln wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Koop et al. [1997a] zeigten, daß für stratosphärische Lösungen und Temperaturen das Kristallwachstum sehr schnell erfolgt, sodaß die Bildung eines Gefrierkeims den limitierenden Faktor darstellt. Hierbei unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Nukleation. Als homogene Nukleation bezeichnet man die Bildung eines Gefrierkeims aus der Gasphase oder in einer Flüssigkeit ohne die Beteiligung fremder Festkörper. Hierfür sind sehr hohe Übersättigungen notwendig, die in der Atmosphäre nicht häufig auftreten. Die homogene Nukleation wird beschrieben durch die Nukleationsrate, d.h. die Anzahl der Nukleationsereignisse N_{nuk} pro Zeit Δt :

$$\frac{N_{\text{nuk}}}{\Delta t} = J \cdot V \quad (2.3)$$

wobei J der Nukleationsratenkoeffizient und V das Volumen ist (siehe z.B. Koop et al. [1997a]). Wie man sieht, steigt die Nukleationswahrscheinlichkeit mit zunehmendem Volumen. Bei der heterogenen Nukleation erlaubt die Gegenwart von Nukleationskeimen den Phasenübergang bereits bei geringeren Übersättigungen. Nukleationskeime können beispielsweise bereits kristallisierte Eispartikel, Meteoriten-

staub etc. sein. Im Labor können auch die Gefäßwand oder der Substrathalter als Nukleationskeim dienen, und so zu Artefakten führen.

Wenn durch Nukleation kleine Partikel entstanden sind, wachsen diese durch Kondensation weiter an, sobald der sogenannte kritische Radius r^* überschritten ist. r^* ist gegeben durch [Seinfeld and Pandis, 1998]

$$r^* = \frac{2\sigma m}{\rho k_B T \ln S} \quad (2.4)$$

Dabei sind S das Sättigungsverhältnis, σ die Oberflächenspannung, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, m die Masse und ρ die Dichte des Teilchens. Die Oberflächenspannung berücksichtigt hierbei den Kelvin-Effekt. Wird der kritische Radius beim Nukleationsprozeß nicht erreicht, verdampft das Teilchen wieder.

2.4 Eis

Stratosphärische Eiswolken in Höhen zwischen 15 und 25 km, Typ 2 PSCs oder auch Perlmuttwolken genannt, wurden in der Arktis schon vor mehr als 100 Jahren beobachtet [Stanford and Davis, 1974]. Sie bilden sich dort vornehmlich in orographisch induzierten, mesoskaligen Kaltgebieten. In der Antarktis dagegen treten synoptische Eiswolken häufig über mehrere Wochen auf, da hier die Temperaturen in einem Großteil des Vortex unterhalb des Frostpunkts liegen. Die Thermodynamik von reinem Eis ist natürlich schon lange bekannt. Auch der Dampfdruck von Eis von 273 K bis zu Temperaturen unterhalb stratosphärischer Relevanz ist genau bestimmt worden [Marti and Mauersberger, 1993].

2.4.1 Nukleation von Eis

Koop et al. [1995, 1997a] führten Nukleationsexperimente mit ternären Lösungen typischer stratosphärischer Zusammensetzung durch. Die gemessenen Nukleationsraten schließen eine homogene Nukleation oberhalb des Frostpunkts für die Stratosphäre aus. Auch andere Experimente (z.B. Flowreaktormessungen von Bertram et al. [1996], Clapp et al. [1997], Prenni et al. [2001], Einzelteilchenfallenexperimente von Carleton et al. [1997] und Aerosolkammerexperimente von Anthony et al. [1995, 1997]) zeigten kein Gefrieren oberhalb des Frostpunkts. Messungen an $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen mit optischen Methoden bekräftigen, daß unter stratosphärischen Bedingungen Eisnukleation nur unterhalb des Frostpunkts erfolgt [Koop et al., 1997a],

wenn kritische Eisübersättigungen von 40–70% überschritten werden. So können STS-Tröpfchen mindestens 3 K unter den Frostpunkt unterkühlt werden, bevor Eis aus der Lösung gefriert [Koop et al., 1998; Chang et al., 1999]. Für das Maß der Unterkühlung ist die Salpetersäurekonzentration ein bestimmender Faktor. Molina et al. [1993] beobachteten beispielsweise, daß das Vorhandensein von HNO_3 in einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung das Gefrieren stark fördert. Außerdem ist die Verfügbarkeit von Kristallisationskeimen ein kritischer Punkt, der einen wesentlichen Unterschied zwischen Labor und Stratosphäre ausmacht [MacKenzie et al., 1995]. Koop et al. [1997a] zeigten, daß bei Vorhandensein eines Keims die Kristallisation sehr schnell erfolgt. Als wichtig erwies sich hier der H_2SO_4 -Anteil, obwohl dieser bei tiefen Temperaturen sehr gering ist.

Auch Modelle sagen in Übereinstimmung mit Beobachtungen vorher, daß zur homogenen Nukleation von Eis eine Unterkühlung der STS-Tröpfchen von einigen Kelvin unter den Frostpunkt nötig ist [Tabazadeh et al., 1997b,a,c; Carslaw et al., 1998a,b, 1999; Wirth et al., 1999]. Neuerdings schlugen Koop et al. [2000] vor, die homogene Eisnukleation in unterschiedlichsten Lösungen allein als Funktion der Wasseraktivität zu parametrisieren. Die Wasseraktivität a_w ist definiert als Verhältnis der Wasserdampfdrücke über einer Lösung, p_w , und reinem Wasser unter den selben Bedingungen, p_w^0 ,

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^0} \quad (2.5)$$

Damit läßt sich die für eine bestimmte Nukleationsrate nötige Eisübersättigung als Funktion der Temperatur darstellen. Diese Parametrisierung stimmt mit Messungen der kritischen Eisübersättigung bei homogener Eisnukleation in unterkühlten Schwefelsäureaerosolen überein [Budz, 2002; Möhler et al., 2002], die an einer großen Klimakammer (AIDA [Möhler et al., 2001]) durchgeführt wurden. Abweichungen der experimentellen Ergebnisse zu höheren Eisübersättigungen werden dabei Ungleichgewichtseffekten zugeschrieben, d.h. der diffusionslimitierten Aufnahme von Wasserdampf in größere Tröpfchen während des Abkühlprozesses.

Der Eisnukleationsprozeß und die Kinetik des Eispartikelwachstums innerhalb eines STS-Tröpfchens sind noch wenig verstanden. Die Mehrzahl der Messungen deutet darauf hin, daß Phasenübergänge polarer stratosphärischer Aerosolpartikel zum Großteil über die Eisnukleation erfolgen müssen. Wenn sich innerhalb eines STS-Tröpfchens ein Eiskeim bildet, sind mehrere Szenarien möglich, die sich unterschiedlich auf eine anschließende Nukleation von Salpetersäurehydraten auswirken (siehe dazu Kapitel 2.5). Dies hängt ab von der Nukleationskinetik, dem Nukleati-

onsmechanismus und der Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Gas- und kondensierter Phase [Zondlo et al., 2000].

2.4.2 Stratosphärische Beobachtungen von Eis-Partikeln

LIDAR-Messungen, Satellitenbeobachtungen sowie ballon- und flugzeuggestützte Untersuchungen bestätigten die Existenz fester PSC-Partikel unterhalb des Frostpunkts in der antarktischen als auch in der arktischen Stratosphäre [World Meteorological Organization (WMO), 1999; European Commission, 2001]. Diese Typ 2 PSCs sind charakterisiert durch hohe Rückstreuverhältnisse (> 10 im Sichtbaren und Infraroten) und hoher Depolarisation ($> 1.5\%$). Messungen der Größenverteilung mit optischen Methoden zeigen, daß Typ 2 PSC-Partikel Durchmesser von 2 bis zu 25 μm besitzen. Sie sind damit größer als Typ 1 PSC-Partikel. Ihre Konzentration liegt typischerweise zwischen 10^{-4} und 10^{-2} cm^{-3} , das Gesamtpartikelvolumen kann bis zu $10 \mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3}$ anwachsen.

Wegen ihrer Größe ist ihre gravitationsbedingte Sedimentationsrate relativ hoch. Abhängig von der Partikelgröße erreichen sie bis zu 1 km pro Tag [Hamill and Toon, 1991; Müller and Peter, 1992]. Eine gelegentliche Dehydrierung der Stratosphäre und Rehydrierung in tieferen Höhen, wie sie von Fahey et al. [1990], Gandrud et al. [1990] und Vömel et al. [1995] beobachtet wurde, ist die Folge. Durch Kondensation von HNO_3 kann sich eine dünne säurehaltige Flüssigkeitsschicht auf der Oberfläche des Eiskristalls bilden. Falls diese Schicht gefriert, erhält das Eisteilchen einen festen NAT-Überzug, wodurch die Wachstums- und Verdampfungskinetik des Teilchen drastisch geändert würde [Koop et al., 1998]. So könnte auch bei Temperaturen über dem Frostpunkt das Verdampfen von Wasser durch das NAT-coating gehemmt werden, was die Lebensdauer des Eisteilchens und dessen Sedimentationscharakteristik wesentlich beeinflusst [Peter et al., 1994, 1999; Middlebrook et al., 1996; Biermann et al., 1998]. Neben der Dehydrierung der Stratosphäre verursacht die Ko-Kondensation von Salpetersäure aber auch einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zu Denitrifizierung [Vömel et al., 1997].

2.5 Salpetersäuretrihydrat

Der Dampfdruck von Salpetersäuretrihydrat (nitric acid trihydrat, NAT) wurde mit hoher Genauigkeit von Hanson and Mauersberger [1988a] bestimmt. Bei typischen HNO_3 - und H_2O -Mischungsverhältnissen in der unteren polaren Stratosphäre liegt

die NAT-Gleichgewichtstemperatur bis zu 7 K über dem Frostpunkt. Dies ist ein dramatischer Unterschied, wenn man bedenkt, daß die großräumigen Temperaturen in arktische Stratosphäre den Frostpunkt selten erreichen. Die Laboruntersuchungen von Hanson and Mauersberger [1988a] zeigten, daß NAT das thermodynamisch stabile Hydrat der Salpetersäure unter kalten stratosphärischen Bedingungen ist. Im Prinzip gab es jedoch bis vor kurzem keinen zwingenden Beweis für die tatsächliche Existenz von NAT in der polaren Stratosphäre. Die beobachteten depolarisierenden, festen Partikel könnten im Prinzip auch ein anderes Hydrat sein, z.B. Salpetersäuredihydrat (NAD) oder -pentahydrat (NAP). Erst kürzlich gelang durch eine in-situ Kompositionsanalyse mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Aerosolmassenspektrometer der Nachweis von NAT in der Stratosphäre [Voigt et al., 2000a; Schreiner et al., 2002a].

Zur der Bildung von NAT-Partikeln sind verschiedene Szenarien denkbar, einige sind von größerer Relevanz für die Stratosphäre, andere eher unwahrscheinlich. Im Folgenden werden einzelne Wege näher erläutert, die zur Bildung von NAT führen können. Eine Zusammenfassung findet sich bei Carslaw et al. [1999], die auf ein ausführlicheres Schema bei Koop et al. [1997b] zurückgeht.

2.5.1 Homogene Nukleation von NAT

Ursprünglich dachte man, daß ein möglicher Weg zur Bildung von NAT unter stratosphärischen Bedingungen die homogene Nukleation aus einem unterkühlten binären oder ternären Lösungströpfchen ist. Tabazadeh et al. [1995] beispielsweise vermuteten, daß die Nukleation von festen $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Phasen auftreten könnte, wenn die Temperatur lange genug unter der NAT-Gleichgewichtstemperatur T_{NAT} bliebe. Als alternativer Weg zur Bildung von kristallinen $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Partikeln war die Nukleation von metastabilem Salpetersäuredihydrat (NAD) anstelle von NAT erwogen worden, oder die Bildung von NAT über höhere metastabile Hydrate, z.B. Pentahydrat [Tolbert and Middlebrook, 1990; Worsnop et al., 1993; Marti and Mauersberger, 1994]. In der Tat zeigte sich bei Laborexperimenten von Worsnop et al. [1993], daß sich metastabiles NAD leicht bildet, wogegen das stabile NAT erst durch die Konversion von NAD zu NAT entsteht.

Die Gefrierexperimente von Koop et al. [1995, 1997b] bewiesen jedoch systematisch, daß die homogenen Nukleationsraten binärer und ternärer Lösungen mit Zusammensetzungen entsprechend stratosphärischen Tröpfchen im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperaturen von 188 bis 273 K extrem niedrig sind. Homo-

genes Gefrieren stratosphärischer Aerosole ist somit als möglicher Bildungsmechanismus von PSCs ausgeschlossen. Diese Ergebnisse stimmen mit Aerosolexperimenten flüssiger Salpetersäurelösungen überein [Bertram and Sloan, 1998b,a; Bertram et al., 2000; Prenni et al., 1998; Salcedo et al., 2001]. Dennoch befürworteten Tabazadeh et al. [2001], daß große Salpetersäurehydratpartikel, deren Sedimentation zu signifikanter Denitrifizierung der polaren Stratosphäre führt, durch homogene Nukleation von NAT oder NAD aus STS-Tröpfchen entstehen können, basierend auf einer Extrapolation von Aerosolnukleationsdaten aus Laborexperimenten [Salcedo et al., 2001] auf stratosphärische Bedingungen. Die angewandte Extrapolation steht jedoch im Widerspruch zu neuesten Untersuchungen von Knopf et al. [2002]. Die Analyse ihrer experimentellen Daten zeigt in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [Koop et al., 1995, 1997b], daß die homogenen NAT/NAD Nukleationsratenkoeffizienten in STS-Aerosolen unter stratosphärischen Bedingungen äußerst niedrig sind ($< 8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ für NAT bzw. $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ für NAD). Sie sind damit um mehrere Größenordnungen niedriger als Nukleationsratenkoeffizienten, die in aktuellen Modellstudien der stratosphärischen Denitrifizierung verwendet werden [Tabazadeh et al., 2001], und können die beobachteten Partikelkonzentrationen nicht erklären, ebenso wenig die aufgetretene Denitrifizierung. Eine erneute Analyse der experimentellen Daten zu homogenen Gefrieren konzentrierter wässriger Salpetersäurelösungströpfchen ergab Hinweise auf eine „pseudo-heterogene“ Nukleation an der Grenzschicht zwischen der Lösung und der Gasphase, sodaß homogene Nukleationsprozesse eher oberflächen- als volumenabhängig sein könnten [Tabazadeh et al., 2002]. Die Frage, welche Rolle die homogene Nukleation von Salpetersäurehydraten auf stratosphärischen Zeitskalen spielt, ist somit immer noch offen. Dieser Mechanismus könnte evtl. in der Antarktis eine Rolle spielen, wo die Temperaturen über einen langen Zeitraum kalt bleiben.

Als weiterer Mechanismus wurde von Tabazadeh et al. [1995] und Tabazadeh and Toon [1996] das Auftreten von amorphen Zuständen erwogen, wobei sich HNO_3 -Moleküle aus der Umgebung eines Eiskeims ohne Hydratbildung auf dessen Oberfläche anlagern, was zu einem Gefrieren von amorphem Glas oder zu einer festen Eis- HNO_3 -Verbindung führen könnte. Jedoch liegen die dafür notwendigen Temperaturen von $\sim 155 \text{ K}$ [Ji et al., 1996] deutlich unter Temperaturen der polaren Stratosphäre. Daher erscheint es unwahrscheinlich, daß ein Mechanismus wie dieser in PSCs auftritt. Beobachtungen, die mit der Existenz amorpher Zustände erklärt wurden [Larsen et al., 1996], gehen wahrscheinlich auf flüssige Partikel oder Mischungen fester und flüssiger Phasen zurück [Larsen et al., 2000]. Gefrierexperimenten

te von Koop et al. [1997a] widerlegten schließlich die Existenz amorpher Partikel unter stratosphärischen Bedingungen, da bei Vorhandensein eines Keims die Kristallisation ternärer Lösungen sehr schnell erfolgt. So können Verunreinigungen in stratosphärischen Teilchen, z.B. meteoritisches Material, organische Verbindungen oder Ruß [Murphy et al., 1998], eine Schlüsselrolle im Gefrierprozeß spielen [Drdla et al., 1994; MacKenzie et al., 1995]. Ebenso könnte heterogene Nukleation auf Keimen erfolgen, die speziell für die Bildung von Hydraten geeignet sind [Drdla, 1996].

2.5.2 Heterogene Nukleation von NAT auf Eis

Für den wahrscheinlichsten Weg der NAT-Nukleation hielt man zwischenzeitlich die heterogene Nukleation von NAT auf Eis [World Meteorological Organization (WMO), 1999]. Eis nukleiert homogen einige Kelvin unter T_{Eis} in STS-Tröpfchen. Salpetersäurehydrate könnten im Folgenden heterogen auf dem Eiskristall nukleieren. Steigt die Temperatur über den Frostpunkt, schmilzt das Eis und NAT bleibt zurück.

Wenn ein Eiskeim innerhalb eines STS-Tröpfchens nukleiert, sind, wie bereits erwähnt wurde, mehrere Szenarien möglich, die sich unterschiedlich auf eine anschließende Nukleation von Salpetersäurehydraten auswirken. Falls die Gefrierate von Eis aus der Flüssigkeit langsamer ist, als die Rate mit der sich Wassermoleküle an der Oberfläche anlagern und ins Innere des Tröpfchens diffundieren können, bliebe die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase. Dies würde dem Eiskeim erlauben bis zu seiner Gleichgewichtsgröße zu wachsen, wobei das Volumen der auf seiner Oberfläche verbleibenden unterkühlten $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Flüssigkeit gleich dem Volumen des ursprünglichen Aerosolpartikels wäre. Je nach Größe bis zu der das Eisteilchen wächst, kann es noch komplett von einer flüssigen $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Schicht bedeckt sein, oder diese durchbrechen. Bei diesem Szenario besteht die Möglichkeit, daß ein kristallines $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Hydrat heterogen auf dem vorhandenen Eiskeim nukleiert [Middlebrook et al., 1992; Hanson, 1992; Biermann et al., 1998]. Koop et al. [1995] zeigte jedoch, daß ein Eiskristall, der aus einer Lösung wächst, kein geeigneter Nukleationskeim zur Bildung irgend eines Hydrats ist. Auch Zondlo et al. [2000] schlossen aus Laborexperimenten, daß die Nukleation von NAT oder NAD auf Eis relativ langsam ist, solange die Experimente im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt wurden. Dies bestätigen Untersuchungen an der AIDA-Klimakammer. Dort wurden Experimente zur homogenen Eisnukleation im ternären

$\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System durchgeführt, bei denen jedoch keine NAT-Nukleation auftrat [Budz, 2002]. Dieser Weg der NAT-Bildung via Eis dürfte daher vor allem in der kalten Antarktis eine wichtige Rolle spielen.

Wenn jedoch die den Eiskeim umgebende Flüssigkeit nicht im Gleichgewicht mit dem Eiskeim bleibt, d.h. falls die Gefrierate von Wassermolekülen auf den Eiskeim größer ist, als die Rate mit der Wassermoleküle in das Tröpfchen aufgenommen werden und in das Innere diffundieren, würde dies zu einer immer höheren Salpetersäurekonzentration in der Flüssigkeit führen. Besonders bei konzentrierten Lösungen mit $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3 < 3:1$ könnte die homogene Nukleation von NAT oder NAD aus der Flüssigkeit auftreten [Prenni et al., 1998; Bertram and Sloan, 1998a]. Falls die Nukleation von kristallinen Hydraten auftreten sollte, würden die Teilchen aus einem Eis- und einem NAT/NAD-Kern bestehen, umgeben von einer flüssigen Lösung mit Ungleichgewichtszusammensetzung [Zondlo et al., 2000]. Ungeachtet dessen, ob die umgebende Flüssigkeit im Gleichgewicht bleibt, besteht die Möglichkeit, daß NAT/NAD aus einer stark übersättigten Gasphase auf dem vorhandenen Eiskeim nukleiert [Carslaw et al., 1998a; Wirth et al., 1999], falls der Eiskristall die flüssige Schicht durchbrochen hat. Dies wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. In beiden Fällen würde man einen aus Eis und NAT/NAD zusammengesetzten Kristall erwarten, der ganz oder teilweise von einer flüssigen Schicht umgeben ist. Falls der Eiskristall komplett von einer Flüssigkeitsschicht umgeben ist und diese Schicht gefriert, erhält das Eisteilchen einen festen NAT-Überzug [Koop et al., 1998; Zondlo et al., 2000]. Wie bereits erläutert kann dadurch die Lebensdauer und die Sedimentationscharakteristik des Eisteilchens wesentlich beeinflußt werden [Peter et al., 1994, 1999; Middlebrook et al., 1996; Biermann et al., 1998].

2.5.3 Gefrieren in mesoskaligen Temperaturfluktuationen

Ein weiterer Nukleationsmechanismus ist das Gefrieren von unterkühlten ternären Tröpfchen, die sich aufgrund von mesoskaligen Temperaturfluktuationen, wie sie in orographisch induzierten Schwerewellen (Leewellen) auftreten, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Modellstudien von Meilinger et al. [1995], Tsias et al. [1997], Backmeister et al. [1999] und Voigt et al. [2000b] zeigen, daß schnelle Temperaturfluktuationen von bis zu 150 K pro Stunde zu Ungleichgewichtszusammensetzungen von ternären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen führen können. Da die HNO_3 -Aufnahme von größeren Tröpfchen diffusionsbedingt verzögert ist, nähern sich kleine Tröpfchen einer nahezu binären $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Zusammensetzung (52wt%

HNO_3 , 48wt% H_2O) mit einer Stöchiometrie ähnlich der von NAT oder NAD an [Meilinger et al., 1995]. Dies könnte die homogene Nukleation von NAT-Partikeln aus Lösungströpfchen begünstigen, oder zur homogenen bzw. heterogenen Kristallisation aus der einen Eiskristall umgebenden unterkühlten Flüssigkeitsschicht führen [Bertram and Sloan, 1998a; Prenni et al., 1998; Zondlo et al., 1998]. Wie bereits erwähnt, könnte NAT/NAD auch aus einer stark übersättigten Gasphase auf dem vorhandenen Eiskeim nukleieren, falls der Eiskristall die flüssige Schicht durchbrochen hat. Luo et al. [2002] zeigten, daß große Kühlraten in Schwerewellen nicht nur moderate NAT Sättigungsverhältnisse ($S_{\text{NAT}} < 30$) über STS-Tröpfchen verursachen, sondern zur NAT-Sättigungsverhältnissen von über 500 in der Gasphase führen können. In Übereinstimmung mit Labormessungen und Modellrechnungen fördern solch extreme Übersättigungen die Depositionsnukleation von NAT auf Eis oder auf anderen festen Oberflächen, solange sie nicht komplett mit STS bedeckt sind. Da mesoskalige Abkühlereignisse zudem die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Eiswolken erhöhen, spielt dieser mögliche Weg der NAT-Bildung vor allem in der Arktis eine wichtige Rolle, wenn synoptische Temperaturen oberhalb des Frostpunkts die heterogene Nukleation von Salpetersäurehydraten auf Eis verhindern. [Carslaw et al., 1998b, 1999].

2.5.4 Heterogene Nukleation von NAT auf SAT

Schwefelsäuretetrahydrat (SAT) ist das stabile H_2SO_4 -Hydrat im stratosphärisch relevanten Temperaturbereich (192–215 K), das sich bilden kann, wenn Aerosole aus binären Schwefelsäure-Wasser-Lösungen gefrieren [Peter et al., 1992]. Laboruntersuchungen von Zhang et al. [1996] zeigen, daß sich bei hohen Konzentrationen von Salpetersäure und Wasser in der Gasphase NAT auf einer SAT-Oberfläche oberhalb des Frostpunkts aufgrund von Depositionsnukleation bilden kann, obwohl die Nukleation von Salpetersäurehydraten auf einer SAT-Oberfläche stark gehemmt ist [Iraci et al., 1995; MacKenzie et al., 1995]. Die Nukleationsbarriere wird jedoch deutlich erniedrigt, wenn die SAT-Oberfläche durch vorausgegangene Nukleation und Verdampfen von NAT konditioniert wurde (Preactivation). Die Aktivierung könnte die Kristallstruktur von SAT verändern, sodaß sie dem Kristallgitter von NAT ähnlich wird. Zur Nukleation von NAT auf bereits aktiviertem SAT sind Temperaturen von einigen Kelvin unter T_{NAT} notwendig.

Weniger offensichtlich, aber mit wichtigen Konsequenzen für die Bildung von PSCs, ist die Verflüssigung von SAT-Partikeln beim Abkühlen einige Kelvin über

dem Frostpunkt. Koop and Carslaw [1996] vermuteten, daß der verbleibende Kern von SAT-Partikel, die durch HNO_3 -Aufnahme schmelzen, zur heterogenen Nukleation von NAT führen kann. Dieser Mechanismus der heterogenen Nukleation von NAT auf SAT wurde in neuere Laboruntersuchungen von Iraci et al. [1998] besätigt. Sollte jedoch kein NAT nukleieren, kann die Verflüssigung von SAT zu einer Rückführung des gesamten Aerosolensembles in den flüssigen Zustand führen.

Beide Mechanismen hängen von der Existenz von SAT in der polaren Stratosphäre ab. Bisher gibt es dafür wenig Belege, Rosen et al. [1993] und Adriani et al. [1995] schlossen beispielsweise aus LIDAR-Messungen auf die Existenz schwefelsäurehaltiger Festkörper in der Stratosphäre. Es ist unwahrscheinlich, daß sich SAT durch homogene Nukleation bildet [Luo et al., 1994], eher über heterogene Nukleation auf NAT oder Eis [Koop et al., 1997a]. Damit ist einerseits wiederum ein Temperaturverlauf notwendig, der eine Nukleation von Eis ermöglichen. Andererseits können SAT-Partikel aufgrund ihres relativ hohen Schmelzpunkts (210–218 K, abhängig von der relativen Feuchtigkeit [Middlebrook et al., 1993]) wärmere Phasen überstehen, und anschließend die Bildung von NAT ermöglichen, ohne daß erneut sehr tiefe Temperaturen notwendig sind.

2.5.5 Stratosphärische Beobachtungen von NAT-Partikeln

Feste PSC-Partikel oberhalb des Frostpunkts (Typ 1a PSCs) verursachen Rückstreuverhältnisse bis zu 20 im Sichtbaren und nahen Infraroten und hohe Depolarisation ($> 1.5\%$), typische Größenverteilung von 1a PSCs liegen bei Radien von 0.5 bis $2.55 \mu\text{m}$ und Konzentration $< 0,1 \text{ cm}^{-3}$. Das Gesamtaerosolvolumen beträgt etwa $1 \mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$ und ist damit wesentlich kleiner als das von Eisteilchen, bei denen das Volumen bis auf $10 \mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$ anwachsen kann [World Meteorological Organization (WMO), 1999; European Commission, 2001]. Eine Klimatologie von 30 Starts ballongetragener Backscattersonden zeigt, daß Typ 1a PSCs häufig in der arktischen Stratosphäre auftreten [Larsen et al., 1996, 1997]. Der indirekte Nachweis von NAT durch optische Teilchencharakterisierung bekräftigte die Existenz fester Salpetersäurehydrate in der Stratosphäre [Carslaw et al., 1998a,b]. Die Beobachtung deuteten darauf hin, daß sich Typ 1a Teilchen sich erst nach einigen Tagen mit Temperaturen unterhalb T_{NAT} zu bilden scheinen, im Gegensatz zu Typ 1b PSCs, die schon nach kurzen Zeitperioden mit kalten Temperaturen bildeten [Toon et al., 2000; Salcedo et al., 2001]. Messungen in Leewellen zeigten aber auch das Auftreten von Typ 1a Teilchen nach wesentlich kürzerer Zeit windabwärts von Eiswolken [Deshler et al., 2000; Lar-

sen et al., 2000, 2002; Dörnbrack et al., 2001, 2002], was die Bildung von NAT via Eis nahelegt. Der erste direkte Beweis für die Existenz von NAT-Partikeln in PSCs gelang durch eine in-situ Kompositionsanalyse von PSC-Partikeln mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Aerosolmassenspektrometer. Während dieser Messungen zeigten sich wiederholt Wolkenschichten, deren $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnis bei 3 lag [Voigt et al., 2000a; Schreiner et al., 2002a].

NAT-Rocks

Während der SOLVE/THESEO-Kampagne im Januar 2000 wurden in der arktischen Stratosphäre ungewöhnlich große, HNO_3 -reiche, vermutlich aus NAT bestehende Partikel mit Radien von 5 bis 10 μm beobachtet [Fahey et al., 2001]. Auch Messungen von Voigt [2000] und Schreiner et al. [2002a] zeigten große ($r \sim 2\text{--}5 \mu\text{m}$), HNO_3 -reiche Teilchen (siehe Kapitel 5). Über den Mechanismus, der zur Bildung dieser sogenannten NAT-Rocks führt gibt es verschiedene Theorien, jedoch fehlen bisher experimentelle Hinweise. Um die beobachtete polare Denitrifizierung zu erklären, vermuteten Waibel et al. [1999] heterogene NAT-Nukleation als Salpetersäurehydrat-Bildungsmechanismus. Homogene Nukleation, wie sie von Tabazadeh et al. [2001] vorgeschlagen wurde, halten Knopf et al. [2002] für unwahrscheinlich. Da HNO_3 und H_2O nur in begrenzter Menge verfügbar sind, ist es nicht möglich, daß sämtliche Hintergrundaerosole zu großen Partikeln anwachsen. Es findet daher ein selektives Partikelwachstum statt. Während das Hintergrundaerosol in Konzentrationen von $\sim 10 \text{ cm}^{-3}$ vorliegt, traten die großen NAT-Partikel nur in Konzentrationen von $\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ auf [Fahey et al., 2001]. Fueglistaler et al. [2002] schlugen vor, daß Typ 1a-PSCs mit hoher Konzentration von NAT-Partikeln ($N > 0.01 \text{ cm}^{-3}$) als Quelle für große, HNO_3 -reiche Teilchen dienen können, falls die Luftmassen unterhalb dieser sog. Mutterwolken bzgl. NAT übersättigt sind. Wenn einzelne NAT-Teilchen von der Unterkante der Wolke in die HNO_3 -reichen Luftmassen fallen, wachsen sie rasch zu großen Partikeln an, wodurch sich wiederum ihre Sedimentationsgeschwindigkeit erhöht. Nachfolgende Partikel erfahren eine HNO_3 -verarmte Umgebung, was ihr Wachstum und das Absinken verzögert. Die rasche Sedimentation großer HNO_3 -reicher Teilchen und die damit einhergehende effiziente Denitrifizierung spielt in der arktischen Stratosphäre eine entscheidende Rolle [Santee et al., 2000; Fahey et al., 2001], wie in Kapitel 2.7 weiter aufgeführt wird.

2.6 PSC-Bildung in einer Leewelle

Zusammenfassend werden im Folgenden die chemischen und mikrophysikalischen Mechanismen, die bei der Bildung und Entwicklung von PSCs eine Rolle spielen, am Beispiel einer Leewelle dargestellt (Abbildung 2.2, nach [Zondlo et al., 2000]).

- (a) Bei einer Temperatur von 200 K besteht das stratosphärische Hintergrund-aerosol aus wässriger Schwefelsäure mit einer Konzentration von ~ 50 wt% H_2SO_4 [Carslaw et al., 1994; Tabazadeh et al., 1994b]. Typische Gasphasenmischungsverhältnisse, die unter diesen Bedingungen bei der Aerosolbildung eine wichtige Rolle spielen, sind ~ 5 ppmv H_2O , 10 ppbv HNO_3 und < 1 pptv H_2SO_4 .
- (b) Wenn Lufpakete aufgrund der Orographie angehoben werden, expandieren sie und kühlen adiabatisch ab.
- (c) Bei Temperaturen unter ~ 200 K, beginnen die flüssigen $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole Wasser und Salpetersäure aus der Gasphase aufzunehmen und wachsen einige Kelvin unterhalb von T_{NAT} , aber oberhalb des Frostpunkts (~ 188 K bei 5 ppmv H_2O und 60 mbar), massiv an und werden zu unterkühlten ternären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Lösungströpfchen (STS) [Carslaw et al., 1994; Tabazadeh et al., 1994b].
- (d) Wenn die Temperatur weiter fällt, werden die Aerosolpartikel zunehmend wasser- und salpetersäurereicher, sie erreichen mitunter beinahe eine binäre Zusammensetzung mit nur noch Spuren von H_2SO_4 .
- (e) Die STS-Tröpfchen können bis auf einige Kelvin unter den Frostpunkt unterkühlt werden, bevor Eiskristalle im Tröpfchen ausfrieren. Wie Modelle vorhersagen und Beobachtungen zeigen, ist zur Nukleation von Eis eine Unterkühlung der STS-Tröpfchen von mindestens 3 K unter den Frostpunkt nötig (siehe z.B. Koop et al. [1998], Möhler et al. [2002]). Im thermodynamischen Gleichgewicht erwartet man, daß sich ein Eiskristall bildet, der ganz oder teilweise von einer flüssigen Schicht umgeben ist. Es erscheint unwahrscheinlich, daß unter Gleichgewichtsbedingungen bei den in einer Leewellen gegebenen kurzen Zeitskalen NAT heterogen auf einem Eiskeim nukleiert [Koop et al., 1995; Zondlo et al., 2000]. Allerdings können schnelle Temperaturänderungen zu beträchtlichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht

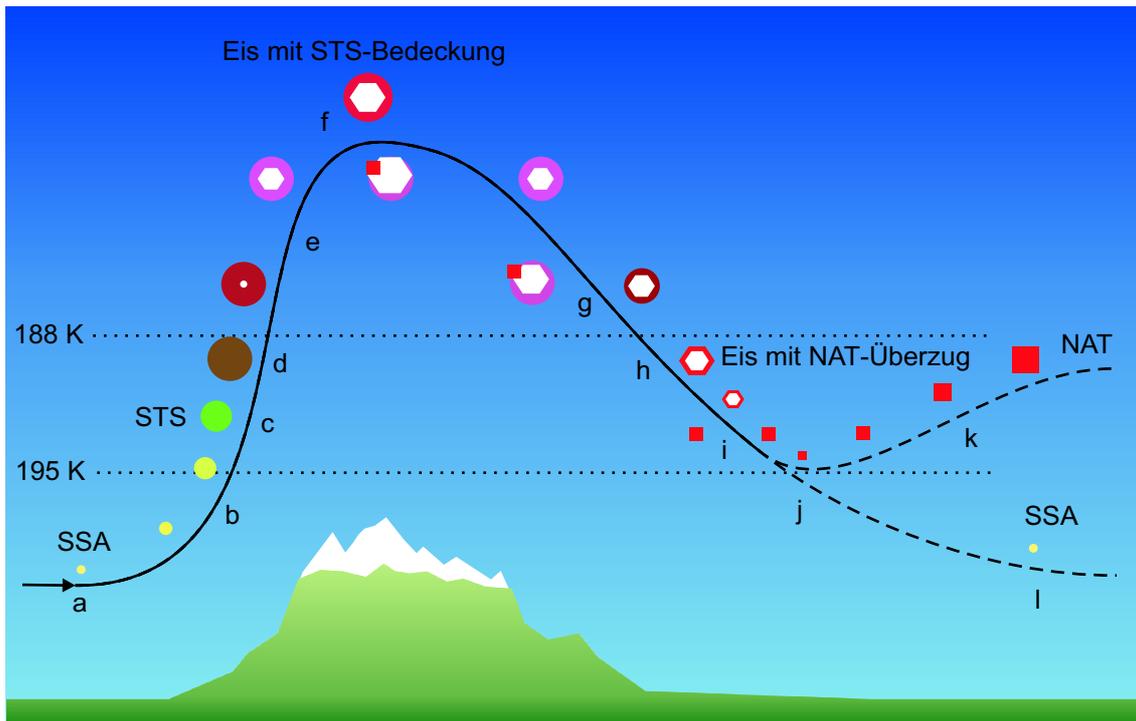


Abbildung 2.2: Schema der PSC-Partikelbildung (rund = flüssig, eckig = fest) in einer typischen, orographisch induzierten Leewellensituation, weitere Erläuterung siehe Text (nach Zondlo et al. [2000]).

führen [Meilinger et al., 1995; Tsias et al., 1997; Backmeister et al., 1999; Voigt et al., 2000b]. Die Ungleichgewichtszusammensetzung kleiner STS-Tröpfchen könnte der Stöchiometrie von NAT oder NAD ähnlich werden und so die homogene Kristallisation von Salpetersäurehydraten begünstigen oder die heterogene Nukleation auf dem Eiskeim ermöglichen [Bertram and Sloan, 1998a; Prenni et al., 1998; Zondlo et al., 1998]. NAT/NAD könnte auch aus einer stark übersättigten Gasphase auf dem vorhandenen Eiskeim nukleieren, falls der Eiskristall die flüssige Schicht durchbrochen hat (Depositionsnukleation) [Luo et al., 2002].

- (f) Aufgrund der oben geschilderten möglichen Nukleationsmechanismen ist es am wahrscheinlichsten, daß am Gipfelpunkt der Leewelle entweder Eisteilchen umgeben von einer Flüssigkeitsschicht vorhanden sind oder Teilchen, die sowohl aus einem NAT- als auch aus einem Eiskern bestehen und welche ganz oder teilweise von Flüssigkeit umgeben sind.

- (g) Wenn die Luftmassen absinken, erwärmen sie sich adiabatisch. Falls eine Nukleation von NAT beim Abkühlen noch nicht erfolgt ist, besteht nun beim Erwärmen noch einmal die Möglichkeit dazu. Man erwartet, daß bei einem von Flüssigkeit umgebenen Eisteilchen H_2O -Moleküle gegenüber HNO_3 -Molekülen bevorzugt desorbieren, was wiederum zu einer hochkonzentrierten $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Flüssigkeitsschicht auf dem Eiskern und evtl. zu einer homogenen oder heterogenen Nukleation von NAT oder NAD führt, wie unter Punkt (e) beschrieben.
- (h) Falls der Eiskern komplett von einer Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, kann diese gefrieren, sodaß das Eisteilchen mit einer festen Salpetersäurehydratschicht überzogen und quasi versiegelt wird. [Koop et al., 1998; Zondlo et al., 2000].
- (i) Sollte in einem PSC-Partikel ein Eis- und ein NAT-Kern koexistieren, so verdampft zunächst das Eis, wenn die Temperatur über den Frostpunkt steigt, und das NAT-Teilchen bleibt übrig. Eine komplette Bedeckung des Eiskristalls mit einer NAT-Schicht dagegen kann die Verdampfungsrate von Wasser deutlich reduzieren und dem Eisteilchen eine wesentliche längere Lebensdauer ermöglichen [Peter et al., 1994, 1999; Middlebrook et al., 1996; Biermann et al., 1998]. So wurden Eiswolken windabwärts von Leewellenereignissen weit über die erwartete Lebensdauer hinaus beobachtet [Deshler, 1994].
- (j) Steigt die Temperatur weiter an, wird irgendwann der Punkt erreicht, an dem das Eis trotz der NAT-Bedeckung komplett verdampft. Übrig bleiben flüssige STS-Tröpfchen, falls keine Nukleation eingetreten ist, oder kleine NAT- oder NAD-Teilchen in geringer Konzentration.
- (k) Die kleinen NAT-Partikel können HNO_3 und H_2O aufnehmen, falls die Temperatur unter T_{NAT} bleibt, und so zu größeren NAT-Kristallen anwachsen. Weit windabwärts von Leewellen sind somit große NAT-Partikel zu erwarten, was Beobachtungen bestätigen [Voigt et al., 2000a; Schreiner et al., 2002a]. Ein solches Szenario kann gravierende Auswirkungen auf die arktische Stratosphäre und auf den Ozonabbau haben. PSC-Partikel bilden sich zwar in mesoskalig begrenzten Regionen, können sich aber synoptisch ausbreiten, falls die Temperaturen T_{NAT} nicht überschreiten.
- (l) Erst wenn die Temperatur über T_{NAT} steigt, verdampfen die NAT-Partikel und kleine binäre Lösungströpfchen bleiben übrig. Um erneut kristalline PSC-

Partikel zu bilden, ist es aller Wahrscheinlichkeit nach nötig, daß die Temperaturen wieder unter den Frostpunkt fallen.

Beobachtungen zeigen, daß die meisten PSCs nicht als reine Typ 1a oder reine Typ 1b PSCs existieren [Shibata et al., 1997; Stein et al., 1999; Deshler et al., 2000; Biele et al., 2001]. Die unterschiedlichen Partikeltypen liegen entweder nebeneinander in unterschiedlichen Wolkenschichten oder als tatsächliche Mischungen vor. Dies hängt von der Temperaturvorgeschichte und von der aktuellen Temperaturverteilung ab.

2.7 Denitrifizierung der Stratosphäre

Die Denitrifizierung der Stratosphäre, d.h. die permanente Entfernung von reaktivem Stickstoff durch gravitationsbedingte Sedimentation von salpetersäurehaltigen Partikeln, fördert die katalytische Ozonzerstörung erheblich. Reaktive Stickstoffverbindungen sind notwendig, damit über die Reaktion (1.4) ozonzerstörende Halogenverbindungen (z.B. ClO) deaktiviert werden, d.h. in neutrale Reservoirgase (z.B. HCl oder ClONO₂) überführt werden. Die HNO₃-Verarmung der Stratosphäre ist ein häufig beobachtetes Charakteristikum der antarktischen Stratosphäre, tritt aber in kalten Wintern auch in der Arktis auf [World Meteorological Organization (WMO), 1999].

Das Potential von PSCs zur Denitrifizierung der Stratosphäre wird von der Frage bestimmt, wie sich ausreichend große HNO₃-haltige Partikel bilden können [Carslaw et al., 1999; Fahey et al., 2001].

Die Aufnahme von HNO₃ in viele flüssige Teilchen kann prinzipiell nicht zu Denitrifizierung führen, da die verfügbare HNO₃ lediglich ausreicht, um die Tröpfchen auf einen Radius von etwa 0.5 μ m anwachsen zu lassen. Teilchen dieser Größe fallen nur etwa 40 m pro Tag, bei weitem zu wenig für eine effiziente Denitrifizierung. Statt dessen ist nach dem heutigen Stand des Wissens die Bildung weniger fester, großer NAT-Partikel die zentrale Voraussetzung für Denitrifizierung. Nur diese Partikel können zu einer ausreichenden Größe anwachsen, sodaß sie signifikante Sedimentationsgeschwindigkeiten erreichen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Aerosole ist proportional zur Dichte des Teilchens und zum Quadrat des Radius. Somit spielt hier wiederum die Bildung fester Partikel und damit die atmosphärische Temperatur eine Schlüsselrolle. Carslaw et al. [1999] vermuten, daß Eisbildung notwendig ist, um arktische Denitrifizierung einzuleiten. Tabazadeh et al. [2000, 2001] dagegen glauben, daß die Denitrifizierung auch durch NAT/NAD-Partikel erklärt werden kann, ohne

daß die Temperaturen notwendigerweise unter den Frostpunkt fallen. Wichtig sind auch selektive Mechanismen, die nur eine geringe Anzahl von Salpetersäurehydratpartikeln eines Aerosolensembles durch die Aufnahme der in der Gasphase vorhandenen HNO_3 stark anwachsen lassen (NAT-Rocks), wodurch sie Fallgeschwindigkeiten von mehr als 80 m pro Tag erreichen können und große Mengen Salpetersäure aus der Stratosphäre transportieren. Eine Reihe von Beobachtungen [Fahey et al., 1990; Gandrud et al., 1990; Vömel et al., 1995] zeigen zudem die gelegentliche Dehydrierung der Stratosphäre und Rehydrierung in tieferen Höhen, hervorgerufen durch das Absinken von Eisteilchen. Auch sie tragen zur Denitrifizierung bei, wenn Salpetersäure auf den Eiskristallen co-kondensiert.

Die Temperaturen in der Arktis stehen derzeit an der Schwelle zu einer effektiven Denitrifizierung. Daß die Denitrifizierung entscheidend ist für das Ausmaß des Ozonabbaus in der Arktis zeigen u.a. Modellstudien von Waibel et al. [1999]. Es mehrt sich die wissenschaftliche Besorgnis, daß stratosphärische Temperaturen beispielsweise aufgrund der zunehmenden CO_2 -Belastung und des dadurch verursachten Treibhauseffekts abnehmen könnten. In der Zukunft würde dies zu einem stärkeren und länger andauernden polaren Vortex führen und damit zu einer weiter verbreiteten PSC-Bildung. Dies hat zur Folge, daß die effektive Ozonzerstörung trotz abnehmender Chlorkonzentration weiterhin stattfindet und die Regeneration der Ozonschicht verzögert wird [Shindell et al., 1998; Danilin et al., 1998; Waibel et al., 1999].

Kapitel 3

Instrumentierung der Ballongondel

Zur quantitativen Kompositionsanalyse von PSC-Partikeln ist am Max-Planck-Institut für Kernphysik ein ballongetragenes Aerosolmassenspektrometer (AMS) entwickelt worden, dessen experimentelle Anforderungen und Aufbau in den folgenden Abschnitten beschrieben wird. Die Konzeption des Aerosolmassenspektrometers zielt dabei nicht auf eine Analyse einzelner Partikel ab, sondern liefert in erster Linie integrale Information über PSC-Schichten, speziell $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnisse. Erste in-situ Messungen mit dem AMS in PSCs wurden in den Wintern 1997/1998 und 1999/2000 erfolgreich durchgeführt. Bis dahin war trotz intensiver Forschungsaktivität auf diesem Gebiet eine Bestimmung der PSC-Partikelzusammensetzung nicht möglich. Um neben der Kompositionsanalyse eine umfassende Untersuchung der physikalischen und optischen Eigenschaften der PSC-Partikel zu ermöglichen, sind auf einer Ballongondel neben dem Aerosolmassenspektrometer zwei Backscattersonden montiert, die in erster Linie Rückschlüsse auf die Phase der Partikel erlauben, und vier optische Teilchenzähler, mit denen die Konzentration und Größenverteilung der Teilchen bestimmt wird. Auch die Funktionsweise dieser Instrumente wird im Folgenden kurz erklärt. Zur Charakterisierung der PSC-Partikel ist außerdem die genaue Kenntnis von atmosphärischer Temperatur, Druck, Wasser- und Salpetersäuremischungsverhältnissen in der Gasphase notwendig. Diese Parameter gehen beispielsweise in die Berechnung der kritischen Temperaturen für NAT, STS und Eis ein. Daher sind auf der Ballongondel mehrere Temperatur- und Drucksensoren vorhanden. Ein Taupunkthygrometer erlaubt die Bestimmung des Wassermischungsverhältnisses. Salpetersäure in der Gasphase wurde leider nicht gemessen, daher wur-

den für die untere Stratosphäre typische HNO_3 -Mischungsverhältnisse von 5 bzw. 10 ppbv angenommen. Abbildung 3.1 zeigt ein Foto der Ballongondel und identifiziert die einzelnen Geräte.

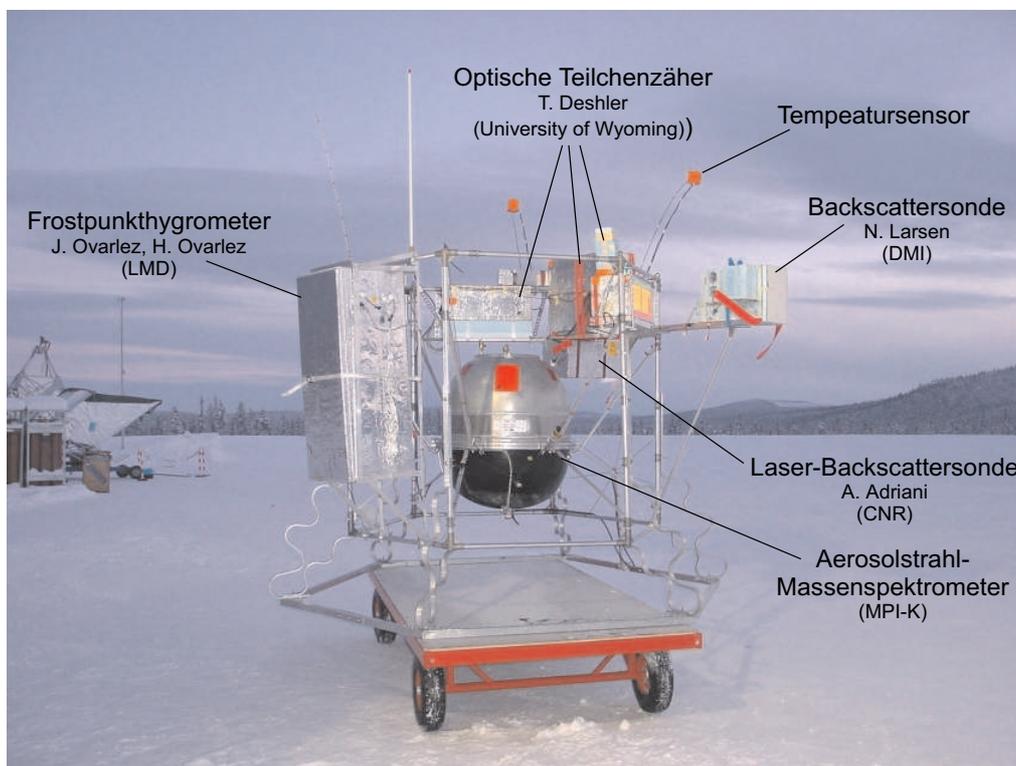


Abbildung 3.1: Foto der Ballongondel zur Untersuchung von PSCs.

3.1 Das Aerosolmassenspektrometer

Die Schwierigkeit bei der Analyse von PSC-Partikeln besteht einerseits in der Trennung von Aerosolen und atmosphärischer Gase, andererseits in der Instabilität der Partikel. Unter stratosphärischen Bedingungen liegt Wasser 100–10000 mal und HNO_3 bis zu zehnmal häufiger in der Gasphase vor als in den Partikeln. Schon geringe Temperatur- und Druckschwankungen können zudem die Zusammensetzung der Teilchen entscheidend ändern (siehe Abb. 2.1). Die niedrigen Konzentrationen der einzelnen Substanzen in den Aerosolen (0.01–100 ppbv) erfordern zudem ein empfindliches Meßinstrument. Auf der Basis dieser Vorgaben wurde das Aerosolmassenspektrometer (AMS) entwickelt [Schreiner et al., 2002b]. Abbildung 3.2 zeigt eine

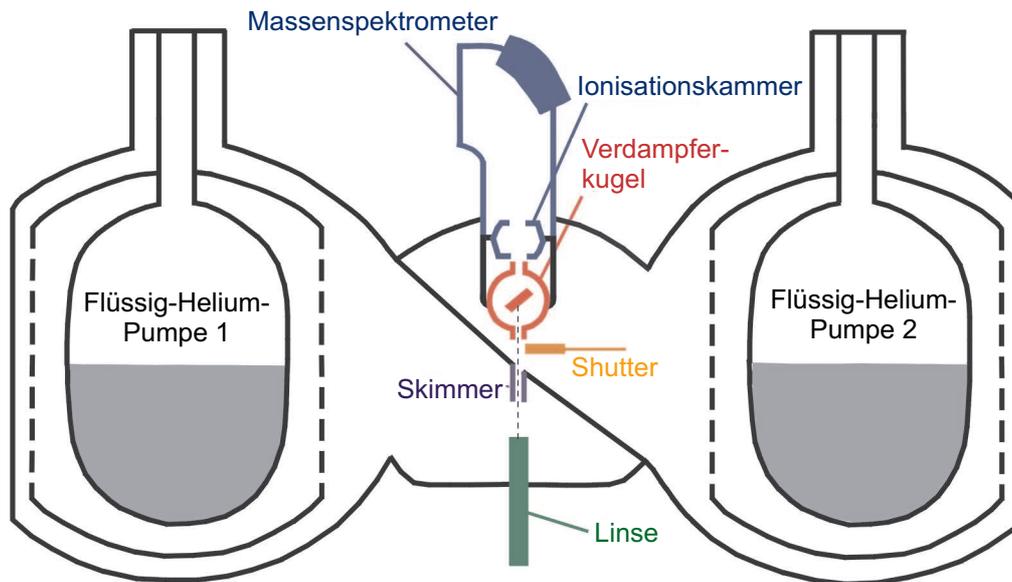


Abbildung 3.2: Skizze des Aerosolmassenspektrometers.

Skizze des AMS. Das System wird durch zwei Flüssig-Helium-Pumpen be-
 pumpt. Aerosole und die sie umgebende Luft gelangen durch eine aerodynamische Linse in das
 AMS. Die Linse fokussiert die Teilchen zu einem feinen Aerosolstrahl. In der ersten
 Vakuummessung werden die diffus austretenden Luftmoleküle zum größten Teil ab-
 gepumpt, während die zu einem schmalen Aerosolstrahl fokussierten Partikel durch
 eine dünne Kapillare (Skimmer) in eine kleine beheizte Hohlkugel in der zweiten
 Vakuummessung gelangen. Dort werden die nun von den Luftmolekülen getrennten
 Aerosole verdampft und die Zusammensetzung des dabei entstehenden Gases
 mit einem magnetischen Massenspektrometer analysiert. Im Folgenden werden die
 einzelnen Komponenten des AMS detailliert beschrieben.

3.1.1 Trennung der Aerosole von der umgebenden Gasphase

Um zu gewährleisten, daß mit dem Massenspektrometer ausschließlich die Zusam-
 mensetzung von PSC-Partikeln analysiert wird, und nicht atmosphärische Gase, ist
 es notwendig, die Aerosole von den sie umgebenden Gasen zu trennen. Dazu wird
 eine aerodynamische Linse verwendet, die Aerosole zu einem schmalen Strahl bündelt
 und so im Anschluß eine effektive Trennung von kondensierter Phase und Gasphase
 ermöglicht. Ursprünglich wurde die Linse an der Universität von Minnesota von Liu
 et al. [1995a,b] entwickelt und später den experimentellen Erfordernissen angepaßt

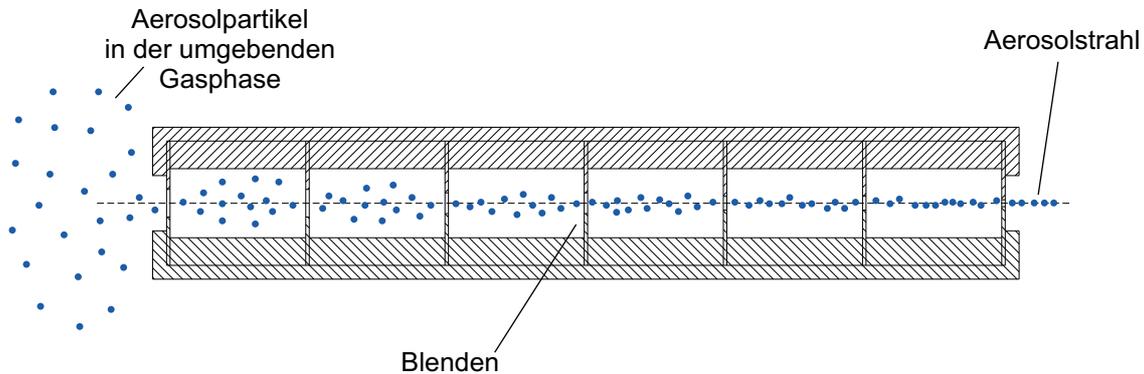


Abbildung 3.3: Schemazeichnung der aerodynamischen Linse.

[Voigt, 1997; Schild, 1998; Schreiner et al., 1998]. Die aerodynamische Linse (siehe Abbildung 3.3) besteht aus mehreren koaxial in einem dünnen Edelstahlrohr angeordneten Lochblenden, die so gewählt sind, daß sie Teilchen vorgegebener Größe innerhalb eines gewissen Druckbereichs fokussieren. Das Fokussierungsprinzip beruht darauf, daß sich in der Linse ein laminares Strömungsfeld aufbaut, in dem sich Luftmoleküle und Aerosole aufgrund ihrer unterschiedlichen Massenträgheit auf verschiedenen Bahnen bewegen: Die Gasstromlinien konvergieren vor der Blende, wodurch die Luftmoleküle und damit auch die Partikel, die den Gasstromlinien noch folgen können, stark beschleunigt werden. Nach der Blende kann die Geschwindigkeit der Partikel so hoch sein, daß sie aufgrund ihrer Trägheit die Stromlinien kreuzen können. Ein Maß für die Kopplung eines Teilchens an das Strömungsfeld ist die Stokes-Zahl S :

$$S = \frac{\bar{x}}{d_{\text{Bl}}} \propto \frac{v \rho r^2}{d_{\text{Bl}} \eta} \quad (3.1)$$

Dabei ist \bar{x} die mittlere freie Weglänge der Teilchen und d_{Bl} der Blendendurchmesser bzw. v die Geschwindigkeit, ρ die Dichte und r der Radius der Teilchen, η ist die Viskosität der Luft. Abbildung 3.4 zeigt Trajektorien für Partikel mit unterschiedlicher Stokes-Zahl. Teilchen mit einer Stokes-Zahl $\ll 0.1$, d.h. mit kleinem Durchmesser, werden nicht auf die Mittelachse der Linse fokussiert, da sie den Stromlinien folgen können (a). Größere Partikel können aufgrund ihrer Trägheit die Stromlinien verlassen bzw. kreuzen und werden durch eine senkrechte Geschwindigkeitskomponente näher zur Mittelachse gebracht (b). Bei einer optimalen Stokes-Zahl von

etwa 0.7 werden die Teilchen zu einem schmalen Aerosolstrahl auf der Mittelachse gebündelt (c). Zu große Partikel werden entweder defokussiert und schlagen an den Innenwänden der Linse oder den Blenden ein (d, e und f). Dabei gibt es eine kritische Partikelgröße, für die der radiale Abstand zur Mittelachse vor und hinter der Blende gleich sind (e). Theoretische Berechnungen der Teilchenflugbahnen wurden von Liu et al. [1995a] durchgeführt.

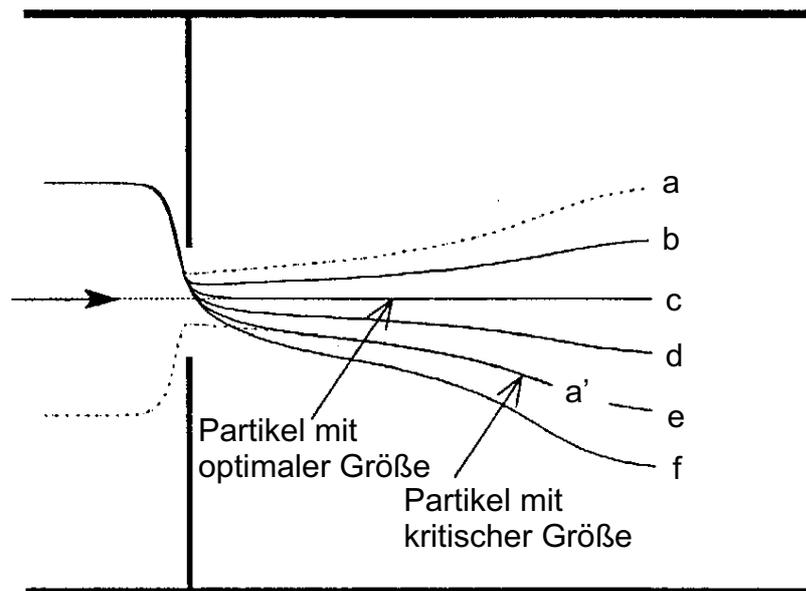


Abbildung 3.4: Wirkungsweise einer Blende [Liu et al., 1995a]. Die Abbildung zeigt Trajektorien für Partikel mit von a bis f zunehmender Stokes-Zahl beim Passieren der Blende. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Die Fokussierungseigenschaften einer kompletten Linse ergeben sich durch Überlagerung der Fokussierungseigenschaften der einzelnen Blenden. Zur Abdeckung eines möglichst großen Teilchen- und Druckbereichs werden Blenden mit unterschiedlichem Durchmesser eingesetzt. Dabei beginnt man mit den großen Blendendurchmessern, um zunächst große Partikel zu fokussieren. In kleinen Blenden könnten sie sonst defokussiert werden und in der Linse verloren gehen. Im vorliegenden Fall wurden in der Linse acht Blenden mit Durchmessern von 1.4, 1.2, 1.0, 0.9, 0.7, 0.6, 0.5 und 0.4 mm so angeordnet, daß Teilchen mit einem Radius von 0.1 bis 1.5 μm bei einem Außendruck von 20 bis 70 mbar optimal fokussiert werden. Die letzte Blende

begrenzt als kritische Öffnung den Fluß \mathcal{F} durch die Linse in das AMS bei Raumtemperatur auf etwa $15 \text{ cm}^3/\text{s}$. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit des Stoffmengenflusses $\mathcal{F} \propto \sqrt{T}$ [Wutz et al., 1992], entspricht dies einem Fluß von $12 \text{ cm}^3/\text{s}$ bei 190 K. Daraus ergibt sich eine Aufenthaltsdauer der Teilchen in der Linse von etwa 30 ms. Beim Austritt aus der Linse werden die Teilchen auf ungefähr 200 m/s beschleunigt, sodaß sie in Bruchteilen einer Millisekunde die Verdampferkugel erreichen. Da die Zusammensetzung der Aerosole stark von Temperatur und Druck abhängt, wurde die Linse thermisch isoliert außerhalb des Experimentgehäuses angebracht und sollte somit die gleiche Temperatur wie die umgebende Luft haben. Rechnungen von Voigt [2000] mit einem Nichtgleichgewichtsmodell von Meilinger et al. [1995] zeigten, daß sich die Zusammensetzung der Teilchen aufgrund von evtl. auftretenden Temperaturschwankungen (Wärmestrahlung der Ballongondel, adiabatisches Kühlen aufgrund des Druckabfalls in der Linse) in der Zeit von ihrem Eintreten in die Linse bis zum Verdampfen nicht ändert.

Um die Linsencharakteristik zu testen, wurden Messungen mit Öltröpfchen (Dichte 0.9 g/cm^3) durchgeführt. Öltröpfchen sind im Gegensatz zu PSC-ähnlichen Teilchen im Labor einfach zu erzeugen, sie sind stabil und ihre Größenverteilung kann leicht bestimmt werden. Sphärische Tröpfchen mit $0.1\text{--}1 \mu\text{m}$ Radius werden bei 20–70 mbar Außendruck zu einem Aerosolstrahl mit weniger als 1 mm Durchmesser in 9 cm Abstand vom Linsenausgang fokussiert. Bei der Angabe der Fokussierungscharakteristik ist die lineare Abhängigkeit der Stokes-Zahl von der Teilchendichte zu beachten. Die Transmissionseffizienz \mathcal{R} von Partikeln mit einer Dichte von 0.9 g/cm^3 entsprechend Eis bei 190 K (bzw. 1.6 g/cm^3 entsprechend NAT [Drdla et al., 1993]) und Radien $\leq 1 \mu\text{m}$ ($\leq 0.5 \mu\text{m}$) liegt bei etwa 90% und nimmt mit zunehmender Teilchengröße bis auf etwa 50% für NAT-Partikel mit Radien $> 1 \mu\text{m}$ ab. Die Unsicherheit der Teilchentransmission durch die Linse liegt bei etwa 5% für kleine sphärische NAT-Teilchen ($r < 1 \mu\text{m}$), sie steigt jedoch auf ca. 30% für große asphärische Partikel an. Die Transmissionsmessungen [Voigt, 2000] sind wichtig für die Ableitung von atmosphärischen Konzentrationen einzelner Substanzen in den Aerosolen. Zusätzlich zu vielen Labortests wurden wertvolle Erfahrung beim Betrieb einer solchen Linse bei Experimenten mit binären und ternären Lösungen in einer großen Aerosolkammer (AIDA) gesammelt [Zink, 2000].

In der ersten Vakuumkammer des AMS werden die diffus aus der Linse austretenden Luftmoleküle zum größten Teil abgepumpt. Die verwendeten Flüssig-Helium-Pumpen haben eine Pumpleistung von 1000 l/s , sodaß sich hier ein Druck in der Größenordnung von 10^{-4} mbar einstellt. Die zu einem schmalen Aerosolstrahl fo-

kussierten Partikel gelangen durch eine dünne Kapillare (Skimmer) in eine kleine, beheizte Hohlkugel in der zweiten Vakuumkammer. Der Skimmer wurde so gewählt, daß die Transmission der Teilchen bei nahezu 100% liegt, während der Gasleitwert sehr gering ist. Dies bestimmt den Trennfaktor in der Größenordnung von 10^5 , der angibt, wie stark die Gasphase gegenüber den Partikeln unterdrückt ist. Angenommen, es lägen in der Gasphase und in den Partikeln die gleiche Anzahl an Molekülen vor, so bedeutet ein Trennfaktor von 10^5 , daß für jedes Molekül aus einem Aerosolpartikel nur jedes 10^{-5} . Molekül aus der Gasphase detektiert wird. Die Unterdrückung der Gasphase auf den PSC-relevanten Massen ist ausreichend, um die in den Partikeln enthaltenen Konzentrationen mit dem AMS zu messen. Wie aus Abbildung 3.5 ersichtlich verursacht Wasser in der Gasphase eine Zählrate auf Masse 18 von etwa 10000 s^{-1} , für Salpetersäure in der Gasphase werden auf Masse 63 weniger als 100 s^{-1} gemessen. Bei Messungen in PSCs sind die Zählraten dagegen deutlich höher, hervorgerufen durch die in den PSC-Partikeln enthaltenen Wasser- und Salpetersäuremengen. Andere Substanzen liegen allerdings in Gasphase in wesentlich höheren Konzentrationen vor, sodaß trotz der starken Unterdrückung der Gasphase hohe Zählraten gemessen werden (N_2 , O_2 , CO_2 , Ar). Diese Massen sind für die PSC-Analyse nicht weiter von Bedeutung, können aber verwendet werden, um die korrekte Funktionsweise des Instruments zu überwachen.

Während die erste Pumpe hauptsächlich zur Abtrennung der Gasphase dient, wird mit der zweiten Pumpe der Untergrund in der Spektrometerkammer auf 10^{-7} – 10^{-8} mbar abgesenkt, wodurch das Nachweislimit des Massenspektrometers festgelegt ist. Die Kapazität der Pumpen (2,5 l Flüssig-Helium) ist so ausgelegt, daß bei einem Außendruck < 50 mbar eine Meßzeit von 4–5 Stunden möglich ist. Die aus reinem Gold gefertigte Verdampferkugel hat einen Innendurchmesser von 10 mm und wird auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt¹. Ein Aufprallblech verhindert, daß Aerosolpartikel durch die Kugel hindurch direkt in das Spektrometer gelangen. Stattdessen verdampfen sie in der Kugel und die entstehenden Gasmoleküle verlassen nach ca. 50 Wandstößen die Kugel. Aufgrund der Geometrie und der Dimensionen der Ein- und Auslaßkapillare gelangen entsprechend des Leitwertverhältnisses rund 71% der verdampften Substanz zum Spektrometer [Voigt, 2000]. Es hat sich herausgestellt, daß es bei den Wandstößen zur Dissoziation der HNO_3 -Moleküle kommt. Zudem kann Adsorption polarer Moleküle wie Wasser und Salpetersäure die Aufenthaltszeit in der Kugel, die

¹Bei den vorangegangenen PSC-Untersuchungen betrug die Kugeltemperatur 80°C , siehe Kapitel 4.2.2.

bei inerten Gasmolekülen im Idealfall weniger als 1 ms beträgt, um ein Vielfaches verlängern. Beide Faktoren müssen in der Auswertung berücksichtigt werden und werden im folgenden noch diskutiert.

Zur Überprüfung der korrekten Justierung der Linse und der Form Aerosolstrahls ist zwischen Skimmer und Verdampferkugel ein Shutter angebracht, durch den der Aerosolstrahl blockiert werden kann. Zudem kann durch das Blockieren des Aerosolstrahls während des Flugs die Konzentration einzelner Substanzen in der Gasphase bestimmt werden.

3.1.2 Aerosolanalyse

Das aus der Kugel austretende Gas wird mit einem magnetischen Massenspektrometer vom Typ Mattauch-Herzog [Nier and Schlutter, 1985] analysiert. Um die Adsorption in der Ionisationskammer gering zu halten, wurde eine Ionenquelle mit offener Geometrie gewählt. Die Ionisation der Gasmoleküle erfolgt durch einen Elektronenstrahl von $200 \mu\text{A}$ mit einer Energie von 70 eV. Die positiv geladenen Ionen werden entsprechend ihres Verhältnisses Ladung/Masse im elektrischen Feld beschleunigt, im magnetischen Feld getrennt und mit zwei Channeltrons detektiert. Eines der Channeltrons detektiert Moleküle mit einem Atomgewicht von 12 bis 39 (unterer Massenbereich), das andere von 29 bis 98 (oberer Massenbereich). Die Überschneidung der Massenbereiche ermöglicht einerseits eine Korrektur von evtl. auftretenden zeitlichen Änderungen der Channeltronempfindlichkeit. Andererseits ist es mit zwei Detektoren möglich, auf zwei Massen mit einem fest vorgegeben Verhältnis von Masse und Radius gleichzeitig zu messen, da die Ionen nach ihrem m/e -Verhältnis getrennt werden ($r \propto \sqrt{m/e}$). Der Abstand der Einlaßpalte in der Fokalebene wurde so gewählt, daß H_2O^+ (Masse 18) und HNO_3^+ (Masse 63) gleichzeitig detektiert werden. Dies ist eine der entscheidenden Änderungen des Massenspektrometers, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wurden, im Vergleich zu vorangegangenen Messungen mit dem AMS [Voigt, 2000]. Nun können der Wasser- und Salpetersäuregehalt desselben Teilchens gleichzeitig gemessen werden. Eine weitere Verbesserung ist die Erhöhung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers bzgl. HNO_3 um etwa das Vierfache bei gleichbleibender Wasserempfindlichkeit. Dazu wurde der Emissionsstrom der Ionenquelle von 70 auf $200 \mu\text{A}$ erhöht, sowie die Fokussierungseigenschaften des Massenspektrometers modifiziert. Diese haben im Prinzip eine höhere Empfindlichkeit des Spektrometers auf allen Massen zur Folge. Um jedoch eine Sättigung des Detektors bei sehr hohen Wasserzählraten zu verhindern, wurde gleichzeitig

das Channeltron, mit dem Wasser gemessen wird, durch ein Gitter vor dem Einlaß um etwa einen Faktor vier abgeschwächt.

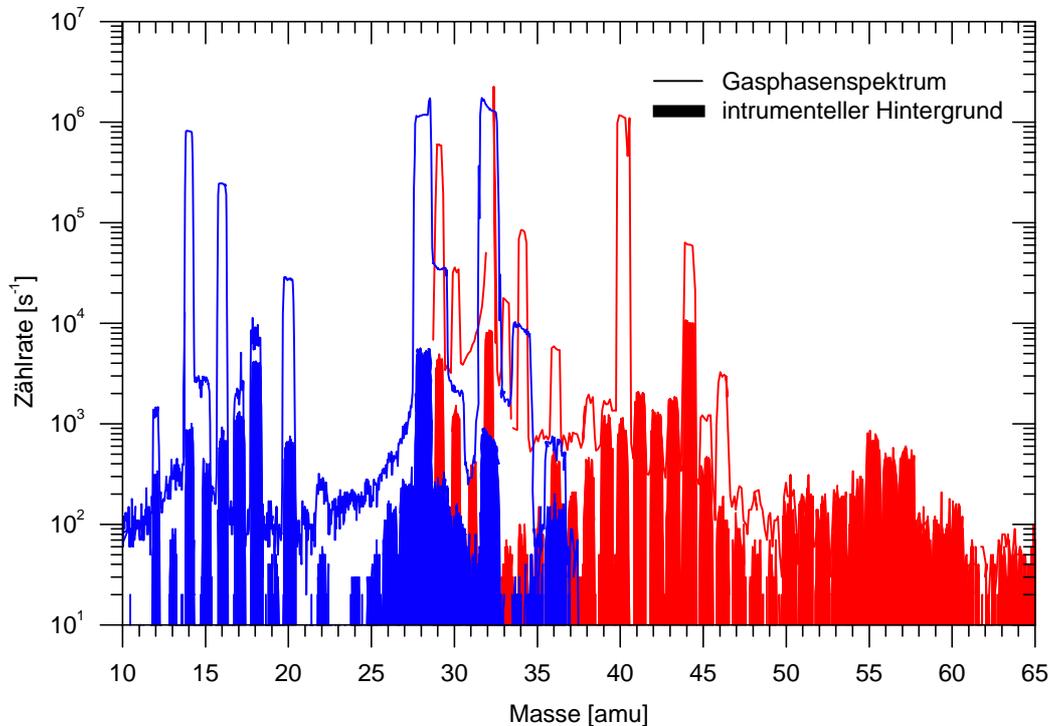


Abbildung 3.5: Massenspektrum, aufgenommen nach der Messung in PSCs gegen Ende des Flugs am 9. Dezember 2001 bei 50 mbar (dünne Linie) im Vergleich mit dem instrumentellen Hintergrund vor dem Flug (ausgefüllte Peaks); blau: unterer Massenbereich, rot: oberer Massenbereich. Die gemessenen Zählraten über dem Hintergrund stammen von Beiträgen der Gasphase. Die Massen 28 (N_2), 32 (O_2) und 40 (Ar) sind aufgrund der sehr hohen Konzentrationen in der Gasphase ausgesteuert. Die erhöhten Zählraten auf Masse 46 (NO_2) und 30 (NO) werden durch das langsam abklingende Restgas der zuvor gemessenen PSC-Partikel hervorgerufen. Im Gegensatz dazu zeigt Wasser (Masse 18) kein langes Abklingverhalten, die Beiträge aus der Gasphase sind gering.

3.1.3 Meßmodus

Das Massenspektrometer kann einerseits im kontinuierlichen Scan-Modus betrieben werden. Dabei wird ein Massenspektrum von Masse 4 bis > 80 aufgezeichnet. Ein

Step-Programm, Anzahl Meßintervalle (50 ms)					
Masse	Chtr.	Substanz	PSC	Aerosol	Gasphase
34	u	$^{16,18}\text{O}_2^+$			2
30	u	NO^+		5	3 · 5
29	u	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{2+}$			2
80	o	SO_3^+ , HBr^+		10	
79	o	Br^+		10	
20.5	u	Untergrund			5
20.3	u	Untergrund			5
20	u	H_2O^+ ($^{40}\text{Ar}^{2+}$)		5	
19	u	H_2O^+		5	
64	o	SO_2^+		20	
18/63	u/o	$\text{H}_2\text{O}^+/\text{HNO}_3^+$	30	3 · 2	
17	u	OH^+		2	
16	u	O^+ , O_2^{2+}			2
14	u	N^+ ($^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{2+}$)			2
48	o	SO^+		5	
46	o	NO_2^+	12	3 · 5	
45	o	Untergrund			5
44	o	CO_2^+			2
12	u	C^+		10	
40	o	$^{40}\text{Ar}^+$			5
39.5	o	Untergrund			5
38	o	$[\text{H}^{37}\text{Cl}]^+$		5	
37	o	$^{37}\text{Cl}^+$		25	
36	o	$[\text{H}^{35}\text{Cl}]^+$ ($^{36}\text{Ar}^+$)		5	
35	o	$^{35}\text{Cl}^+$		25	
34	o	$^{16,18}\text{O}_2^+$			2
30	o	NO^+	6	3 · 5	
effektive Meßzeit			2400 ms	8400 ms	2600 ms
Totzeit			55 + 40 ms	252 + 40 ms	104 + 40 ms
gesamt			2495 ms	8692 ms	2744 ms

Tabelle 3.1: Massen, die während der Massenspektrometerprogramme *PSC*, *Aerosol* und *Gasphase* in 50 ms-Intervallen aufgezeichnet werden. Die Anzahl der aufeinanderfolgenden Meßintervalle ist angegeben.

kompletter Scan dauert, je nach Auflösung, einige Minuten. Abbildung 3.5 zeigt ein Massenspektrum, das gegen Ende des Flugs am 9. Dezember 2001 um 92894 s UT außerhalb von PSCs aufgenommen wurde (dünne Linie), ein Scan innerhalb von PSCs wurde nicht aufgezeichnet. Im Vergleich dazu ist ein Spektrum des instrumentellen Hintergrunds vor der Messung dargestellt (ausgefüllte Peaks). Gut zu sehen ist die Überschneidung der Massenbereiche der beiden Channeltrons.

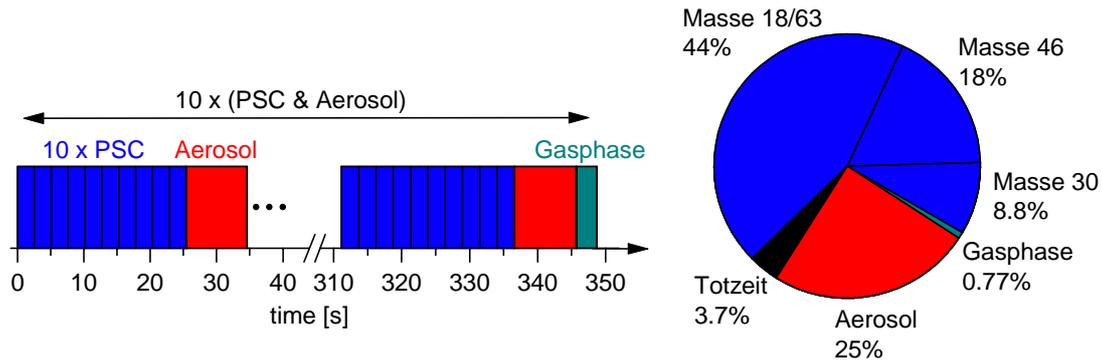


Abbildung 3.6: Links: Zeitliche Abfolge der Meßprogramme des Massenspektrometers; das Programm *PSC* wird zehnmal wiederholt, dann folgt das Programm *Aerosol*. Nach zehnmaliger Wiederholung dieser Programmkombination folgt das Programm *Gasphase*. Rechts: Aufteilung der gesamten Meßzeit.

Die meiste Zeit werden aber nur einzelne, ausgewählte Aerosolmassenpeaks gemessen und weniger wichtige Massen übersprungen. Um eine hohe zeitliche Auflösung zu erzielen, werden auf einer Masse mehrere 50 ms-Intervalle aufgezeichnet, bevor zur nächsten Masse gesprungen wird. Die Totzeit ist hierbei relativ kurz, sie beträgt nur je 1 ms zwischen den 50 ms-Messintervallen auf einer Masse, 5 ms zwischen zwei aufeinanderfolgenden Massen und 40 ms vor jedem neuen Meßzyklus, da hier die Beschleunigungsspannung des Massenspektrometers zurückgesetzt wird. Drei dieser sog. Step-Programme, die einzeln oder in verschiedenen Kombinationen ablaufen können, sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Massen (Spalte 1) sind nach der im Massenspektrometer angelegten, von oben nach unten zunehmenden Beschleunigungsspannung sortiert; Spalte 2 gibt an, mit welchem Channeltron die entsprechende Substanz (Spalte 3) detektiert wird. Die Anzahl der 50 ms-Intervalle, die das Programm auf der jeweiligen Masse verweilt, ist den Spalten 4–6 zu entnehmen. Vorrangig ist die Messung des Wasser- und Salpetersäuregehalts der PSC-Partikel; das Step-Programm *PSC* beinhaltet deshalb nur die Massen dieser Substanzen, wel-

che in folgender Sequenz gemessen werden: $6 \cdot 50$ ms Masse 30 (oberes Channeltron) – $30 \cdot 50$ ms Masse 18 und 63 (simultan mit unterem und oberem Channeltron) – $12 \cdot 50$ ms Masse 46 (oberes Channeltron). Mit Hilfe des Step-Programms *Aerosol* werden weitere Aerosolmassen aufgezeichnet, das Step-Programm *Gasphase* dient dagegen zur Messung verschiedener atmosphärischer Gaspeaks und des instrumentellen Untergrunds, was eine Überprüfung der instrumentellen Performance ermöglicht. Für die Messung in PSCs wurden diese drei Programmabläufe zu einem Programmschema verknüpft, wie in Abbildung 3.6 dargestellt: Nach zehnmalem Durchlaufen des Step-Programms *PSC* folgt *Aerosol*; diese Abfolge wird zehnmal wiederholt, und mit dem Step-Programm *Gasphase* beendet. Damit ergibt sich für den Messzyklus eine Gesamtdauer von 339 s inklusive 12.6 s Totzeit, wobei Wasser und Salpetersäure 44% (Masse 18 und 63) bzw. 18% (Masse 46) der Zeit gemessen werden. Dadurch konnte eine deutliche Verbesserung der effektiven Meßzeit und der zeitlichen Auflösung im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen im Jahr 2000 erzielt werden. Damals wurden die Massen 18, 63, 46 und 30 alle 2 s für jeweils 250 ms gemessen, die Totzeit betrug nach jeder Masse ebenfalls 250 ms. Dies ergab eine effektive Meßzeit für Wasser (Masse 18) und Salpetersäure (Masse 63) von je 12.5%, da beide Massen nicht gleichzeitig gemessen werden konnten.

3.2 Optische Teilchenzähler

Vier optische Teilchenzähler (optical particle counters, OPC) [Deshler and Oltmans, 1998] waren an der Gondel angebracht. Einer dieser Detektoren, um die Konzentration von Kondensationskernen (condensation nuclei, CN) mit Radien $r > 0.01 \mu\text{m}$ zu messen, und drei, um die optisch detektierbaren Aerosole, $0.15 < r < 10 \mu\text{m}$, zu bestimmen. Der 200 mm lange, ungeheizte Einlaß eines der Teilchenzähler war horizontal orientiert, ein weiterer vertikal. Die Konzentrationen, die für das Gerät mit dem horizontalen, ungeheizten Einlaß bestimmt worden sind, sind bezüglich Aspirationseffekten korrigiert. Die Größe der Aerosole, die in zwölf verschiedenen Größenklassen gemessen wird, wird aus der Streuintensität von weißem Licht in Richtung 40° von der Vorwärtsrichtung mittels Mie-Theorie für sphärische Partikel berechnet bei einem Brechungsindex von 1.45 [Deshler et al., 2000]. Die CN-Konzentration wird bestimmt, indem man Ethylen-Glycol-Dampf verwendet, um die Kondensationskeime zum Anwachsen zu bringen, bis sie eine optisch detektierbare Größe erreicht haben. Die Nachweisgrenze für Teilchen mit einem Radius $> 0.15 \mu\text{m}$ liegt

bei $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$. Der dritte Teilchenzähler besitzt einen 1 m langen, horizontal ausgerichteten und auf 240 K geheizten Einlaß, um die PSC-Partikel verdampfen. Die zeitliche Auflösung der optischen Teilchenzähler beträgt 10 s.

3.3 Backscattersonden

Eine auf der Ballongondel montierte Backscattersonde [Rosen and Kjome, 1991; Larsen et al., 1997] ist mit einer Xenon-Lampe ausgestattet, die alle 7 s ein weißes Blitzlicht emittiert. Das durch Partikel und Moleküle innerhalb weniger Meter vom Instrument zurückgestreute Licht wird mit zwei Photodioden detektiert. Das Rückstreuverhältnis (backscatter ratio BR) wird aus dem Verhältnis von Aerosol- und Molekülrückstreuung (β_{Aer} bzw. β_{Mol}) berechnet²:

$$\text{BR} = \frac{\beta_{\text{Aer}} + \beta_{\text{Mol}}}{\beta_{\text{Mol}}} = 1 + \frac{\beta_{\text{Aer}}}{\beta_{\text{Mol}}} \quad (3.2)$$

Falls keine Aerosole vorhanden sind und nur Rayleigh-Streuung an Luftmolekülen erfolgt, ist $\text{BR} = 1$. Die Photodioden sind zusätzlich mit einem Filter bei 480 bzw. 940 nm ausgestattet. Der Quotient des Rückstreuverhältnisses bei 940 nm 480 nm ist als Color Index (CI) definiert. Im Prinzip ist der CI zur Teilchengröße korreliert. Allerdings sind PSC-Partikel, wenn sie größer als $1 \mu\text{m}$ sind, in der Regel auch fest, was eine Extrapolation der Größeninformation auf die Phaseninformation ermöglicht.

Mit einer Laser-Backscattersonde [Adriani et al., 1999] wurden Aerosol- und Molekülrückstreuung innerhalb 50 m von der Gondel gemessen. Dazu wurden alle 2 s Laserpulse mit einer Wellenlänge von 685 nm (Lasardiode) und 532 nm (Nd-YAG) ausgesandt. Da die von den Aerosolen verursachte Depolarisation Rückschlüsse auf die Form der Partikel zuläßt, wurde das zurückgestreute Laserlicht in seine parallele (\parallel) und senkrechte (\perp) Komponente aufgespalten. Die Volumendepolarisation ist folgendermaßen definiert:

$$\delta_{\text{Vol}} = \frac{\beta^{\perp}}{\beta^{\parallel}} = \frac{\beta_{\text{Aer}}^{\perp} + \beta_{\text{Mol}}^{\perp}}{\beta_{\text{Aer}}^{\parallel} + \beta_{\text{Mol}}^{\parallel}} = \frac{R^{\perp}}{R^{\parallel}} \cdot \delta_{\text{Mol}} \quad (3.3)$$

Die Moleküldepolarisation δ_{Mol} , d.h. die Volumendepolarisation aerosolfreier Luft beträgt 1.44% aufgrund der Polarisierbarkeit der Luftmoleküle. Wenn im betrachteten Luftvolumen asphärische Partikel vorhanden sind, ist die Volumendepolarisation größer als die reine Moleküldepolarisation, $\delta_{\text{Vol}} > \delta_{\text{Mol}}$. Sind hingegen sphärische

²Manchmal wird das Rückstreuverhältnis auch als Quotient aus Aerosol- zu Molekülrückstreuung angegeben ($\text{BR} = \beta_{\text{Aer}}/\beta_{\text{Mol}}$).

Tröpfchen im Luftvolumen enthalten, so ist die Volumendepolarisation kleiner als die reine Moleküldepolarisation, $\delta_{\text{Vol}} < \delta_{\text{Mol}}$. Geringere Depolarisationswerte deuten daher auf sphärische, flüssige Teilchen hin, wogegen asphärische, feste Partikel ein erhöhtes Depolarisationssignal zeigen. Die Unsicherheit der Depolarisationsmessung liegt bei etwa 10%.

3.4 Wasserdampf- und Temperaturmessung

Der Frostpunkt (T_{Eis}) wurde mit einem Taupunktsensor [Ovarlez and Ovarlez, 1994] mit einer Genauigkeit von 0.3 K bestimmt. Zur Taupunktbestimmung wird eine Eisschicht, die auf einem Spiegel aufkondensiert, mit einem optischen System detektiert; die Kondensationstemperatur repräsentiert dabei den Frostpunkt der den Spiegel passierenden Luft. Aus diesen Messungen kann das Wasserdampf-mischungsverhältnis mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden. Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde während des Flugs kein HNO_3 in der Gasphase gemessen. Zur Berechnung von T_{NAT} , T_{STS} ³ etc. wurden daher HNO_3 -Mischungsverhältnisse von 5 bzw. 12 ppbv angenommen.

Die lokale Atmosphärentemperatur ist ein sehr wichtiger Parameter für die PSC-Charakterisierung (siehe Kapitel 2, z.B. Abb. 2.1). Um den Einfluß der Nutzlast auf die Temperaturmessung zu minimieren, wurden vier Temperatursensoren auf langen Antennen etwa 1 m außerhalb der Gondelstruktur angebracht. Zwei davon waren Thermistoren der Firma Vaisala mit einer Genauigkeit von 0.1 K. Die zwei weiteren Thermistoren hatten nur eine Genauigkeit > 1 K und dienen daher nur zur qualitativen Überprüfung der Vaisala-Sensoren. Ein fünfter Sensor befand sich an der Verbindungsleine zwischen Gondel und Ballon, etwa 2 m oberhalb der Gondel. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten bei Temperaturmessungen an Bord einer Ballongondel, so zeigten die Daten der verschiedenen Temperaturfühler während des Flugs eine gute Übereinstimmung. Für sämtliche hier angegebenen Temperaturwerte wurde eine relativ hohe Genauigkeit von ± 0.5 K abgeschätzt.

³ T_{STS} ist definiert als die Temperatur, bei der das Volumen der flüssige Partikel um 30% ansteigt, wenn die Temperatur um 0.1 K fällt, da Wasser und Salpetersäure kondensieren.

Kapitel 4

Kalibration des Massenspektrometers und Aufbereitung der Meßdaten

4.1 Methode der Kalibration

Quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Aerosole können aus den während des Flugs gemessenen Zählraten nur dann abgeleitet werden, wenn die Empfindlichkeiten des Massenspektrometers für Substanzen, die in den Partikeln enthaltenen sind, bekannt sind. Da die Empfindlichkeiten stark von den Eigenschaften des verwendeten Massenspektrometers abhängen, können sie in der Regel nur experimentell im Rahmen einer Kalibration bestimmt werden. Von A. Kohlmann [2000] wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der das Aerosol-Massenspektrometersystem für Wasser, Salpetersäure, Chlorwasserstoff, Stickstoff und Argon kalibriert werden kann.

4.1.1 Bestimmung der Empfindlichkeiten

Zur Kalibration wäre es naheliegend, dem AMS Aerosole mit bekannter, PSC-ähnlicher Zusammensetzung, Volumendichte und Größenverteilung zuzuführen, und aus den resultierenden Zählraten die Empfindlichkeiten zu bestimmen. Jedoch ist die Erzeugung bzw. Bereitstellung von stabilen ternären flüssigen Teilchen oder NAT-Partikeln unter Laborbedingungen aufgrund ihres engen Stabilitätsbereichs nur schwer möglich. Statt dessen werden dem Massenspektrometer die Substan-

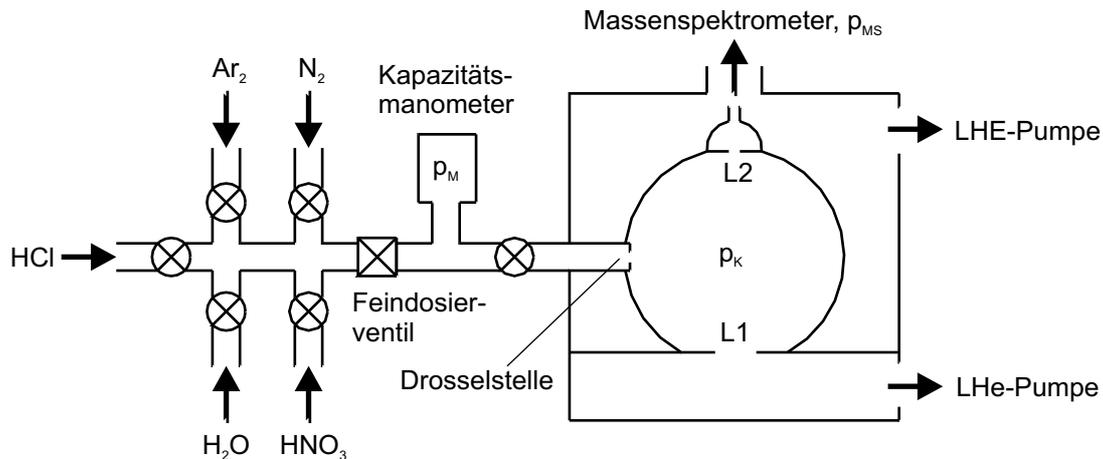


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Kalibrationssystems, nach Kohlmann [2000].

zen, aus denen PSC-Partikel hauptsächlich bestehen, einzeln in bekannter Menge gasförmig zugeführt, und aus den Zählraten die Empfindlichkeit des Massenspektrometers bestimmt. Für die AMS-Kalibration relevant sind Wasser (H_2O), Salpetersäure (HNO_3) und Chlorwasserstoff (HCl), außerdem Argon (Ar) und Stickstoff (N_2) zur Überprüfung der Konstanz und Linearität des Instruments. Schwefelsäure (H_2SO_4) wurde nicht kalibriert, da die zu erwartenden atmosphärischen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze des AMS liegen. Das Kalibrationsverfahren beruht auf der Überlegung, daß es für den Betrieb des Massenspektrometers unerheblich ist, welche der beiden folgenden Situationen vorliegt: (1.) Während einer Messung in der Stratosphäre gelangen PSC-Partikel durch die Linse in das AMS. Diese Teilchen evaporieren in der Verdampferkugel und die Zusammensetzung des resultierenden Gases wird analysiert. (2.) Im Labor werden Substanzen, aus denen PSCs bestehen können und die daher für die Kalibration relevant sind, einzeln und bereits gasförmig direkt in die Verdampferkugel eingeleitet. Aus den Zählraten wird dann die Empfindlichkeit des Spektrometers für diese Substanzen bestimmt.

Abbildung 4.1 zeigt eine Skizze der Kalibrationsapparatur. Das Massenspektrometer wird so angeflanscht, daß sich die obere Hälfte der goldenen Verdampferkugel mit einer größeren Kugel verbindet, die fest in das Kalibrationssystem integriert ist. Die zu kalibrierenden Substanzen werden gasförmig über ein Feindosierventil in den Druckmeßbereich eingelassen, wo der Druck p_M mit einem Kapazitätsmanometer gemessen wird. Dieses Gerät zeichnet sich durch eine sehr genaue, gasartun-

abhängige Druckmessung zwischen 10^{-4} und 1 Torr aus. Um den Druck weiter zu reduzieren, wird das Gas über eine Drosselstelle in die größere Kugel expandiert. Der sich einstellende Druck p_K ist gegeben durch

$$p_K = p_M \frac{L_{DS}}{L_{L1}} \quad (4.1)$$

wobei L_{DS} der Leitwert der Drosselstelle ist und L_{L1} der Leitwert einer Lochblende L1 ist, über die der größte Teil des Gases durch eine Flüssig-Helium-Pumpe abgepumpt wird. Nur ein geringer Anteil des Gases gelangt durch eine wesentlich kleinere Lochblende L2 aus der großen Kugel in die angeflanschte Hälfte der Verdampferkugel und von dort in das Massenspektrometer, welches von einer zweiten Flüssig-Helium-Pumpe bepumpt wird. Die zweite Lochblende L2 bewirkt eine weitere Druckreduktion, so daß $p_{MS} \ll p_M$. Mit dem Feindosierungsventil können auf diese Weise in der Verdampferkugel geringe, bekannte Partialdrücke der jeweiligen Substanz eingestellt werden. Aus der präzisen Druckmessung und den Systemabmessungen kann dann der Stoffmengenfluß \mathcal{F} [mol/s] aus der Verdampferkugel in Richtung Ionenquelle bzw. Massenspektrometer bestimmt werden. Die resultierenden Zählraten \mathcal{Z} [s^{-1}] werden mit dem Massenspektrometer gemessen. Somit kann man die Empfindlichkeit \mathcal{E} des Massenspektrometers bzgl. einer Substanz X als Zählrate pro Stoffmengenfluß ausdrücken:

$$\mathcal{E}_X = \frac{\mathcal{Z}_X}{\mathcal{F}_X} \quad [\text{mol}^{-1}] \quad (4.2)$$

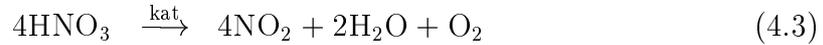
Für eine weiterführende Beschreibung der Durchführung und Auswertung der Kalibration sei auf die Arbeit von Kohlmann [2000] verwiesen. Die Ergebnisse der Kalibration sind in Anhang A zusammengefaßt. Die Kalibration für Wasser ist mit dieser Methode sehr genau möglich, dagegen erweist sich die Empfindlichkeitsbestimmung für Salpetersäure aufgrund von Ionenquellenfragmentierung und Dissoziation als wesentlich schwieriger, wie im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

4.1.2 Zersetzung von HNO_3

Salpetersäure wird im Massenspektrometer auf den Massen 63 (HNO_3^+), 46 (NO_2^+) und 30 (NO^+) nachgewiesen, da sie sowohl in der Kalibrationsapparatur dissoziiert, als auch beim Ionisierungsprozeß im Massenspektrometer fragmentiert wird. Folglich wird auf Masse 63 nur ein Bruchteil der ursprünglichen HNO_3 -Menge gemessen und auf den Massen 46 und 30 die Summe der Dissoziations- und Fragmentierungsprodukte.

Dissoziation

Die Dissoziation von Salpetersäure geschieht in zwei Schritten, bei der die Wand der Apparatur eine katalytische Funktion ausübt [Bollinger et al., 1983]:



Der frei werdende Sauerstoff wird mit dem Massenspektrometer hauptsächlich als CO_2 gemessen, da er sofort mit dem im System befindlichen Kohlenstoff reagiert. Die Dissoziation ist nicht konstant. Bei der Kalibration beobachtete man mit steigender Temperatur und abnehmendem Partialdruck einen Anstieg der Zählratenverhältnisse $Z_{\text{HNO}_3}^{46}/Z_{\text{HNO}_3}^{63}$ und $Z_{\text{HNO}_3}^{30}/Z_{\text{HNO}_3}^{63}$. Allgemein wird eine Zersetzungsreaktion der Form



durch eine spezifische Gleichgewichtskonstante

$$K_p(T) = \frac{\left(\frac{p_B}{p_0}\right)^b \left(\frac{p_C}{p_0}\right)^c}{\left(\frac{p_A}{p_0}\right)^a} \quad (4.6)$$

beschrieben (siehe z.B. Atkins [1990]). Die Partialdrücke p_X der einzelnen Substanzen werden mit dem Standarddruck $p_0 = 1013.25$ hPa normiert; a , b und c stehen für die stöchiometrischen Koeffizienten. Innerhalb der Einschränkung, daß das Erreichen eines Gleichgewichtszustands kinetisch limitiert sein kann, lassen sich Aussagen über eine Verschiebung des Gleichgewichts einer Reaktion bei Variation des Drucks in der Verdampferkugel machen. Hierzu führt man zunächst Molenbrüche ein, die für ideale Gase mit den Partialdrücken p_X und dem Gesamtdruck p über das Daltonsche Gesetz verbunden sind:

$$x_X = \frac{p_X}{p} \quad (4.7)$$

Damit ergibt sich eine neue Schreibweise der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{x_B^b \cdot x_C^c}{x_A^a} \quad (4.8)$$

Diese hängt mit K_p folgendermaßen zusammen (siehe z.B. Atkins [1990]):

$$K = K_p \left(\frac{p}{p_0}\right)^{a-b-c} \quad (4.9)$$

K_p ist vom Druck unabhängig. Wie man sieht, führt eine Variation des Drucks nur dann zu einer Verschiebung des Gleichgewichts K , wenn die Differenz der stöchiometrischen Koeffizienten ungleich 0 ist. Bei Zersetzungsreaktionen ist diese in der Regel negativ, sodaß eine Erniedrigung des Drucks das Gleichgewicht nach rechts zu den Zersetzungsprodukten B und C verschiebt. Dies wird durch das Prinzip von Le Chatelier beschrieben, das besagt, daß ein System auf eine Störung so reagiert, daß die Wirkung der Störung verringert wird. Auf eine Druckerniedrigung in der Verdampferkugel, die durch eine Abnahme der Aerosolmenge hervorgerufen wird, reagiert das System mit verstärkter Zersetzung, da so der Gesamtdruck in der Kugel erhöht wird.

Bei der Kalibration kommt es also zu Zersetzung von HNO_3 , wobei bei genügend hoher Stoffmenge als Zersetzungsprodukt hauptsächlich NO_2 auftritt, und NO vernachlässigt werden kann, wie bei Kohlmann [2000] anhand von Zählratenverhältnissen belegt wird. Um die Zersetzung von Salpetersäure bei der Kalibration weiter zu verringern, wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit der Durchmesser der Lochblende vor dem Einlaß zur Verdampferkugel verkleinert. Dies verringerte den Stoffmengenfluß zum Massenspektrometer um einen Faktor 109 ± 22 . Damit war es möglich die Kalibration bei wesentlich höheren Partialdrücken durchzuführen, was sich positiv auf den Zersetzungsprozeß auswirkte.

Auch während des Flugs kommt es zur Dissoziation von HNO_3 , wie die Existenz von NO_2 und NO im Spektrum zeigt. Die Zersetzung der Salpetersäure geschieht der Verdampferkugel, in der jedes Molekül bei Partialdrücken von im Mittel 10^{-7} bis 10^{-8} mbar aufgrund der molekularen Strömungsform etwa 50 Wandstöße erfährt. Dabei könnte wiederum die Wand eine katalytische Funktion ausüben, obwohl mit reinem Gold eine chemisch inerte Substanz gewählt wurde. Um die Zersetzung gering zu halten, wurde die Temperatur der Verdampferkugel von 80°C auf 35°C gesenkt, sodaß auch hier die Bildung von NO vernachlässigt werden konnte. Allerdings führte die niedrigere Kugeltemperatur während des Flugs zu einer deutlichen, nicht vorhersehbaren Verlängerung der Auslaufzeiten von HNO_3 aus der Verdampferkugel (siehe Kapitel 4.2.2).

Ionenquellenfragmentierung

Gelangt reine, unzersetzte HNO_3 in die Ionenquelle, wird diese im Elektronenstrahl fragmentiert, und es ergibt sich ein charakteristisches Fragmentierungsmuster, das nur von den Einstellungen des Massenspektrometers, insbesondere von der Ener-

gie der Elektronen abhängt. Zur Bestimmung der Ionenquellenfragmentierung kann man sich zu Nutze machen, daß die Zersetzung mit zunehmender Stoffmenge abnimmt und schließlich vernachlässigbar ist [Kohlmann, 2000]. Wenn keine Dissoziation mehr vorliegt, geben die gemessenen Zählratenverhältnisse die Ionenquellenfragmentierung von HNO_3 für dieses Spektrometer wieder. Bei der Kalibration wurden folgende Zählratenverhältnisse ermittelt:

$$\frac{Z_{\text{HNO}_3}^{46}}{Z_{\text{HNO}_3}^{63}} = 33 \quad (4.10)$$

$$\frac{Z_{\text{HNO}_3}^{30}}{Z_{\text{HNO}_3}^{63}} = 20 \quad (4.11)$$

Falls bei geringeren Stoffmengen sich die Salpetersäure zersetzt, und NO_2 auftritt, setzen sich die auf den Massen 46 und 30 gemessenen Zählraten aus zwei Anteilen zusammen: Auf Masse 46 wird NO_2 gemessen, was einerseits aus der Dissoziation von HNO_3 stammt, andererseits aus der Ionenquellenfragmentierung. Auf Masse 30 wird NO gemessen, das aus der Ionenquellenfragmentierung sowohl von HNO_3 als auch von NO_2 stammt. Mit (4.10) und (4.11) lassen sich die Anteile berechnen, die von HNO_3 stammen, und von den gemessenen Zählraten auf Masse 46 und 30 subtrahieren. Damit ergibt sich für die Ionenquellenfragmentierung von NO_2 :

$$\frac{Z_{\text{NO}_2}^{30}}{Z_{\text{NO}_2}^{46}} = 2.9 \quad (4.12)$$

Die Ionenquellenfragmentierung sollte konstant sein, solange sich die Einstellungen des Massenspektrometers nicht ändern. Sie ist unabhängig davon, ob das Massenspektrometer an die Kalibrationsapparatur angeflanscht ist, oder in die Ballongondel eingebaut ist.

4.2 Aufbereitung der Daten

4.2.1 Berechnung von $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnissen

Für die Auswertung der Flugdaten und die Berechnung von $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnissen ergeben sich aus der Zersetzung der Salpetersäure zwei Probleme: (1.) Offenbar können unter den gegebenen Bedingungen HNO_3 , NO_2 und unter Umständen auch NO in nicht zu vernachlässigenden Mengen auftreten. Daher muß bei der Bestimmung der ursprünglichen, unzersetzten HNO_3 -Menge in den Aerosolen nach den

Zersetzungsprodukten differenziert werden. (2.) Bei der Dissoziation von HNO_3 wird auch H_2O gebildet, was die Messung des Wassergehalts in den Aerosolen verfälschen kann. Das Ausmaß der Dissoziation kann jedoch quantifiziert werden, sodaß sowohl auf die ursprüngliche unzersetzte HNO_3 -Menge geschlossen, als auch die notwendige Korrektur der gemessenen Wasserzählrate vorgenommen werden kann. Dazu benötigt man neben der Kenntnis der Ionenquellenfragmentierung von HNO_3 und NO_2 auch die Empfindlichkeiten des Systems für HNO_3 , NO_2 , NO und H_2O . Diese Parameter liefert die Kalibration. Zunächst werden mit Hilfe der Ionenquellenfragmentierung die auf Masse m gemessenen Zählraten \mathcal{Z}^m in sog. spezifische Signale umgerechnet. \mathcal{Z}_X^m steht für den auf der Masse m gemessenen Anteil, der von der Muttersubstanz X herrührt:

$$\mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{63} = \mathcal{Z}^{63} \quad (4.13)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{46} \stackrel{(4.10)}{=} \mathcal{Z}^{63} \cdot 33 \quad (4.14)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{30} \stackrel{(4.11)}{=} \mathcal{Z}^{63} \cdot 20 \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{46} &= \mathcal{Z}^{46} - \mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{46} \\ &= \mathcal{Z}^{46} - \mathcal{Z}^{63} \cdot 33 \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{30} &\stackrel{(4.12)}{=} \mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{46} \cdot 2.9 \\ &= (\mathcal{Z}^{46} - \mathcal{Z}^{63} \cdot 33) \cdot 2.9 \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{NO}}^{30} &= \mathcal{Z}^{30} - \mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{30} - \mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{30} \\ &= \mathcal{Z}^{30} - \mathcal{Z}^{63} \cdot 20 - (\mathcal{Z}^{46} - \mathcal{Z}^{63} \cdot 33) \cdot 2.9 \end{aligned} \quad (4.18)$$

$\mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{63}$ ist die auf Masse 63 gemessenen Zählrate hervorgerufen durch HNO_3 . $\mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{46}$ ist die von NO_2 , welche aus HNO_3 -Dissoziation stammt, verursachte Zählrate. Sie wird berechnet, indem von der auf Masse 46 gemessenen Zählrate \mathcal{Z}^{46} der Anteil $\mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{46}$ subtrahiert wird, der von HNO_3 stammt, welches in der Ionenquelle fragmentiert wurde. Die Berechnung von $\mathcal{Z}_{\text{NO}}^{30}$, das ist der Anteil an der Zählrate auf Masse 30, die von NO stammt, das sich aus der Dissoziation von Salpetersäure gebildet hat und nicht aufgrund von Ionenquellenfragmentierung, ist nur der Vollständigkeit halber angegeben, wird aber zur Auswertung nicht benötigt, da die NO -Menge vernachlässigbar ist (Dies gilt auch für die NO -Terme auf Masse 30 in den folgenden Gleichungen.). Aus den spezifischen Signalen kann mit den entsprechenden Empfindlichkeiten die Stoffmengenflüsse an HNO_3 , NO_2 und NO aus der Kugel zum Massenspektrometer berechnet werden. Die Summe liefert die Gesamtmenge unzer-

setzter HNO_3 :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{\text{HNO}_3} &= \mathcal{F}_{\text{HNO}_3}^{63} + \mathcal{F}_{\text{NO}_2}^{46} + \mathcal{F}_{\text{NO}}^{30} \\ &= \frac{\mathcal{Z}_{\text{HNO}_3}^{63}}{\mathcal{E}_{\text{HNO}_3}^{63}} + \frac{\mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{46}}{\mathcal{E}_{\text{NO}_2}^{46}} + \frac{\mathcal{Z}_{\text{NO}}^{30}}{\mathcal{E}_{\text{NO}}^{30}} \quad [\text{mol/s}]\end{aligned}\quad (4.19)$$

Mit Hilfe der berechneten NO_2 - und NO -Flüsse läßt sich die Wasserkorrektur vornehmen. Da jedes NO -Molekül aus einem NO_2 -Molekül stammt, und bei der Bildung von zwei NO_2 -Molekülen ein H_2O -Molekül entsteht, gilt für die durch Dissoziation entstandene Wassermenge:

$$\mathcal{F}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{diss}} = \frac{1}{2} \left(\mathcal{F}_{\text{NO}_2}^{46} + \mathcal{F}_{\text{NO}}^{30} \right) \quad (4.20)$$

Diese wird von der Gesamtwassermenge abgezogen:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{\text{H}_2\text{O}} &= \mathcal{F}^{18} - \mathcal{F}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{diss}} \\ &= \frac{\mathcal{Z}^{18}}{\mathcal{E}^{18}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{Z}_{\text{NO}_2}^{46}}{\mathcal{E}_{\text{NO}_2}^{46}} + \frac{\mathcal{Z}_{\text{NO}}^{30}}{\mathcal{E}_{\text{NO}}^{30}} \right)\end{aligned}\quad (4.21)$$

Aus der korrigierten H_2O -Menge und der ursprünglichen, unzersetzten HNO_3 -Menge läßt sich direkt das $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnis \mathcal{M} in den Aerosolen bestimmen:

$$\mathcal{M} = \frac{\mathcal{F}_{\text{H}_2\text{O}}}{\mathcal{F}_{\text{HNO}_3}} \quad (4.22)$$

Zu beachten ist, daß die Molverhältnisse, die in Kapitel 5 angegeben werden, nur aus den auf Masse 18 und 63 gemessenen Zählraten berechnet wurden, da nur diese beiden Massen gleichzeitig gemessen worden waren. Da das während des Flugs gemessene Zählratenverhältnis $\mathcal{Z}^{46}/\mathcal{Z}^{63} = 45 \pm 3$ (nicht zu verwechseln mit der Ionenquellenfragmentierung!) annähernd konstant war, können die Zählraten für Masse 46 aus diesem Verhältnis berechnet werden. Die berechneten Werte stimmen gut mit den gemessenen Zählraten auf Masse 46 überein. Die Zählraten auf Masse 30 (\mathcal{Z}^{30}) konnten, wie bereits mehrfach erwähnt, vernachlässigt werden.

4.2.2 Memoryeffekt von HNO_3

Bei der Messung von Wasser und Salpetersäure taucht ein weiteres Problem auf: Sowohl Wasser als auch Salpetersäure sind stark polarisierbare Moleküle und zeigen daher ein Adsorptions-/Desorptionsverhalten an den Wänden, das vor allem für Salpetersäure nicht vernachlässigbar ist. Bei der Kalibration von Wasser dauert es etwa

eine Minute, bis sich in der Apparatur ein Gleichgewicht eingestellt hat, für Sape- tersäure dagegen mehrere Stunden. Ist dieses Gleichgewicht jedoch einmal erreicht, so kehrt das System nach einer Änderung der Salpetersäuremenge relativ schnell in einen stationären Zustand zurück. Bei der Kalibration ist dieser Effekt nicht weiter von Bedeutung, da die Anlage über mehrere Stunden ohne Schwierigkeiten betrieben werden kann. Während des Flugs wird dies jedoch zu einem großen Problem, da sich die Aerosolkonzentration schnell ändern kann, und man keine Konditionierungszeit vor dem Öffnen der Linse hat.

Die Größe der Oberfläche, die für die Adsorption/Desorption eine Rolle spielt, ist in der Flugapparatur deutlich kleiner als bei der Kalibration, sie beschränkt sich im wesentlichen auf die kleine goldene Verdampferkugel und die Ionenquelle. Wie sich bei vorangegangenen Messungen in der Stratosphäre gezeigt hat, reagiert das Massenspektrometer während des Flugs beinahe instantan auf Änderungen der Wasserkonzentration in den Aerosolen. Die Wasserzählraten können von einem Meßpunkt zum nächsten um mehr als einen Faktor 20 ansteigen bzw. abnehmen. Deutlich anders verhalten sich die Salpetersäuremassen 63, 46 und 30. Hier beobachtet man einerseits einen mehrere Minuten dauernden Konditionierungsprozeß zu Beginn der Messungen in PSCs, andererseits einen langsamen exponentiellen Rückgang der Zählraten, wenn die HNO_3 -Menge abnimmt, die mit den Partikeln in das AMS gelangt. Leider hat das Herabsetzen der Temperatur der Verdampferkugel von 80°C auf 35°C , welches mit der Absicht geschah, die Zersetzung von HNO_3 möglichst gering zu halten, den vorher nicht abzusehenden Effekt, daß sich die Abklingzeitkonstanten für HNO_3 während des Flugs weiter verlängerten. Der exponentielle Abfall kann mit drei Zeitkonstanten beschrieben werden, wofür vermutlich verschiedene Adsorptionsorte verantwortlich sind. Die Anlagerung geschieht hauptsächlich an den Innenwänden der Verdampferkugel, aber auch in der Ionenquelle. In der Verdampferkugel kommt es hierbei jedoch nicht zu einer kompletten, monolagigen Belegung der Oberfläche mit HNO_3 -Molekülen, wie anfänglich vermutet wurde. Eine einfache Abschätzung zeigt, daß nur ein Teil der Oberfläche belegt wird: Die Molekülanzahl N eines Teilchens ist gegeben durch

$$N = \frac{V\rho N_A}{M} \quad (4.23)$$

$N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist die Avogadro-Konstante, $\rho_{\text{NAT}} = 1.6 \text{ kg/m}^3$ die Dichte eines NAT-Teilchens [Drdla et al., 1993], $M_{\text{NAT}} = M_{\text{N}_2\text{O}} + \frac{1}{3}M_{\text{HNO}_3} = 39 \text{ kg/mol}$ dessen mittlere molare Masse. Damit enthält ein PSC-Partikel mit einem Radius von $0.25 \mu\text{m}$ ungefähr $1.6 \cdot 10^9$ Moleküle. Bei einem Fluß durch die Linse von 1 l/min und einer

atmosphärischen Konzentration von 1 Partikel/cm³ gelangen $2.7 \cdot 10^{10}$ Moleküle/s in die Verdampferkugel. Ein Monolayer entspricht etwa $1 \cdot 10^{15}$ Molekülen/cm², somit sind für eine komplette Belegung der ca. 3 cm² großen Oberfläche der Verdampferkugel etwa $3 \cdot 10^{15}$ Moleküle notwendig. Falls alle Moleküle in der Verdampferkugel verblieben, wäre dies erst nach mindestens 30 Stunden möglich, und ist somit bei einer Meßdauer von 5 Stunden während des Flugs unrealistisch. Dies bedeutet, daß die Oberfläche der Verdampferkugel nur teilweise mit HNO₃-Molekülen belegt ist.

Die ungleichen Adsorptions- und Desorptionsprozesse von Wasser und Salpetersäure müssen bei der Berechnung von H₂O:HNO₃-Molverhältnissen sorgfältig berücksichtigt werden. Einerseits wird zu Beginn der Messung in PSCs aufgrund des Konditionierungsprozesses weniger HNO₃ gemessen, als tatsächlich in den Partikeln vorhanden ist. Ohne Korrektur wären in diesem Fall die berechneten Molverhältnisse deutlich zu hoch. Andererseits erhält man zu niedrige Molverhältnisse, wenn der Ballon eine PSC-Schicht verläßt: Die Wasserzählraten gehen beinahe sofort auf Hintergrundniveau zurück, im Gegensatz zu den HNO₃-Zählraten die nur langsam abnehmen, da die Salpetersäure, die im System adsorbiert ist, nur langsam desorbiert. Um dennoch Molverhältnisse berechnen zu können, wurden folgende Überlegungen angestellt: Wäre nur ein einziges HNO₃-haltiges Teilchen vorhanden, das in der Verdampferkugel evaporiert, so geben nicht die Zählraten am ersten Meßpunkt, sondern erst das Integral über den kompletten exponentiellen Abfall die gesamte HNO₃-Menge des Teilchens wieder. Sobald mehrere Partikel in die Verdampferkugel gelangen, kommt es zur Überlagerung einzelner Auslaufprozesse. Dies bedeutet, daß für ein zweites Teilchen zu hohe Zählraten gemessen werden, da die eigentliche HNO₃-Menge des zweiten Teilchens vom Abklingen des ersten überlagert wird. Für ein drittes Teilchen muß dann das Abklingen der beiden vorangegangenen Partikel berücksichtigt werden usw. Zur Korrektur der HNO₃-Zählraten ging man daher wie folgt vor: Zunächst wurden aus den Meßdaten die Zeitkonstanten für das exponentielle Abklingen großer HNO₃-Peaks bestimmt. Im zweiten Schritt wurde, beginnend beim ersten Meßwert in PSCs, mit Hilfe der ermittelten Zeitkonstanten das Abklingverhalten für jeden Meßpunkt berechnet und von allen folgenden abgezogen. Um die Gesamt-HNO₃-Menge wieder herzustellen, wurde anschließend das Integral über sämtliche korrigierte Meßwerte auf seinen ursprünglichen Wert skaliert. Es ist zu beachten, daß bei dieser Vorgehensweise nur die HNO₃-Menge korrigiert werden kann, die auch tatsächlich mit dem Massenspektrometer gemessen wurde. HNO₃-Moleküle, die in der Kugel adsorbiert werden und dort verbleiben, können quantitativ nicht erfaßt werden. Damit kommt es insgesamt zu einem Defizit an gemessener

Salpetersäure, was sich besonders während der Konditionierungsphase zu Beginn der Messung bemerkbar macht. Für diese Periode können daher keine verlässlichen Molverhältnisse angegeben werden. Für die meisten anderen Bereiche des Flugs war es dagegen möglich, Molverhältnisse mit einem vernünftigen Fehler anzugeben.

Zur Berechnung der Molverhältnisse wurden die Daten über Zeitintervalle integriert, in denen sich der Ballon in verschiedenen Wolkenschichten befand, um so den statistischen Fehler zu reduzieren. Je nach Teilchenkonzentration C_p [cm^{-3}] in der Atmosphäre ergibt sich für die Messung eine unterschiedliche Situation. Die Anzahl detektierter Partikel pro Meßintervall ($t_{\text{mess}} = 50$ ms) ist

$$N_P = \mathcal{R} \dot{V} C_P t_{\text{mess}} \quad (4.24)$$

In der aerodynamischen Linse stellt sich ein Gesamtvolumenfluß $\dot{V} = 12 \text{ cm}^3/\text{s}$ ein. Bei einer Transmissionsrate $\mathcal{R} > 90\%$ für ternäre Lösungströpfchen mit Radien $< 1 \mu\text{m}$ gelangen pro Meßintervall mehr als ein Teilchen in die Verdampferkugel, falls die atmosphärischen Konzentrationen größer als 1 cm^{-3} sind. Damit ergibt sich ein kontinuierlichen Gasstrom aus der Verdampferkugel zur Ionenquelle, sodaß das deutlich erhöhte Massenspektrometersignal von H_2O und HNO_3 wenig Fluktuationen zeigt. Im Gegensatz dazu beobachtet man für deutlich geringere Konzentrationen größerer Teilchen (0.1 cm^{-3} , $r > 1 \mu\text{m}$), wie sie für eine NAT-Wolke typisch ist, deutlich Spikes im Massenspektrometersignal. Diese resultieren daraus, daß die evaporierenden Partikel einzelne Gaspulse in der Verdampferkugel verursachen und somit einen unsteten Gasfluß zum Massenspektrometer verursachen. Die unterschiedlichen Zählratencharakteristika von NAT-Partikel und STS-Tröpfchen erlauben somit eine qualitative Einteilung der Messung. Innerhalb dieser Intervalle erfolgte eine quantitative Kompositionsanalyse durch Integration der Zählraten und der Berechnung von $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnissen. Die Einteilung der Intervalle wird durch die Größenverteilung, die Backscattereigenschaften und die Temperatur gestützt. Durch eine sorgfältige Auswahl der Integrationsbereiche war es möglich, verlässliche Molverhältnisse mit realistischen Unsicherheiten bestimmen. Eine Berechnung von Molverhältnissen für einzelne große Partikel ist leider aus den oben geschilderten Gründen nur mit großen Unsicherheiten möglich. In Kapitel 5.2.4 wird darauf noch näher eingegangen.

4.2.3 Korrekturen und Fehleranalyse

Die während des Flugs gemessenen Daten wurden von Beiträgen korrigiert, die nicht von den detektierten Aerosolen stammen. Das Instrument zeigt bereits vor dem Öffnen der Linse einen Restgasuntergrund der noch im System befindlichen Substanzen (H_2O , CO , CO_2 u.a.). Beim Öffnen der Linse außerhalb von PSCs erhöhen sich die Zählraten auf verschiedenen Massen (H_2O , HNO_3 , N_2 , O_2 etc.), da die Gasphase nicht vollständig unterdrückt wird. Der Untergrund ist zeitlich nicht konstant, sondern wird zum einen durch das Ausgasverhalten des Heizfadens und der umgebenden, sich aufheizenden Oberflächen bestimmt. Zum anderen bewirkten die sehr tiefen Temperaturen in der polaren Stratosphäre, daß das ganze Instrument stark abkühlt. Dadurch verringert sich auch der Temperaturgradient zwischen den Flüssig-Helium-Pumpen und den umgebenden Oberflächen, sodaß sich die effektive Fläche, auf der die Gase in der Pumpe kondensieren, vergrößert. Durch die höhere Pumpleistung wird der Druck in der Massenspektrometerkammer und somit der instrumentelle Untergrund merklich reduziert. Die Korrektur erfolgte anhand der zu Beginn gemessenen Gasphase ohne das Vorhandensein von PSCs und mit der gegen Ende des Flugs durchgeführten Shuttermessung. Die korrigierten Meßwerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit aus OPC-Daten ermittelten Zählraten und Aerosolvolumina. Eine Anpassung der Daten aufgrund veränderlicher Channeltronempfindlichkeit war für diesen Flug nicht notwendig, alle Systeme arbeiteten einwandfrei.

Die Fehler der am Ende erhaltenen Molverhältnisse setzen sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen, die im Rahmen der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt wurden. Dabei wurden die einzelnen Fehlerquellen je nach Größe und Auswirkung auf das Endergebnis unterschiedlich gewichtet.

- Die im Flug gemessenen Zählraten sind mit einem statistischen Meßfehler (Quadratwurzel aus den Zählraten) behaftet, hinzu kommt die Unsicherheit der Korrektur der Daten. Die daraus resultierende Unsicherheit des Molverhältnisses liegt bei etwa 10% in Wolkenschichten, die hohe Zählraten verursachen, können aber in Abschnitten mit niedrigen Zählraten auf bis zu 50% ansteigen.
- Die Unsicherheiten der sich aus der Kalibration ergebenden Empfindlichkeiten von H_2O und HNO_3 werden bei Kohlmann [2000] näher erläutert und sind in Anhang A angegeben. Während die Empfindlichkeiten für H_2O auf Masse 18 und HNO_3 auf Masse 63 relativ genau bestimmt werden können (Auswirkung auf die Molverhältnisse ~ 1 bzw. 5%), liegt der größte Fehler in der Bestim-

mung der Ionenquellenfragmentierung, der sich dann auch auf die Ableitung der NO_2 -Empfindlichkeit auswirkt ($\sim 10\%$). Die Zersetzung in NO konnte bei der Auswertung vernachlässigt werden. Insgesamt liegen die Unsicherheiten der Molverhältnisse, die auf die Kalibration zurückgehen, bei etwa 18% .

- Die Unsicherheit aufgrund der Adsorptions-/Desorptionsprozesse und der deshalb durchgeführten HNO_3 -Korrektur wurde für Bereiche, in denen kaum eine Korrektur nötig war, d.h. für Messungen innerhalb einer dichten PSC-Schicht, mit 5% abgeschätzt. In Bereichen, in denen die HNO_3 -Menge, die in die Verdampferkugel gelangt, abnimmt, fällt das langsame Abklingverhalten stärker ins Gewicht. Der Fehler der Korrektur liegt in diesen Bereichen bzgl. der Molverhältnisse bei etwa 30% .

Insgesamt liegt die Unsicherheit der berechneten $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnisse zwischen $30\text{--}60\%$, je nach Zählrate und notwendigen Korrekturen.

4.3 Berechnung absoluter Stoffmengen

Für die Bestimmung von Molverhältnissen wurden die sich aus der Kalibration ergebenden Empfindlichkeiten und Stoffmengenflüsse benutzt. Diese sind jedoch spezifisch für den zur Kalibration benutzten Aufbau und somit nur für die Berechnung relativer Größen (z.B. Molverhältnisse) gültig. Um aus den im Flug gemessenen Zählraten auf die Stoffmengen der unterschiedlichen Substanzen in den PSC-Teilchen zu schließen, ist es notwendig, die einzelnen Stoffmengenflüsse absolut zu quantifizieren.

4.3.1 Stoffmengengehalt in PSC-Partikeln

In der aerodynamischen Linse stellt sich ein Gesamtvolumenfluß $\dot{V} = 12 \text{ cm}^3/\text{s}$ ein. Aerosole werden dort zu einem Aerosolstrahl fokussiert. Der Fluß kondensierter Materie durch die Linse hängt von der Transmissionsrate \mathcal{R} der Teilchen ab. Für ternäre Lösungströpfchen mit Radien $< 1 \mu\text{m}$ liegt diese über $90 \pm 5\%$. Für Partikel mit einer Dichte entsprechend NAT sinkt die Transmissionsrate bei Radien $> 1 \mu\text{m}$ und einem Druck $< 20 \text{ mbar}$ unter $50 \pm 30\%$. Mit einer atmosphärischen Konzentration kondensierter Materie C_{kond} [mol/cm^3] bei 190 K gilt für den Fluß durch die Linse

$$\mathcal{F}_L = \mathcal{R} \dot{V} C_{\text{kond}} \quad [\text{mol}/\text{s}] \quad (4.25)$$

Der in der aerodynamischen Linse fokussierte Aerosolstrahl gelangt in die Verdampferkugel, wo sich bei ausreichender Teilchendichte zwischen dem hereinkommenden Aerosolstrahl und dem austretenden Gasstrom ein Gleichgewicht einstellt. Wenn man berücksichtigt, daß nur etwa 70% des Gases die Verdampferkugel in des Richtung Massenspektrometers verläßt und für die Analyse zur Verfügung steht, so gilt

$$\mathcal{F}_{\text{MS}} = 0.7 \cdot \mathcal{R}\dot{V} C_{\text{kond}} \quad (4.26)$$

Der Stoffmengenfluß zum Massenspektrometer kann auch aus den gemessenen Zählraten berechnet werden. Mit 4.19 bzw. 4.21 ist es möglich, die atmosphärische Konzentration von HNO_3 bzw. H_2O in der kondensierten Phase zu bestimmen:

$$C_{\text{X,kond}} = \frac{\mathcal{F}_{\text{X,MS}}}{0.7 \cdot \mathcal{R}\dot{V}} \quad [\text{mol/cm}^3] \quad (4.27)$$

X steht hierbei für HNO_3 bzw. H_2O . Mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideale Gase ($pV = nRT$) läßt sich der Bruchteil der in den Aerosolen enthaltenen Substanz X bezogen auf die Gasphase angeben:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\text{X,kond}} &= \frac{C_{\text{X,kond}} \cdot 10^6}{n/V} \\ &= C_{\text{X,kond}} \cdot 10^6 \cdot \frac{RT}{p} \cdot 10^6 \quad [\text{ppmv}] \end{aligned} \quad (4.28)$$

Hierbei ist n die Anzahl der Mol im Volumen V , p der atmosphärische Druck [Pa], T die Temperatur [K] und $R = 8.3145 \text{ m}^2\text{kg/s}^2\text{Kmol}$ die universelle Gaskonstante.

4.3.2 Partikelgröße

Unter der Annahme, daß während eines Meßintervalls nur ein Teilchen in die Verdampferkugel gelangt und in diesem Zeitraum auch komplett gemessen wird, läßt sich aus den gemessenen Zählraten die Größe des Teilchens abschätzen. Ein sphärisches Teilchen hat einen Radius von

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{V}{\pi}} \quad (4.29)$$

Das Partikelvolumen läßt sich wie folgt herleiten:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (\text{Volumen } V, \text{ Masse } m, \text{ Dichte } \rho) \quad (4.30)$$

$$= \frac{nM}{\rho} \quad (\text{Anzahl der Mol } n, \text{ molare Masse } M) \quad (4.31)$$

$$\stackrel{4.25}{=} \frac{\mathcal{F}_L t M}{\rho} \quad (\text{Stoffmengenflu\ss durch die Linse } \mathcal{F}_L \text{ pro Zeit } t) \quad (4.32)$$

$$\stackrel{4.26}{=} \frac{\mathcal{F}_{\text{MS}} t M}{0.7 \rho} \quad (\text{Stoffmengenflu\ss zum MS } \mathcal{F}_{\text{MS}} \text{ pro Zeit } t) \quad (4.33)$$

Mit $\mathcal{F}_{\text{MS,H}_2\text{O}} = \mathcal{Z}_{\text{H}_2\text{O}}/\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.93 \text{ kg/m}^3$ ergibt sich f\u00fcr das Volumen eines sph\u00e4rischen Wassertr\u00f6pfchens

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{0.7 \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.34)$$

Das Volumen eines sph\u00e4rischen NAT-Teilchens mit einem $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverh\u00e4ltnis von 3:1 und einer Dichte 1.62 kg/m^3 [Drdla et al., 1993] l\u00e4\ss t sich mit $M_{\text{NAT}} = M_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{3}M_{\text{HNO}_3}$ absch\u00e4tzen:

$$V_{\text{NAT}} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t \cdot \left(M_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{3}M_{\text{HNO}_3} \right)}{0.7 \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{NAT}}} \quad (4.35)$$

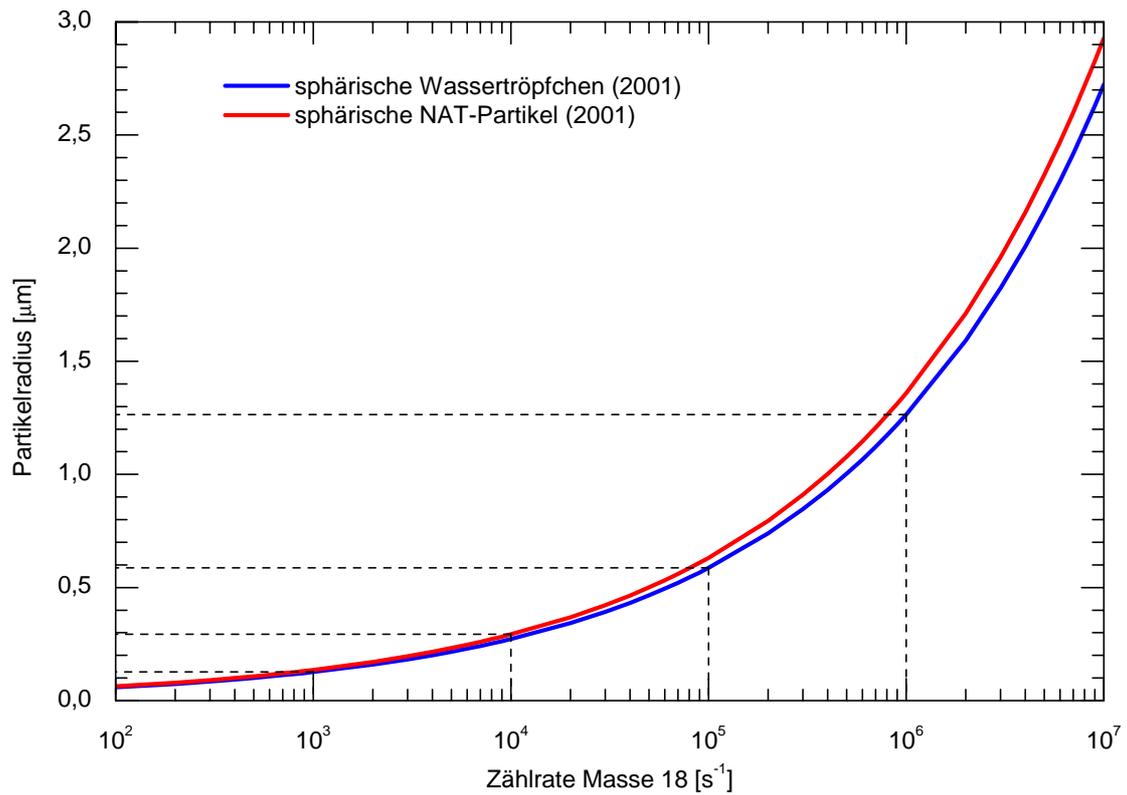


Abbildung 4.2: Unter der Annahme, daß während eines Meßintervalls von 50 ms nur ein Teilchen in die Verdampferkugel gelangt, läßt sich aus den gemessenen Zählraten und der Kalibration mit Hilfe der Gleichungen (4.29) und (4.34) bzw. (4.35) der Radius des Teilchens mit einer Genauigkeit von etwa 10% abschätzen.

Kapitel 5

PSC-Untersuchungen

Mit den in Kapitel 3 beschriebenen Meßinstrumenten wurden seit 1998 zur Untersuchung von PSCs insgesamt vier erfolgreiche Ballonflüge durchgeführt. Die Ballone starteten jeweils von ESRANGE bei Kiruna, Schweden. Beim ersten Flug im Januar 1998 bestätigten die Messungen die Existenz flüssiger ternärer Aerosole in polaren stratosphärischen Wolken [Schreiner et al., 1999; Voigt et al., 2000b]. Auch bei den zwei folgenden Flügen im Januar 2000 wurden Wolkenschichten beobachtet, deren chemische und optische Eigenschaften konsistent mit flüssigen ternären Tröpfchen waren. Außerdem erhielt man aus den Messungen den ersten in-situ Beleg für die Existenz von Salpetersäuretrihydrat-Partikeln in der polaren Stratosphäre [Voigt et al., 2000a; Schreiner et al., 2002a]. Im Folgenden werden die Ergebnisse eines weiteren Flugs am 9. Dezember 2001 diskutiert und mit den Messungen vom 25. Januar 2000 verglichen.

5.1 Messungen am 9. Dezember 2001

5.1.1 Meteorologische Bedingungen

Die Messungen fanden im frühen polaren Winter 2001/2002 in einer der ersten Perioden statt, in denen sich polare stratosphärische Wolken bildeten. Zuvor war die Kohärenz des ursprünglichen arktischen Vortex durch eine geringfügige Erwärmung (Minor Warming) am 1. Dezember 2001 gestört worden. Der Vortex formte sich nach diesem Ereignis rasch neu. Die Luftmassen in seinem Inneren kühlten innerhalb von fünf Tagen stark ab. Die Temperaturen des Kaltgebiets, das sich um das Datum der Messungen von Island bis Finnland erstreckte, erreichten großräumig Minimalwerte

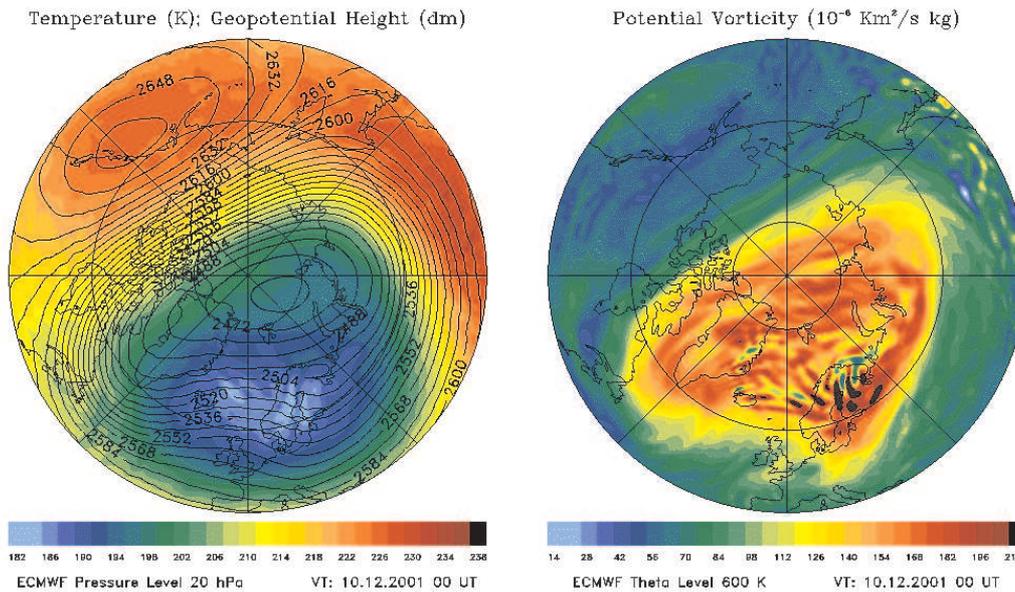


Abbildung 5.1: Temperaturverteilung auf einem Druckniveau von 20 hPa (links) und Potential Vorticity des arktischen Vortex bei 600 K potentieller Temperatur (rechts) am 10. Dezember 2001 um 00:00 UT (A. Dörnbrack, DLR).

von unter 185 K bei 20 hPa (siehe Abb. 5.1). Die sich im Lauf des 9. Dezembers entwickelnde zonale westliche Strömung über die skandinavische Gebirgskette regte zudem orographisch induzierte Wellen an, die sich bis in die Stratosphäre ausbreiteten. Die adiabatische Abkühlung der aufsteigenden Luftmassen führte zu lokalen Temperaturniedrigungen vor und über dem skandinavischen Gebirgszug von bis zu 10 K verglichen mit den synoptisch-skaligen Temperaturen windaufwärts. Die Luftmassen waren aufgrund der starken Leewellenaktivität signifikanten Erwärmungs- und Abkühlperioden ausgesetzt. Um 14:00 Universal Time (UT) wurde in LIDAR-Messungen zum erstenmal eine schwache PSC über ESRANGE beobachtet. Diese Wolke wuchs an Intensität und vertikaler Ausdehnung und hatte ihre maximale Ausprägung zwischen 19:00 und 23:30 UT in einer Höhe von 24 bis 25.5 km über ESRANGE. Die Depolarisation des LIDAR-Strahls ließ feste Partikel im oberen Teil der Wolke erkennen, die sich bis etwa 26 km erstreckten. Da oberhalb dieser Höhe die Leewellenaktivität rasch schwächer wurde, waren die lokalen Temperaturminima (~ 192 K) für eine PSC-Bildung nicht mehr ausreichend.

Die Ballongondel wurde am 9. Dezember um 20:26 UT von ESRANGE gestartet. Bei zwei Auf- und Abstiegen über eine horizontale Entfernung von 120 bis 330 km

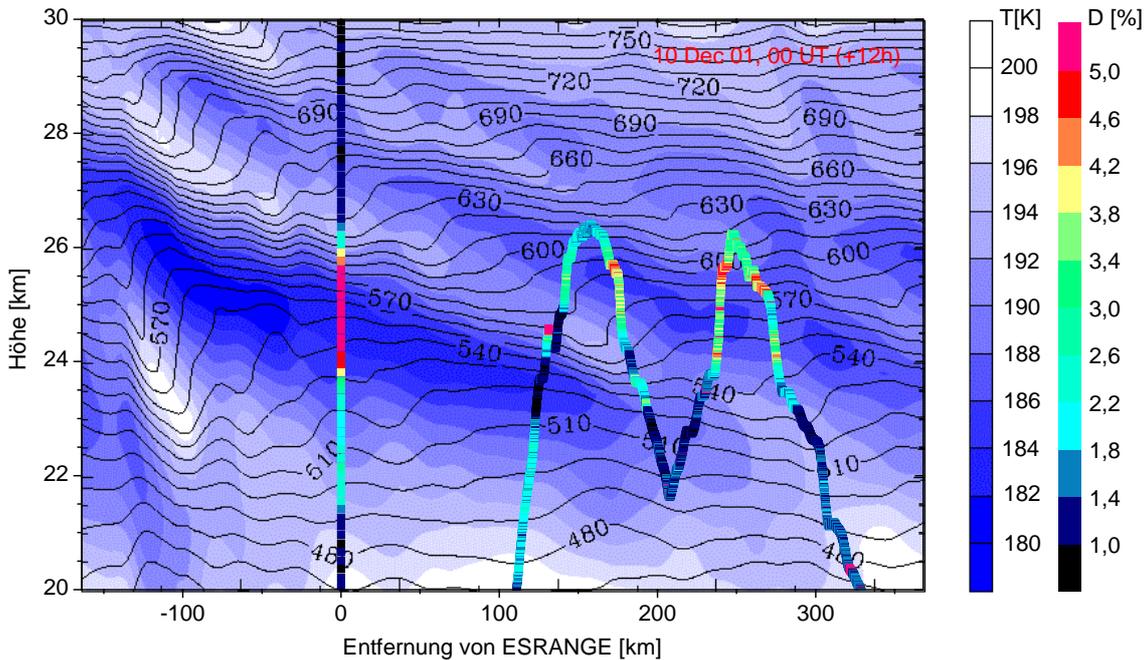


Abbildung 5.2: Die Abbildung zeigt die vertikale Temperaturverteilung entlang der Ballontrajektorie am 10. Dezember 2001 um 00:00 UT, basierend auf dem mesoskaligen meteorologischen MM5-Modell (A. Dörnbrack, DLR). Die mesoskalige Simulation mit einer Auflösung von 3 km wurde initialisiert am 9. Dezember um 12:00 UT auf der Grundlage der globalen ECMWF¹-Analyse. Die Ballontrajektorie ist mit der von der Laser-Backscattersonde gemessenen Depolarisation farblich kodiert. Das LIDAR-Profil über ESRANGE wurde am 9. Dezember um 20:00 UT aufgenommen (K.-H. Fricke). Die zu diesem Zeitpunkt beobachteten Luftmassen entsprechen in etwa denen, die der Ballon 2–3 Stunden später durchquerte.

windabwärts von ESRANGE durchquerte der Ballon eine PSC insgesamt viermal. Abbildung 5.2 zeigt die vertikale Temperaturverteilung entlang der Ballontrajektorie am 10. Dezember um 00:00 UT, basierend auf dem mesoskaligen meteorologischen MM5-Modell (A. Dörnbrack, DLR). Die mesoskalige Simulation mit einer Auflösung von 3 km wurde initialisiert am 9. Dezember um 12:00 UT auf der Grundlage der globalen ECMWF¹-Analyse. Das dargestellte LIDAR-Profil über ESRANGE wurde am 9. Dezember um 20:00 UT von K.-H. Fricke aufgenommen. Basierend auf der mittleren Windgeschwindigkeit entsprechen die zu diesem Zeitpunkt beobachteten

¹European Center of Medium Range Weather Forecast

Luftmassen denen, die der Ballon 2–3 Stunden später durchquerte. Die PSC wurde von 21:45 bis 00:22 UT in einer Höhe von 22 bis 26.3 km (entspricht 500–620 K potentieller Temperatur) beobachtet. Wie bereits bei vorangegangenen in-situ Messungen [Schreiner et al., 1999, 2002a; Voigt, 2000] wurden auch beim vorliegenden Flug einzelne, deutlich strukturierte PSC-Schichten beobachtet, die zum Teil sehr unterschiedliche chemische und optische Eigenschaften aufwiesen. In den Abbildung 5.3 und 5.4 sind die Daten der einzelnen Meßinstrumente für den gesamten Zeitraum der PSC-Begegnung dargestellt, in Anhang B sind sie mit feinerer zeitlicher Auflösung zu sehen. Der Temperaturbereich erstreckte sich während der Messungen von 3 K unterhalb des Frostpunkts ($T_{\min} = 181.9$ K) bis 2 K über T_{NAT} ($T_{\max} = 192$ K). Dies ist für die PSC-Beobachtungen besonders interessant, da damit der gesamte Temperaturbereich abgedeckt wird, in dem sowohl Typ 1 als auch Typ 2 PSCs existieren können. Alle Instrumente funktionierten einwandfrei. Sämtliche Meßdaten zeigen eine hervorragende Korrelation und lösen feine Strukturen in der Wolke auf.

5.1.2 Datenüberblick

Daten des Aerosolmassenspektrometers

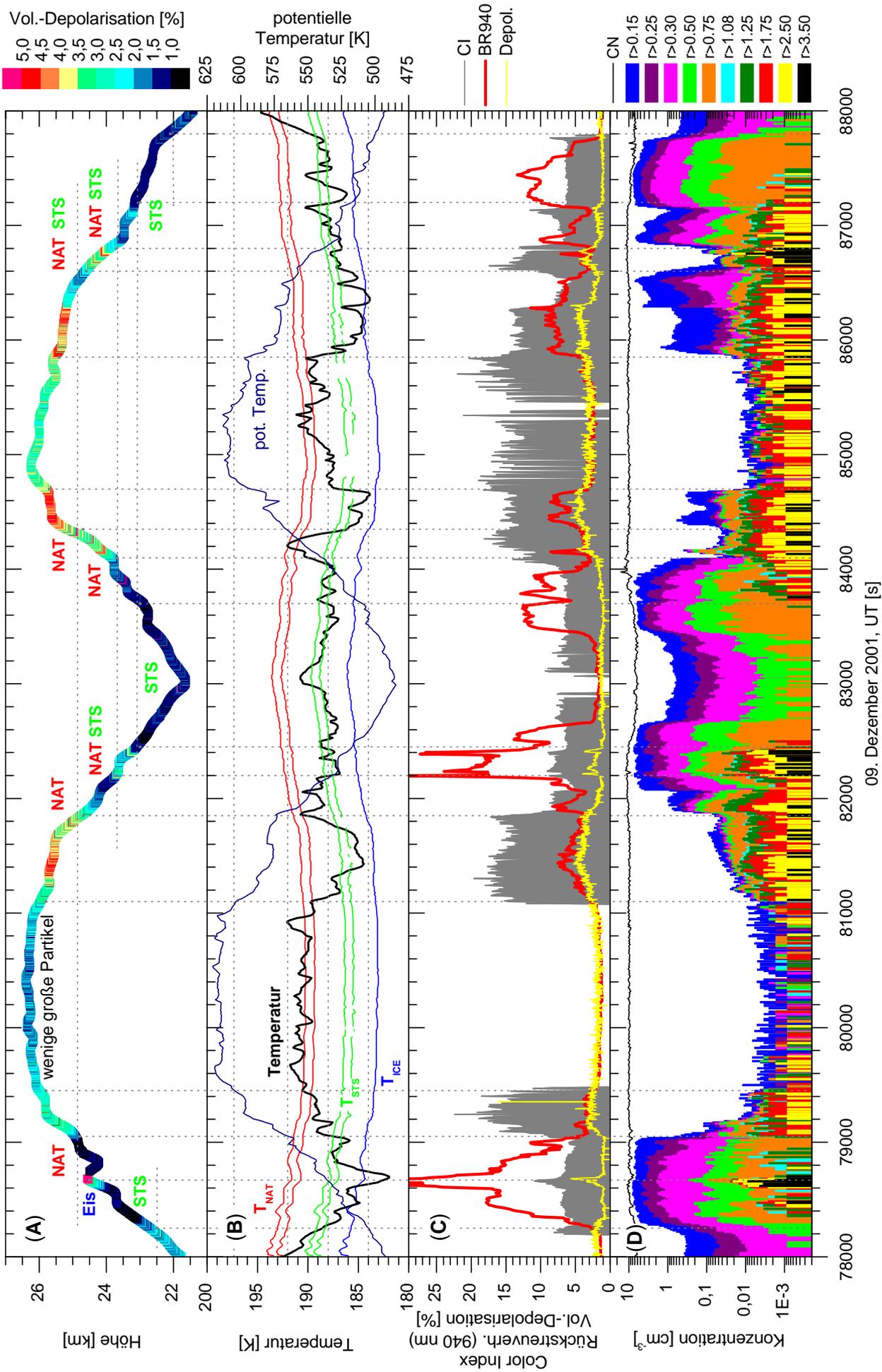
Die Massenspektrometersignale für Wasser auf Masse 18 (H_2O^+) und Salpetersäure auf Masse 63 bzw. 46 (HNO_3^+ bzw. NO_2^+) sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Zählraten werden überwiegend durch die in den PSC-Partikeln enthaltenen Substanzen hervorgerufen, nicht durch atmosphärische Gase. Außer Wasser und Salpetersäure wurden Schwefelsäure (H_2SO_4) und Chlorwasserstoff (HCl) gemessen. Jedoch wurden während des gesamten Flugs keine signifikante Änderungen der Zählraten auf den Massen 35–38 für HCl bzw. auf den Massen 48 und 64 der Fragmente von H_2SO_4 beobachtet. Damit repräsentiert das Detektionslimit des AMS von 0.5 ppbv für Schwefelsäure bzw. 0.2 ppbv für Chlorwasserstoff eine obere Konzentrationsgrenze dieser Substanzen in den Partikeln.

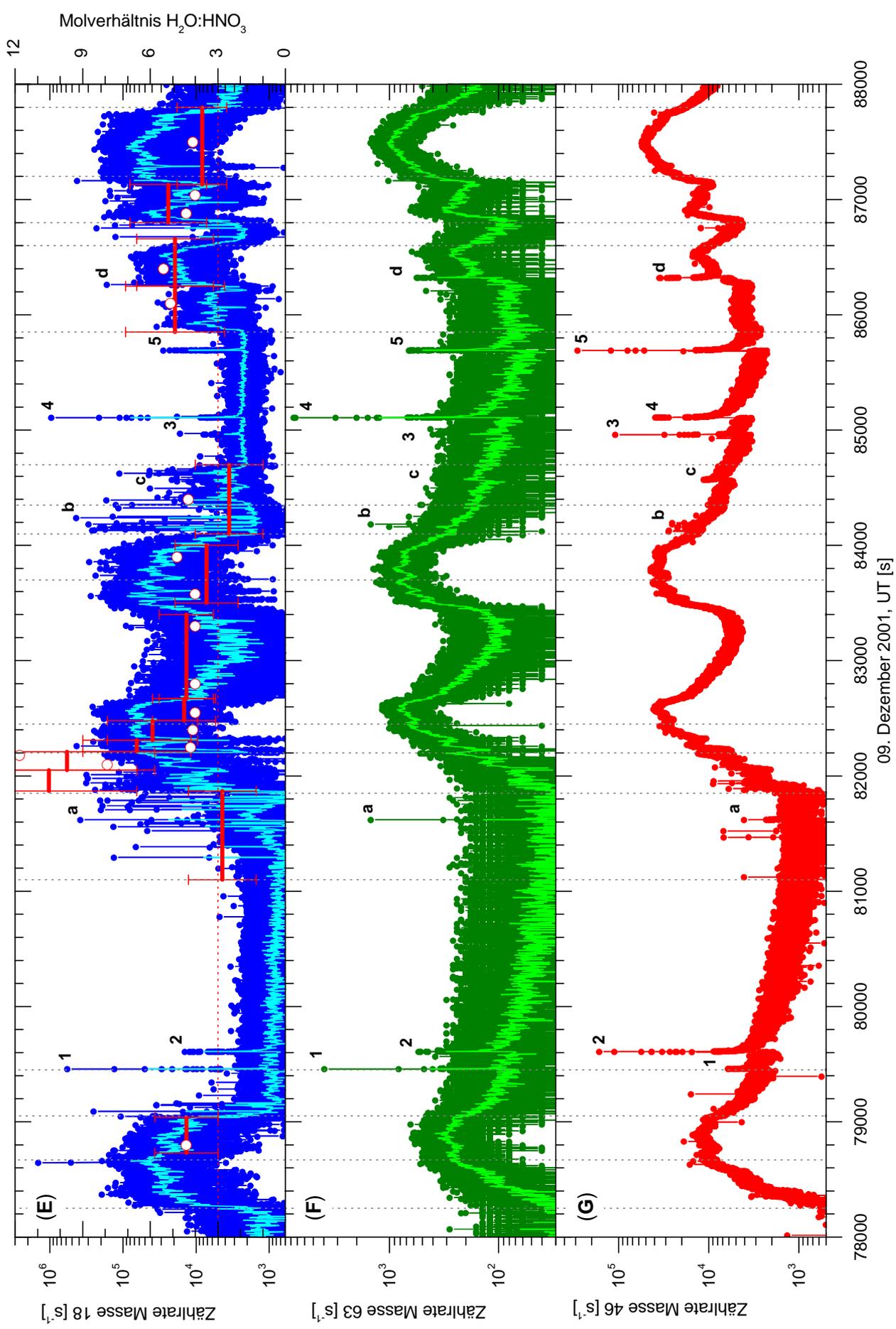
Die Zählraten auf Masse 18 erstrecken sich über einen großen dynamischen Bereich. So betragen die Wasserzählraten in den obersten PSC-Schichten um 10^3 counts/s, hervorgerufen durch geringe Konzentrationen kleiner flüssiger PSC-Partikel. Innerhalb der PSC steigen die Wasserzählraten auf über 10^5 counts/s, in einzelnen Spitzenwerten sogar auf bis zu 10^6 counts/s. Die Reaktionszeit der Wassermessung auf Veränderungen im Aerosolvolumen ist sehr kurz. Adsorptions- und Desorptionseffekte im Analysesystem, insbesondere in der Verdampferkugel, sind vernachlässig-

Abbildung 5.3: (Nächste Seite) In-situ Messungen innerhalb einer PSC am 9. Dezember 2001. **(A)** Höhe, farblich kodiert mit der gemessenen Depolarisation der Laserbackscattersonde bei 532 nm. Die einzelnen Wolkenschichten, wie sie im Text diskutiert werden, sind gekennzeichnet. **(B)** Potentielle Temperatur und gemessene Lufttemperatur im Vergleich zu T_{Eis} (gemessen) und Abschätzungen von T_{NAT} [Hanson and Mauersberger, 1988a] und T_{STS} [Carslaw et al., 1995] für 5 und 12 ppbv HNO_3 . **(C)** Rückstreuverhältnis (BR) bei 940 nm, Color Index ($\text{CI} = \text{BR}_{940}/\text{BR}_{480}$) und Depolarisation bei 532 nm. **(D)** Aerosolkonzentrationen in den Größenklassen $r > 0.01$ (CN), 0.15, 0.25, 0.35, 0.50, 0.75, 1.08, 1.25, 1.75, 2.50 und 3.50 μm . Es gab zwei Beobachtungen von Partikeln zwischen 5 und 10 μm Radius, in der Eiswolke und in der NAT-Schicht beim ersten Abstieg.

Abbildung 5.4: (Übernächste Seite) In-situ Messungen innerhalb einer PSC am 9. Dezember 2001. **(E)** Mit dem Aerosolmassenspektrometer auf Masse 18 gemessene Wasserzählraten. Die hellblaue Line ist das Mittel über 20 Punkte. Die aus den gemessenen Wasser- und Salpetersäurezählraten berechneten $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ -Molverhältnisse sind rot dargestellt, Berechnungen nach dem Modell von Carslaw et al. [1995] als Kreise. **(F)** Salpetersäurezählraten auf Masse 63. Die hellgrüne Linie stellt das Mittel über 20 Punkte dar. **(G)** Salpetersäurezählraten auf Masse 46.

bar. Innerhalb weniger Zehntelsekunden ist ein Anstieg der Zählraten um mehr als das Hundertfache möglich, fast ebenso schnell können die Werte wieder abnehmen. Die außerordentlich gute Qualität der Wassermessung und die Erfahrungen, die in vorangegangenen Messungen gewonnenen wurden, erlauben eine ungefähre Klassifizierung der PSC, ohne die Molverhältnisse zu kennen: Charakteristisch für einige Bereiche des Flugs sind einzelne Zählratenspitzen (Spikes), die um ein bis zwei Größenordnungen über dem Hintergrund liegen (z.B. um 79200, 81600 und 84300 s UT). Diese Spikes lassen darauf schließen, daß einzelne größere ($r \sim 0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$), vermutlich feste Teilchen in der PSC existierten, welche über die aerodynamische Linse in das AMS gelangten, in der Kugel verdampften, und der dabei entstehende Gaspuls ein hohes Massenspektrometersignal auslöste. Bei dem Großteil der gemessenen Partikel handelte es sich jedoch um relativ kleine ($r < 0.5 \mu\text{m}$), in hohen Konzentrationen vorliegende flüssige Tröpfchen, die einen verhältnismäßig gleichmäßige Zählratenverlauf im Massenspektrometer verursachten.





Eine enge Korrelation der Massenspektrometersignale von Wasser- und Salpetersäure ist deutlich zu sehen. Jedoch zeigt das HNO_3 -Signal ein sehr viel komplexeres Verhalten. Zum einen sind die Zählraten auf den Massen 63 und 46 zu Beginn der Messung vergleichsweise niedrig und steigen im Gegensatz zu den Wasserzählraten nur langsam an, was zum Großteil auf Konditionierungsprozesse im AMS-System zurückzuführen ist, und nicht durch PSCs bedingt sein kann. Zum anderen adsorbierten HNO_3 -Moleküle an den Oberflächen des AMS, insbesondere in der Verdampferkugel (siehe Kapitel 4.2.2). Sobald das Aerosolvolumen bzw. die HNO_3 -Konzentration in den Aerosolen zurückgeht, nehmen die Zählraten auf den Massen 63 und 46 verzögert ab, da die HNO_3 -Moleküle nur langsam von den Wänden der Verdampferkugel desorbieren. Trotz dieser Defizite in der HNO_3 -Messung war es möglich, die gemessenen Daten zu korrigieren, wie in Kapitel 4.2.2 erläutert, so daß $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ Molverhältnisse berechnet werden konnten (siehe Abbildung 5.4 oben). Dazu wurden in der vorliegenden Auswertung nur die Meßdaten der Massen 18 (Z^{18}) und 63 (Z^{63}) verwendet, da diese beiden Massen gleichzeitig gemessen wurden. Die zur Herleitung der Gesamtmenge unzersetzter HNO_3 (4.19) benötigten Zählraten auf Masse 46 wurden aus dem während des gesamten Flugs nahezu konstanten Zählratenverhältnis von $Z^{46} : Z^{63} = 45 \pm 3$ berechnet: $Z_{\text{ber}}^{46} = 45 \cdot Z^{63}$. Für den Beginn der Messung in PSCs während des ersten Aufstiegs war allerdings eine Berechnung von Molverhältnissen aufgrund der Konditionierungsprozesse von HNO_3 nicht möglich. Allgemein liegen gegen Ende des Flugs die aus den AMS-Daten berechneten Molverhältnisse im Vergleich zum Modell etwas niedriger; dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß der Korrekturalgorithmus (siehe Kapitel 4.2.2) die Akkumulierung von HNO_3 in und deren verzögerte Desorption aus der Verdampferkugel nicht vollständig erfaßt.

Daten der optischen Partikelzähler

Die Aerosol-Größenverteilung und die Anzahl der Kondensationskeime (condensation nuclei, CN) wurden mit optischen Teilchenzählern (optical particle counters, OPC) gemessen. In Abbildung 5.3 unten, sind CN- und Aerosolkonzentrationen in zehn verschiedenen Größenklassen dargestellt. Wenn nicht anders angegeben beziehen sich die Größenangaben auf den Radius der Teilchen. Die OPC-Daten zeigen zunächst qualitativ eine hervorragende Korrelation mit dem Aerosolmassenspektrometer. In Wolkenschichten, in denen das AMS kontinuierlich hohe Zählraten zeigt, steigt die Konzentration von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ stark an, Teilchen zwischen 0.15

und $0.30 \mu\text{m}$ Radius erreichen beinahe die Konzentration der Kondensationskeime. Andererseits beobachtet man einen signifikanten Anstieg der Konzentration großer Partikel $> 1.0 \mu\text{m}$ in Schichten, die durch Spikes in den Wasserzählraten geprägt sind. Die größten beobachteten Partikel waren im wesentlichen $3.5\text{--}5.0 \mu\text{m}$ groß, es gab nur zwei Beobachtungen von Teilchen zwischen 5 und $10 \mu\text{m}$, obgleich Teilchen $> 10 \mu\text{m}$ Radius bis zu Konzentrationen von $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ gemessen werden können.

Daten der Backscattersonden

Mittels einer Weißlicht-Backscattersonde (BKS) bzw. einer Laserbackscattersonde (LABS) wurden Rückstreuverhältnisse bei 940 und 480 nm bzw. 685 nm bestimmt. Da sie in ihrem qualitativen Verlauf sehr gut übereinstimmen, ist in Abbildung 5.3 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur das Rückstreuverhältnis² bei 940 nm gezeichnet. Die Struktur der PSC-Schichten wird auch hier deutlich abgebildet. Das Rückstreuverhältnis reicht von 3 bis 10 in Wolkenschichten mit niedriger bzw. von 10 bis > 20 in Bereichen höherer Partikelkonzentration.

In Abbildung 5.3 sind außerdem Color Index ($\text{CI} = \text{BR}_{940}/\text{BR}_{480}$) und die Volumendepolarisation bei 532 nm dargestellt. Wie in Kapitel 3.3 erläutert, deuten niedrige Depolarisationswerte auf sphärische, also flüssige Teilchen hin, wogegen eine erhöhte Depolarisation von asphärischen, vermutlich festen Teilchen hervorgerufen wird. Hohe CI-Werte lassen ebenfalls den Schluß zu, daß große und daher wahrscheinlich feste Partikel vorlagen. Depolarisation und Color Index stimmen in ihrem Verlauf sehr gut überein. In Abschnitten geringer Depolarisation ($1\text{--}2\%$) beobachtet man CI-Werte von $6\text{--}7$, bei erhöhter Depolarisation (>2) Werte um 15 .

5.2 Interpretation der PSC-Meßdaten

Basierend auf den in-situ Messungen kann die untersuchte PSC in drei relativ unterschiedliche Schichten eingeteilt werden. Die gemessenen Daten repräsentieren sozusagen Momentaufnahmen der PSC-Schichten zu verschiedenen Zeitpunkten. Die potentielle Temperatur liefert dabei Anhaltspunkte über die Trajektorie, d.h. die Herkunft und den Fortgang der unterschiedlichen Luftmassen. In der untersten Schicht ($500\text{--}565 \text{ K}$ beim ersten Auf- und Abstieg, $500\text{--}540 \text{ K}$ beim zweiten) handelte es sich bei den PSC-Partikel überwiegend um ternäre Lösungströpfchen (STS), darin eingebettet eine dünne Schicht bestehend aus Eiskristallen. In der darüberlie-

²Definition des Rückstreuverhältnisses hier $\text{BR} = \beta_{\text{Aer}}/\beta_{\text{Mol}}$, vgl. Kapitel 3.3.

genden Schicht (565–605 K beim ersten und 540–590 beim zweiten Auf-/Abstieg) finden sich hauptsächlich Salpetersäuretrihydrat-Kristalle (NAT). Über der NAT-Schicht schwebte der Ballon durch eine Schicht vergleichsweise großer Partikel mit ungewöhnlicher chemischer Zusammensetzung. Diese drei PSC-Schichten sind über den Zeitraum der vier Durchquerungen der Wolke relativ stabil. Allerdings liegen die einzelnen PSC-Klassen nicht immer in reiner Form vor, sondern koexistieren zum Teil innerhalb einer Schicht. Zudem beobachtet man eine zeitliche Veränderung der PSC aufgrund von Temperaturänderungen in den Ausläufern der Leewelle, beispielsweise das Verschwinden der Eisschicht, die Bildung einer zusätzlichen Mode kleiner STS-Teilchen innerhalb der NAT-Schicht und das Anwachsen großer Partikel in der STS-Schicht.

5.2.1 STS-Tröpfchen

Wie aus den Abbildungen 5.3 und 5.4 ersichtlich, herrschten im unteren Teil der Wolke Temperaturen um oder unterhalb T_{STS}^3 . Niedrige Depolarisationswerte zwischen 1 und 1.5 % deuten klar auf das Vorhandensein flüssiger Aerosole hin. Die Konzentration von Teilchen bis 1 μm Radius war deutlich erhöht, Partikel zwischen 0.15 und 0.25 μm Radius erreichten beinahe CN-Konzentration. Dies spiegelte sich auch im Rückstreuverhältnis wider, das in dieser Schicht ebenfalls deutlich erhöht war (> 10). Die Konzentration von Teilchen $> 1 \mu\text{m}$ war zu Beginn des Flugs äußerst gering. Im Verlauf der Messung erhöhte sie sich in der oberen Hälfte der STS-Schicht auf 10^{-2} cm^{-3} .

Die AMS-Wasserzählraten stiegen deutlich bis auf $3\text{--}6 \cdot 10^4$ counts/s, Maximalwerte erreichten $2 \cdot 10^5$ counts/s. Auch die Salpetersäuremassen zeigten einen signifikanten Anstieg der Zählraten auf $10^2\text{--}10^3$ counts/s für Masse 63 und $10^4\text{--}10^5$ counts/s für Masse 46. Die aus den Zählraten auf Masse 18 und 63 berechneten $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ -Molverhältnisse reichen von 3.5 ± 1 bis 10 ± 3 und stimmen im Rahmen ihres Fehlers mit dem STS-Modell von Carslaw et al. [1994] überein. Die niedrigen Molverhältnisse von 3.5 bzw. 3.7 ± 1 beim zweiten Auf-/Abstieg durch die STS-Schicht sind sowohl konsistent mit STS als auch mit NAT, die niedrige Depolarisation deutet jedoch auf flüssige STS hin.

In Abbildung 5.5 ist das aus den gemessenen Wasserzählraten berechnete Aerosolvolumen für flüssige, sphärische Partikel dargestellt. Dies repräsentiert in guter

³ T_{STS} ist definiert als die Temperatur, bei der das Volumen der flüssige Partikel um 30% ansteigt, wenn die Temperatur um 0.1 K fällt, da Wasser und Salpetersäure kondensieren.

Näherung das Gesamtaerosolvolumen, da die gemessenen Partikel zum Großteil aus flüssigen STS-Tröpfchen bestanden. Im Vergleich dazu werden das aus den OPC-Daten ermittelte Gesamtaerosolvolumen und die Modellvolumina für STS und NAT nach Carslaw et al. [1995] gezeigt. In den meisten Bereichen, in denen hauptsächlich STS-Tröpfchen vorlagen, stimmen die gemessenen Volumina im Rahmen ihrer Unsicherheit ($\sim 30\%$) mit dem STS-Modellvolumen überein.

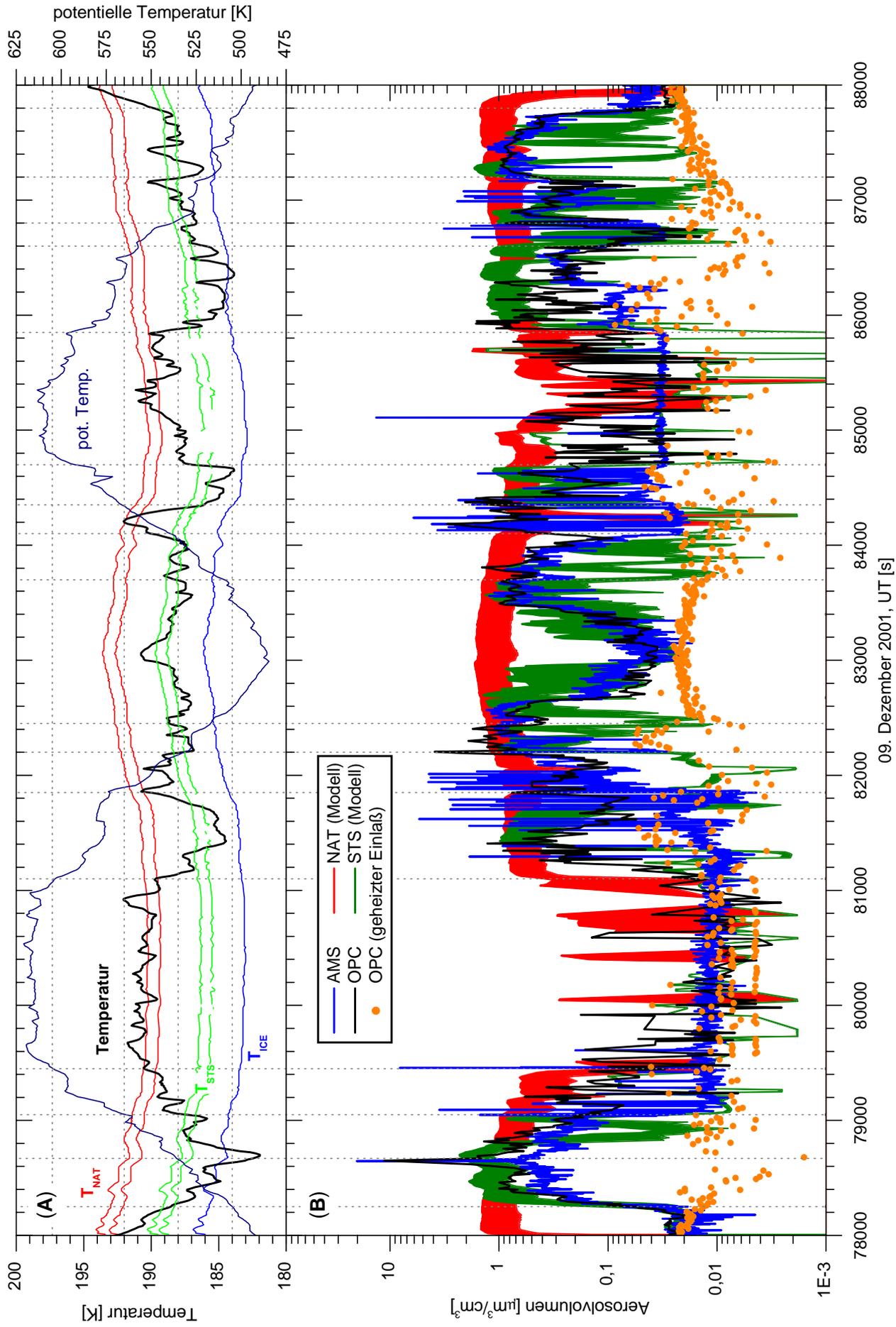
Im Verlauf des Flugs bildete sich im oberen Bereich der STS-Schicht, wo beim ersten Aufstieg einige wenige $1 \mu\text{m}$ Teilchen detektiert worden waren, neben den vorhandenen STS-Tröpfchen eine zweite Mode großer Partikel ($> 1.0 \mu\text{m}$) aus. Bei Temperaturen über T_{STS} , aber unter T_{NAT} , beobachtete man etwa 50 min später beim Abstieg eine Konzentrationsabnahme von Teilchen $< 0.5 \mu\text{m}$ zugunsten von Partikeln $> 0.5 \mu\text{m}$ (82000 s UT). Auch im folgenden zweiten Auf-/Abstieg waren an der Oberkante der STS-Schicht diese großen Teilchen vorhanden, wenngleich in etwas geringerer Konzentration (84800 und 87000 s UT). Die Konzentration der kleinsten Teilchen hat hier wieder zugenommen, da die Temperatur auf Werte um oder unter T_{STS} gefallen ist. In den AMS-Wasserzählraten ist die zusätzliche Mode großer Teilchen als Zählratenspitzen (Spikes) über dem STS-Signal klar zu identifizieren. Das Aerosolvolumen und die Molverhältnisse werden jedoch weiterhin von den STS-Partikeln dominiert.

Um den niedrigsten Punkt beim ersten Abstieg (83000 s UT) war das Rückstreuverhältnis knapp über dem Untergrund, die Depolarisation niedrig und die Konzentration von $0.15 \mu\text{m}$ Partikeln nur wenig über Werten, die bei ähnlichen Beobachtungen unterhalb der PSC vor 78100 bzw. nach 87900 s UT gemessen wurden. Die Konzentration von Partikeln $< 0.75 \mu\text{m}$ dagegen war deutlich höher, ebenso Wasser- und Salpetersäurezählraten. Die Temperatur schwankte um T_{STS} . Das aus den Zählraten bestimmte Molverhältnis von 4.4 ± 1.2 läßt in Übereinstimmung mit dem STS-Modell drauf schließen, daß der Ballon an der Unterkante der PSC durch eine dünne STS-Schicht schwebte. In Abbildung 5.5 ist auch das gemessene Aerosolvolumen für Teilchen dargestellt, die den auf 245 K geheizten Einlaß eines der Partikelzähler passierten. Die PSC-Partikel verdampfen dort, sodaß dieses Aerosolvolumen das Sulfataerosol repräsentiert, auf dem sich PSCs durch Kondensation bilden. Im Bereich um 83000 s UT ist das Hintergrundaerosolvolumen deutlich niedriger als das Volumen der PSC-Partikel. Man beachte im Gegensatz dazu die Übereinstimmung der Messungen unterhalb der PSC (< 78100 bzw. > 87900 s UT).

Abbildung 5.5: (Nächste Seite) **(A)** Atmosphärische Temperaturen, vgl. Abb. 5.3. **(B)** Gesamtaerosolvolumen, abgeleitet aus den Aerosolgrößen- und Konzentrationsmessungen der optischen Teilchenzählern (schwarz) und aus den Wasserzählraten des AMS (blau). Im Vergleich dazu sind Aerosolvolumina für STS (grün) und NAT (rot) dargestellt, wie sie nach dem Modell von Carslaw et al. [1995] für 5–10 ppbv HNO_3 und das gemessene H_2O -Mischungsverhältnis zu erwarteten sind. Außerdem ist das gemessene Aerosolvolumen für Partikel dargestellt, die den auf 245 K geheizten Einlaß eines der Partikelzähler passierten (orange). Es repräsentiert das Volumen des Sulfataerosols.

5.2.2 Eisteilchen

Eingebettet in die STS-Schicht, die der Ballon beim ersten Aufstieg durchquerte, lag bei etwa 78650 s UT eine dünne Schicht bestehend aus Eispartikeln. Temperaturen etwa 3 K unterhalb des Frostpunkts und ein gleichzeitiger steiler Anstieg der Wasserzählraten, des Rückstreuverhältnisses, der Konzentration großer Partikel, des Color Index und der Depolarisation charakterisieren diese erste in-situ Beobachtung einer Eisschicht innerhalb einer PSC. So zeigte sich die Eisschicht als Maximum der Depolarisation umgeben von niedrigen Werten in der STS-Schicht beim ersten Aufstieg durch die Wolke. Dieser Verlauf spiegelt sich auch im Color Index wider. Das Rückstreuverhältnis erreicht, hervorgerufen durch den starken Konzentrationsanstieg von Partikeln mit Radien $> 3.5 \mu\text{m}$, die höchsten Werte des gesamten Flugs, sie sind mehr als doppelt so hoch wie die Meßwerte in den dichtesten Bereichen der PSC. Gleichzeitig wurde mit dem AMS die höchsten Wasserzählraten ($1.4 \cdot 10^6$ counts/s) während des gesamten Flugs gemessen; sie liegen um mehr als das zehnfache über den durch die umgebende STS-Schicht verursachten Signalen. Die den Zählraten entsprechende Größe eines sphärischen Eispartikels liegt bei $r \sim 1.5 \mu\text{m}$. Im Gegensatz dazu wurde weder auf Masse 63 noch auf Masse 46 ein vergleichbares Ereignis aufgezeichnet. Dies deutet darauf hin, daß sich die Eispartikel direkt aus den STS-Tröpfchen bildeten, ohne zusätzlich HNO_3 aufzunehmen. Auch beim Abstieg ca. 55 min später (82300 s UT) war bei derselben potentiellen Temperatur ein Anstieg der Depolarisation, des Rückstreuverhältnisses und der Konzentration von Teilchen $> 1 \mu\text{m}$ zu sehen, sogar ein Teilchen mit einem Radius zwischen 5 und $10 \mu\text{m}$ wurde beobachtet. Allerdings herrschten deutlich höhere Temperaturen.



Diese Schicht zeigte sich erneut während des zweiten Auf-/Abstiegs bei etwa 540 K potentieller Temperatur an der Grenze zwischen STS- und NAT-Schicht in einem Anstieg der Depolarisation und der Konzentration großer Partikel. Mit dem AMS wurden jedoch keine Eispartikel mehr beobachtet.

5.2.3 NAT-Partikel

Direkt oberhalb der STS-Schicht war die Depolarisation erhöht, ebenso der Color Index, beides Indikatoren für das Vorhandensein fester Teilchen. Vorherrschend waren Partikel $> 1.0 \mu\text{m}$ mit Konzentrationen bis 0.01 cm^{-3} , wogegen die Konzentration von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ zurück gegangen ist. Die Temperaturen lagen in dieser Schicht stets unter T_{NAT} . Sobald die Temperatur unter T_{STS} fiel, nahm die Konzentration von Partikeln $> 0.15 \mu\text{m}$ sichtbar zu. Vor allem während des zweiten Auf-/Abstiegs ist die Korrelation der Konzentration kleiner Partikel mit der Temperatur deutlich zu sehen (beispielsweise 84400 und 84600 s UT).

Im Vergleich zu den bisher betrachteten STS-Schichten war in den darüberliegenden Luftmassen der Verlauf der mit dem Massenspektrometer gemessenen Zählraten deutlich anders. Die Wasser- und Salpetersäurezählraten waren grundsätzlich niedrig. Jedoch traten vor allem auf Masse 18, welche den Wassergehalt der Aerosole wiedergibt, eine Reihe von klar getrennten Zählratenmaxima (Spikes) auf. Teilweise schnellten dabei die Zählraten von einem Meßpunkt zum nächsten um mehr als das hundertfache auf bis zu $5 \cdot 10^5 \text{ counts/s}$ hoch, und kehrten anschließend wieder auf das ursprüngliche Level zurück. Dieses Verhalten läßt sich damit erklären, daß wenige, aber relativ große Teilchen ($r \sim 0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$) durch die aerodynamische Linse in das AMS gelangten, in der Verdampferkugel evaporierten, und der entstehende Gaspuls vom Massenspektrometer detektiert wurde. Die ermittelten Molverhältnisse betragen 2.8 ± 1.5 und 2.5 ± 1.5 beim ersten Abstieg bzw. zweiten Aufstieg und 4.9 ± 2.2 bzw. 4.9 ± 1.2 beim zweiten Abstieg. Leider war die Bestimmung eines verlässlichen Molverhältnisses für den ersten Aufstieg wegen der HNO_3 -Adsorptions-/Desorptionsprozesse nicht möglich. Eine Beeinträchtigung der Wassermessung war dagegen nicht zu beobachten. Einzelne Spikes sind klar zu erkennen. Allgemein ist der qualitative Verlauf konsistent mit den OPC- und Backscatter-Daten. So wird beispielsweise der Anstieg von Partikel $> 0.15 \mu\text{m}$, sobald die Temperatur bei 84400 und 84600 s UT unter T_{STS} fiel, in den Zählraten auf Masse 18 deutlich abgebildet.

Mit Ausnahme des letzten Abstiegs deuten alle Beobachtungen darauf hin, daß es sich bei den Partikeln in dieser oberen PSC-Schicht überwiegend um NAT han-

delte. Die Messungen während des letzten Abstiegs sind sowohl mit STS und NAT konsistent. Auf NAT deuten sowohl das Vorhandensein von großen Partikeln als auch die erhöhte Depolarisation und der Color Index hin, sowie das Auftreten einzelner Zählratenspikes im Wasser. Für STS sprechen das Molverhältnis um 5 und die um einen Faktor 10 höhere Konzentration von $0.15 \mu\text{m}$ Partikeln im Vergleich zu den ersten drei Begegnungen mit der NAT-Schicht. Die Temperaturen in dieser Schicht waren beim letzten Abstieg niedriger als zuvor, sie lagen unter T_{STS} . Eine Anwachsen von STS-Partikeln war daher zu erwarten.

Das aus den OPC-Messungen abgeleitete Gesamtaerosolvolumen (Abb. 5.5) gibt in etwa den Verlauf des Modellvolumens [Carslaw et al., 1995] wieder. Dagegen ist das aus den AMS-Zählraten berechnete Aerosolvolumen für Bereichen mit NAT-Partikeln deutlich zu niedrig, nur einzelne Spikes stimmen mit den OPC-Werten überein. Der Grund dafür ist die auf bis zu 50% die abnehmende Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse für asphärische Partikel $> 0.5 \mu\text{m}$ gegenüber 90% für kleinere, flüssige Partikel. Die Größe der mit dem AMS gemessenen Partikel liegt zwischen 0.5 und $1 \mu\text{m}$ Radius, größere Partikel gelangten nicht durch die aerodynamische Linse. Einen Teil des Aerosolvolumens machen jedoch größere Partikel mit Radien zwischen 1 und $3.5 \mu\text{m}$ aus, wie die OPC-Messungen zeigen.

5.2.4 Große PSC-Partikel an der Oberkante der PSC

Der Ballon erreichte seine Gipfelhöhe bei einer potentiellen Temperatur von 620 K bzw. 610 K , und schwebte in dieser Höhe für 30 min nach dem ersten Aufstieg und 17 min nach dem zweiten bei Temperaturen um oder über T_{NAT} . Hier an der Oberkante der PSC war das Rückstreuverhältnis niedrig, aber noch über dem Untergrund, die Depolarisation erhöht, jedoch geringer als in den NAT-Schichten. Der Color Index, der nur für den zweiten Zeitraum in dieser Schicht bestimmt werden konnte, gleicht dem in NAT-Schichten. Die Konzentration von $0.15 \mu\text{m}$ großen Partikeln war mit $\leq 0.01 \text{ cm}^{-3}$ vergleichsweise gering, was für das Sulfataerosol in dieser Höhe zu erwarten war. Dagegen war die Konzentration von Teilchen $> 1 \mu\text{m}$ relativ hoch, sie lag zwischen 0.001 und 0.005 cm^{-3} .

Die geringe Konzentration kleiner Partikel zeichnet sich auch in den AMS-Daten ab und führt zu nur leicht erhöhten Zählraten für Wasser und Salpetersäure verglichen mit dem Untergrund. Die Zählraten sind für eine Kompositionsanalyse jedoch zu niedrig. Während dieses Zeitraums mit geringer Teilchenkonzentration wurden fünf große Partikel mit Radien von etwa 1 – $1.5 \mu\text{m}$ gemessen (Peak 1–5, siehe Abb. 5.4

und Anhang C). Diese Partikelgröße stellt bei dem herrschenden Druck < 20 mbar die Obergrenze für eine ausreichend gute Fokussierung der aerodynamischen Linse dar. Die mit einer Transmissionseffizienz von 50% abgeschätzte atmosphärische Konzentration der großen Partikel, entspricht in etwa den Partikelkonzentrationen, die mit den Partikelzählern gemessen wurden. In Anhang C sind die Einzelteilchenereignisse vergrößert dargestellt. Die von diesen Teilchen hervorgerufenen hohen Zählraten sind auf den Massen 18 und 63 und auf Masse 46 deutlich zu sehen. Zum besseren Verständnis sei hier noch einmal kurz der Meßzyklus erläutert: Die Massen 18 und 63 wurden simultan gemessen, alternierend dazu Masse 46. Während eines Meßzyklus entfielen dabei etwa 44% der Zeit auf die Massen 18 und 63, 18% auf Masse 46 (siehe Kapitel 3.1.3). Bei der vorliegenden Messung gelangten zwei der fünf großen Teilchen während eines 18-63-Aufzeichnungsfensters in das AMS (Peak 1 und Peak 4), und sind daher auf diesen Massen mit Zählraten $\geq 10^5$ counts/s (Masse 18) bzw. $\geq 4 \cdot 10^3$ counts/s (Masse 63) deutlich zu sehen, wogegen die ca. eine Sekunde später aufgezeichnete Masse 46 nur noch das Abklingen der Peaks zeigt. Bei den anderen drei Einzelteilchenereignissen (Peak 2, Peak 3, Peak 5) lag die umgekehrte Situation vor: Hier wurde auf den Massen 18 und 63 nur ein Teil des exponentiellen Abfalls gemessen, der komplette Verlauf des Peaks ist dagegen auf Masse 46 zu sehen, welche kurz zuvor aufgezeichnet wurde. Die komplette Rekonstruktion eines nur im Ausklingen gemessenen Peaks ist leider nicht möglich, da die Peaks am Anfang mit einer kleinen Zeitkonstante sehr schnell abfallen, und somit die Ungenauigkeit eines Fits entsprechend groß wird.

Nichtsdestotrotz verursachen diese Einzelteilchenpeaks die weitaus höchsten Zählraten auf den Massen 46 und 63 während des gesamten Flugs, was auf eine relativ hohe HNO_3 -Konzentration in den Partikeln schließen läßt. In den Abbildungen in Anhang C ist die Gleichzeitigkeit der Ereignisse auf Masse 18 und Masse 63 zu sehen; hier wurde der Wasser- und Salpetersäuregehalt ein und desselben Teilchens gemessen. Dies ermöglicht zumindest eine eingeschränkte Kompositionsanalyse der Partikel, obgleich das unterschiedliche Abklingverhalten von Wasser und HNO_3 diese erheblich erschwert. Das Abklingverhalten kann durch eine Exponentialfunktion der Form

$$f(x) = y_0 + a_1 \exp\left(-\frac{x - x_0}{t_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{x - x_0}{t_2}\right) + a_3 \exp\left(-\frac{x - x_0}{t_3}\right) \quad (5.1)$$

beschrieben werden. Die genaue Bestimmung der ersten Zeitkonstante ist durch die zeitliche Auflösung der Messung limitiert. Sie liegt sowohl für Wasser als auch für Salpetersäure unter 50 ms, und bezieht sich auf das direkte Auslaufen der Gas-

moleküle aus der Verdampferkugel zum Massenspektrometer. Die vermutlich durch unterschiedliche Adsoptionsplätze in der Verdampferkugel und im weiteren Massenspektrometersystem hervorgerufenen weiteren Zeitkonstanten sind für Wasser und beide Salpetersäuremassen verschieden lang. Sie liegen für Masse 18 bei 0.2 ± 0.1 s bzw. 2.0 ± 0.5 s, für Masse 63 bei 0.4 ± 0.1 s bzw. 10 ± 3 s und für Masse 46 bei 1.3 ± 0.3 s bzw. 16 ± 6 s. Zur Bestimmung der $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ -Molverhältnisse in den Partikeln, wurden der von den wenigen kleinen, flüssigen Partikeln hervorgerufener Hintergrund abgezogen und über das Abklingen der Peaks auf den Massen 18 und 63 integriert. Das Molverhältnis ist dabei stark von der Länge des Integrationsintervalls auf Masse 63 abhängig, wie in Abbildung 5.6 ersichtlich. Eine Variation der Wasserintegrationszeit hat nur geringfügige Auswirkungen. Der Grund liegt in den sehr unterschiedlichen Abklingkonstanten von Wasser und Salpetersäure. So werden 80–90% des in den Partikeln enthaltenen Wassers innerhalb einer Sekunde gemessen, jedoch nur weniger als 40% der Salpetersäure.

Für Peak 1, dessen Anfang auf Masse 18/63 vollständig gemessen wurde, konvergiert das Molverhältnis nach 80 s gegen 3. Das Molverhältnis des zweiten komplett gemessenen Peaks, Peak 4, liegt deutlich niedriger. Hierbei ist die Möglichkeit nicht ganz auszuschließen, daß das Signal aufgrund der Sättigung des Detektor eingebrochen ist. Eine Sättigung des Detektors aufgrund zu hoher Wasserzählraten könnte zu einer Unterschätzung der Wassermenge und damit zu einem zu niedrigen Molverhältnis führen. Auf Masse 63 wurden zu Anfang des Peaks zwei Punkte mit gleich hoher Zählrate gemessen, auf Masse 18 ist dagegen der korrespondierende erste Punkt zehnmal niedriger als der zweite. Um ein ähnliches Molverhältnis wie bei Peak 1 zu erzeugen, müßte der erste Punkt auf Masse 18 etwa 30 mal höher bei $2.8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ liegen. Der Radius eines Partikles mit dieser Wasserzählrate läge deutlich über $2 \mu\text{m}$. Es ist unwahrscheinlich, daß ein Teilchen dieser Größe durch die aerodynamische Linse fokussiert wird. Zum Vergleich: Das zuvor in der Eisschicht gemessene Teilchen mit einer Wasserzählrate von $1.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ hat einen Radius von etwa $1.5 \mu\text{m}$. Für die drei weiteren Peaks können Molverhältnisse nicht sinnvoll angegeben werden, da der fehlenden Peakanfang und die sehr unterschiedlichen Zeitkonstanten für Wasser und Salpetersäure zu einer Unterschätzung der Wassermenge bzw. zu einer Überschätzung von HNO_3 führen, woraus deutlich zu niedrige Molverhältnisse resultieren. Bei weiterer eingehender Analyse der Daten zeigte es sich, daß auch innerhalb der NAT-Schicht größere Partikel existierten, die ein ähnliches Abklingverhalten zeigen (Peak a, b, c, d). Die Peaks c und d wurden auf allen Massen nur noch im Abklingen gemessen, Partikel a und b jedoch auf Masse 18 und

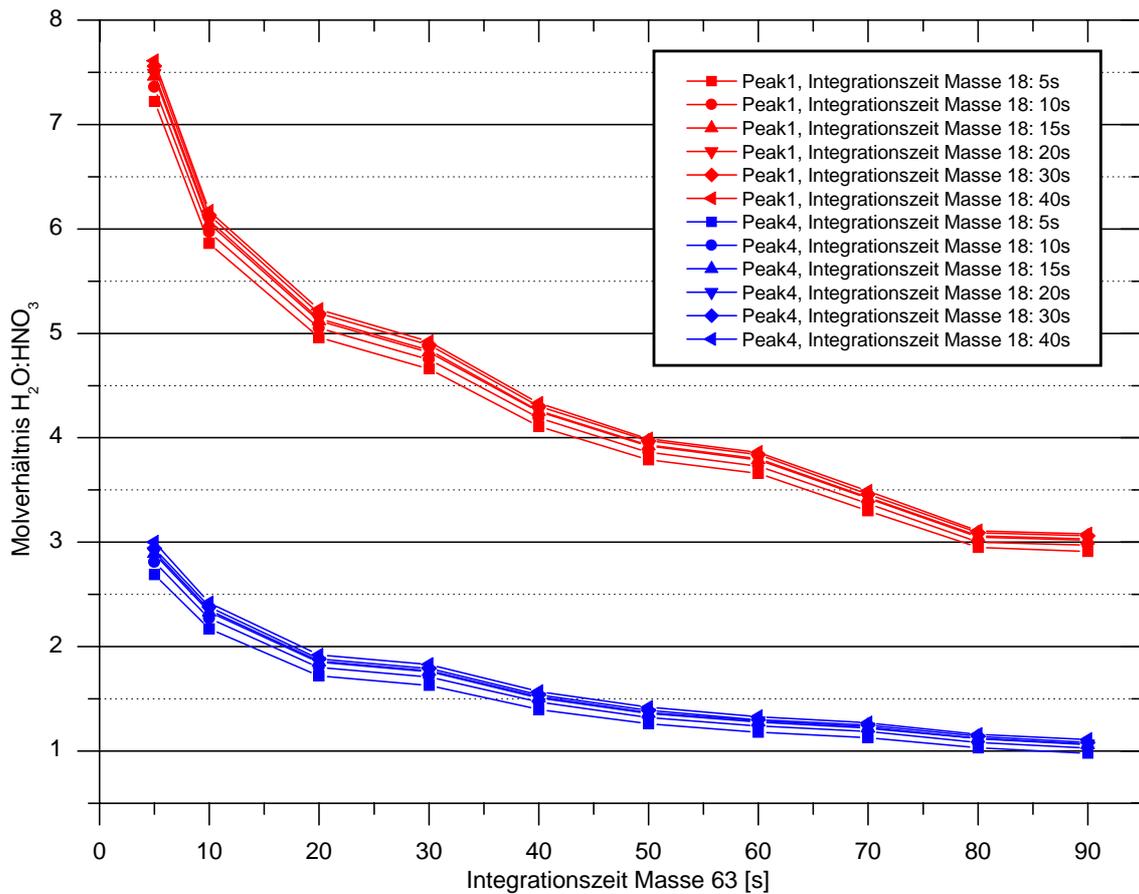


Abbildung 5.6: $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$ Molverhältnis für Peak 1 und 4 in Abhängigkeit von der Integrationszeit (Erläuterung siehe Text).

63 komplett von Anfang an. Allerdings ist ihr Abklingverhalten durch die Überlagerung mit anderen Partikeln maskiert, sodaß eine Berechnung von Molverhältnissen nicht möglich ist. Trotzdem geben diese Partikel weitere Hinweise auf eine erhöhte Salpersäurekonzentration. So unterscheidet sich ihre Wasserzählrate nicht wesentlich von denen der umgebenden NAT-Partikel, ihre Salpetersäure liegt dagegen signifikant darüber.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Kompositionsanalyse der großen Partikel lassen sich folgende Punkte festhalten:

- Es handelt sich um relativ wenige, einzelne 1–4 μm große Partikel, von denen mit dem Aerosolmassenspektrometer neun bis zu 1.5 μm große Teilchen detektiert wurden. Es handelte sich hierbei um die größten mit dem AMS

gemessenen Partikel, ausgenommen die Eispartikel.

- Sie entsprechen nicht flüssigen STS-typischen Teilchen. Dafür ist auch die atmosphärische Temperatur um T_{NAT} zu hoch. Stattdessen handelte es sich um feste Partikel, worauf ihre Größe, der Color Index und die Depolarisation schließen lassen.
- Die Wasserzählraten von typischen Partikeln in der NAT-Schicht betragen maximal $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Damit liegt ihr Wassergehalt zwei- bis zehnmal unter dem der detektierten großen Partikel, sofern keine Sättigung des Wasserchanneltrons vorliegt. Zudem ist ihr Peakverhalten unterschiedlich. Aufgrund ihrer geringeren Masse zeigen NAT-Teilchen, im Gegensatz zu den großen Partikeln, kein erkennbares Abklingverhalten, ihre Zählraten gehen sofort wieder auf Untergrundniveau zurück.
- Die großen Partikel verursachen die höchsten Salpetersäurezählraten auf den Massen 63 und 46, die während des gesamten Flugs gemessen wurden. Bei den NAT-Partikel heben sich dagegen die Salpetersäurezählraten kaum vom Untergrund ab. Nur die zwei in dieser Schicht detektierten großen Partikel stechen signifikant hervor. Sie enthalten mehr als zehnmal soviel HNO_3 wie die während des Flugs gemessenen NAT-Partikel.
- Die Kompositionsanalyse ergibt $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ -Molverhältnisse um 3 (konsistent mit NAT) oder kleiner.

Obwohl NAT- oder verdampfende NAT-Partikel an der Oberkante der PSC erwartet werden könnten, ist die Vorstellung außergewöhnlich, daß es sich möglicherweise um HNO_3 -reiche Partikel handeln könnte. Es ist die erste Beobachtung solcher großen festen Partikel niedriger Konzentration und enger Größenverteilung. Auch bei früheren Untersuchungen von Voigt [2000] und Schreiner et al. [2002a] wurden salpetersäurereiche Partikel bei Temperaturen um T_{NAT} beobachtet (siehe dazu Abschnitt 5.5), jedoch handelte es sich hierbei um eine Wolkenschicht mit kleineren Partikeln und höheren Konzentrationen an der Unterkante einer PSC. Die Frage nach dem Ursprung dieser HNO_3 -reichen Teilchen bleibt leider unbeantwortet. Unter Umständen könnten schnelle Temperaturänderungen zu Zusammensetzung der verdampfenden Partikel abweichend vom thermodynamischen Gleichgewicht führen. Allerdings würde man, abhängig von der Gasphase, während des Verdampfens von

NAT-Partikeln Abweichungen von der NAT-Zusammensetzung nur an der Oberfläche erwarten, was das Gesamtmolverhältnis eines großen NAT-Teilchens nicht wesentlich beeinflussen würde. Aufgrund der niedrigen Molverhältnisse ist die Anwesenheit von NAD-Partikeln nicht ausgeschlossen. Allerdings verdampfen NAD-Teilchen bei Temperaturen um T_{NAT} innerhalb von Minuten, und können so die Existenz der über Stunden vorhandenen Partikel nicht erklären. Die Beobachtungen stützen auch nicht die These, daß Partikel aus größeren Höhen in diese Schicht sedimentierten. Wie die LIDAR-Messungen über ESRANGE zeigen, erstreckten sich die PSCs nie über 26 km, außerdem waren der meteorologischen Analyse zufolge die Temperaturen oberhalb der Ballontrajektorie für PSCs zu warm (siehe Abb. 5.2).

5.3 Größenverteilung der PSC-Partikel

Die getrennten, relativ homogenen PSC-Schichten erlaubten es, an die Konzentrationsmessungen der optischen Partikelzähler eine charakteristische bimodale, lognormale Größenverteilung [Hofmann and Deshler, 1991; Deshler et al., 1993] für die STS-, NAT-, Eis- und die Partikel an der Obergrenze der Wolke anzupassen. Eine lognormale Größenverteilung kann in differentieller Form geschrieben werden als

$$n(r)dr = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2}\right) d\alpha \quad (5.2)$$

mit

$$\alpha = \frac{\ln(r/r_0)}{\ln \sigma} \quad (5.3)$$

Die unimodale lognormale Verteilung beinhaltet drei Parameter, die gesamte Partikelkonzentration N_0 , den mittleren Radius r_0 der Verteilung (in dem Sinn, daß eine Hälfte der Partikel größere Radien hat als r_0 , die andere kleinere Radien) und die Verteilungsbreite σ . Die integrale Größenverteilung, die gemessen wurde, ist gegeben durch

$$N(> r) = \int_r^\infty n(r')dr' \quad (5.4)$$

Da die Größenverteilung drei Parameter beinhaltet, ist mindestens eine Messung der Konzentration in drei Größenklassen notwendig. So ist eine Messung der gesamten Aerosolkonzentration N_0 mit einem Kondensationskeimzähler (CN) und zwei integrale Bereiche $N(> r_1)$ und $N(> r_2)$ ausreichend, um die Parameter einer unimodalen lognormalen Größenverteilung zu bestimmen. Um eine bimodale Verteilung zu berechnen, sind drei weitere unabhängige Messungen erforderlich. Im vorliegenden Flug wurden die Konzentrationen in den Größenklassen $r > 0.15, 0.25, 0.30,$

0.50, 0.75, 1.08, 1.25, 3.50, 5.00 μm und CN gemessen. Um die beste lognormale Größenverteilung zu erhalten, wurden die passenden Größenklassen nach ihrer kleinsten mittleren quadratischen Abweichung ausgewählt

$$\Delta x = \sum_i \log^2 \frac{N_m(> r_i)}{N(> r_i)} \quad (5.5)$$

Die Summation erfolgt über alle gemessenen Größen r_i . $N_m(> r_i)$ ist die gemessene Konzentration aller Partikel mit $r > r_i$, $N(> r_i)$ ist die die Summe der lognormalen Größenverteilung. Die Methode besteht darin, alle Kombinationen der gemessenen Konzentrationen zu probieren, um einen Satz von fünf diskreten Größen plus Kondensationskeime zu finden, deren Parameter die mittlere quadratische Abweichung minimieren. Die von T. Deshler berechneten bimodalen lognormalen Größenverteilungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

Die STS-Schicht besitzt eine ausgeprägte erste Mode mit einem mittleren Teilchenradius $r_1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ und einer Konzentration $N_1 \sim 15 \text{ cm}^{-3}$, aber eine kaum oder nicht existente zweite Mode, $N_2 \sim 0.001 \text{ cm}^{-3}$. Im Gegensatz dazu zeigen Eis-, NAT- und die darüberliegende Schicht eine deutlich erhöhte zweite Mode, $N_2 \sim 0.01 \text{ cm}^{-3}$. Die zweite Mode der Teilchen an der Wolkenoberkante ist ähnlich schmal wie die der Eispartikel, sie hat ihr Maximum bei 2.2 bzw. 3.5 μm . Die zweite Mode der NAT-Schicht ist dagegen breiter, ihr Maximum liegt bei einem kleineren Teilchenradius $r_2 \sim 1.0 \mu\text{m}$. Die erste Mode der NAT- und der obersten Wolkenschicht unterscheidet sich mit einem mittleren Radius von $\sim 0.03 \mu\text{m}$ nicht signifikant vom stratosphärischen Sulfataerosol, auf dem PSC-Partikel kondensieren. Dagegen ist die erste Mode der Eisschicht ähnlich ausgeprägt wie die der STS-Partikel, was zu erwarten war, da sich die Eispartikel inmitten einer STS-Wolke gebildet hatten.

Die ausgeprägte zweite Mode von NAT-, Eis- und Partikeln an der Wolkenoberkante läßt eine Nukleationsbarriere bei der Partikelbildung vermuten, wobei Teilchen $> 0.15 \mu\text{m}$ bevorzugt nukleieren, was nach der klassischen Nukleationstheorie zu erwarten ist [Tabazadeh et al., 1997a]. Im Gegensatz dazu deutet die ausgeprägte erste Mode der STS-Schicht auf das Fehlen einer solchen Barriere für STS-Tröpfchen und statt dessen auf eine Kondensation von Wasser und Salpetersäure auf allen Partikeln hin. Teilweise erreicht die Konzentration von Partikeln $> 0.15 \mu\text{m}$ fast CN-Konzentration. Die Kondensation auf vielen Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ dürfte es den Tröpfchen erlauben, während des Wachstums nahe am thermodynamischen Gleichgewicht zu bleiben. Diese Vorstellung wird gestützt durch die gute Übereinstimmung zwischen gemessenem Aerosolvolumen (Abb. 5.5) und berechnetem STS-Volumen in

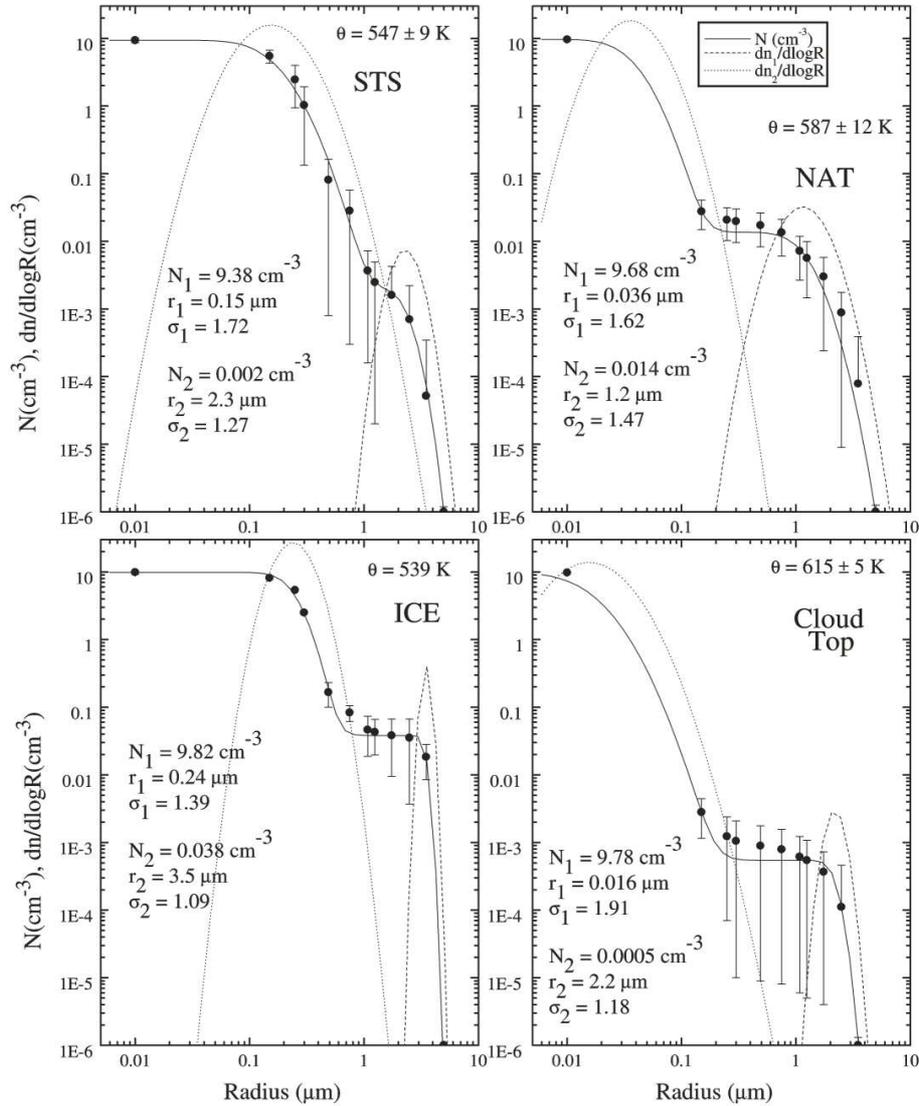


Abbildung 5.7: Bimodale, lognormale Größenverteilung, angepaßt an die Messungen der optischen Teilchenzähler in der STS-, NAT-, Eisschicht und für die Beobachtungen an der Wolkenoberkante. Für die Berechnungen wurden die Messungen innerhalb der einzelnen Schichten gemittelt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der gemittelten Beobachtungen, sie sind größer als die Unsicherheiten der einzelnen Konzentrationsmessungen. Die differentielle lognormale Verteilung ist als gestrichelte Linie dargestellt. Die kumulative Konzentration (durchgezogene Linie) sollte mit den Messungen übereinstimmen. Die Parameter der Größenverteilung sind angegeben (T. Deshler, University of Wyoming).

den untersten Wolkenschichten.

5.4 Mikrophysikalische Simulation der PSC-Bildung

Flüssigen STS-Tröpfchen werden nicht durch eine Nukleationsbarriere am Wachstum gehindert. Die beobachteten Partikel der STS-Schicht können durch thermodynamische Modelle [Tabazadeh et al., 1994a; Carslaw et al., 1994] erklärt werden, in dem die Partikel bei abnehmender Temperatur Wasser- und Salpetersäure aufnehmen und anwachsen. Die Nukleation von festen NAT- oder Eispartikeln erfordert dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach eine Unterkühlung der STS-Tröpfchen von einigen Kelvin unter den Frospunkt. Die Temperaturvorgeschichte einzelner Luftmassenpakete ist daher für die Bildung von festen Partikeln von großer Bedeutung. Von N. Larsen wurde ein detailliertes Box-Modell [Larsen et al., 2000] benutzt, um die Bildung der PSCs, wie während des Flugs beobachtet wurden, zu simulieren. Das verwendete Modell beschreibt homogenes Gefrieren von Eis unterhalb des Frostpunkts und diffusionslimitiertes und größenabhängiges Wachstum flüssiger und fester Partikel im thermodynamischen Ungleichgewicht. Die mikrophysikalischen Modellrechnungen wurden auf zwei isentropischen Flächen durchgeführt (575 K und 605 K), entsprechend der aus synoptischen und mesoskaligen Trajektorien bestimmten Temperaturvorgeschichte.

Ausgehend von der Unterkante der NAT-Schicht (575 K) zeigt sich, daß die Temperatur vier bis sechs Stunden vor der Messung von etwa 6 K über T_{NAT} bis mehr als 3 K unter T_{EIS} fluktuierte (Abbildung 5.4, links). Im Folgenden stieg die Temperatur leicht über T_{NAT} , bevor sie auf 2 K unter T_{NAT} zum Zeitpunkt der Messung fiel. Das benutzte mikrophysikalische Modell [Larsen et al., 2002] nukleiert die großen Teilchen der STS-Größenverteilung bei einer Temperatur ~ 3 K unter T_{EIS} (blaue Kurven in Abb. 5.4rechts). In diesem Fall sagt das Modell ein Anwachsen aller Partikel $> 0.1 \mu\text{m}$ auf Radien $> 1.0 \mu\text{m}$ voraus. Da die Temperaturen nicht lange genug über T_{NAT} sind, verdampfen diese Partikel nicht, sondern existieren bis zum Meßzeitpunkt als NAT. Die Größenverteilung bleibt stark bimodal, wobei die NAT-Partikel das hauptsächliche Teilchenvolumen ausmachen.

Ausgehend von der Wolkenobergrenze (605 K) blieb die Temperatur in den vorgegangenen acht Stunden zwischen T_{NAT} und T_{EIS} . Die minimale Temperatur war nicht ausreichend tief, als daß im Modell Eis bzw. NAT nukleieren konnte, nur das

Wachstum der STS-Partikeln zwischen 16:00 und 18:00 UT wird vorhergesagt. Nach 18:00 UT steigt die Temperatur über T_{STS} , sodaß im Modell alle Partikel in diesem Luftpaket bis zum Zeitpunkt der Messung um 22:00 UT verdampft sind. Dies widerspricht allerdings den Beobachtungen, die zeigen, daß ein signifikanter Anteil von Teilchen $> 0.15 \mu\text{m}$ nukleiert war, welche dann auf $1\text{-}2 \mu\text{m}$ anwuchsen. Aufgrund der starken Leewellenaktivität an diesem Tag erfuhren Luftpakete oberhalb

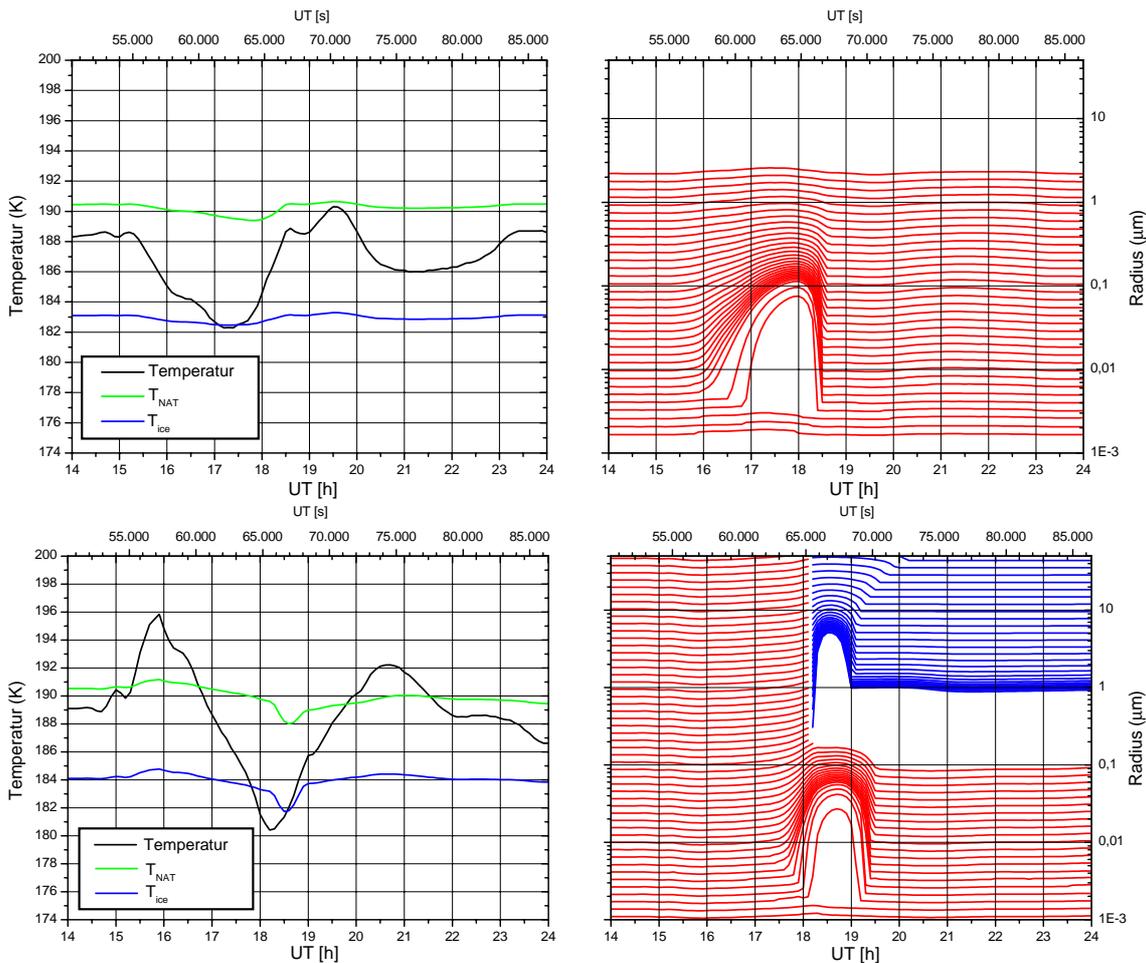


Abbildung 5.8: Ergebnisse der mikrophysikalischen Simulation der PSC-Bildung bei 575 K (unten) und 605 K (oben) potentieller Temperatur. Der Verlauf der Lufttemperatur (schwarz) ist links dargestellt, außerdem T_{NAT} (grün) und T_{Eis} (blau). Die Graphen auf der rechten Seite zeigen die zeitliche Entwicklung der Partikelradien in verschiedenen Größenklassen für flüssige (rot) und feste (blau) Teilchen (N. Larsen, DMI).

von 23 km (540 K) mit über 8 K/h relativ große Heiz- und Kühlraten einige Stunden vor den Messungen. Temperaturfluktuationen können flüssige Partikel aufgrund kinetischer Limitierungen weit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht bringen, wodurch der HNO_3 -Gewichtsanteil in kleinen STS-Tröpfchen beträchtlich anwächst [Meilinger et al., 1995]. Dies könnte schließlich zur NAD- oder NAT-Nukleation führen [Tsias et al., 1997], obgleich die aus Laborexperimenten abgeleiteten Nukleationsraten äußerst gering sind [Bertram et al., 2000; Salcedo et al., 2001], und die Beobachtungen darauf schließen lassen, daß die Nukleation in den größeren Partikeln des Aerosolensembles stattfand. Die von Tabazadeh et al. [2002] diskutierte Oberflächennukleation von NAT wurde im angewendeten mikrophysikalischen Modell nicht berücksichtigt. Neueste Modellrechnungen zeigen, daß damit die Bildung der festen Partikel bei 605 K ausgelöst werden könnte, auch wenn die Temperatur den Frostpunkt nicht unterschreitet [Larsen, 2003].

Bei den Nukleationsmechanismen von Salpetersäurehydratpartikeln in der Stratosphäre ist neben den Konzentrationen von Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure in der Gasphase vor allem die Temperatur der kontrollierende Faktor. Eine Temperaturdifferenz von weniger als einem Kelvin kann entscheidend sein, ob Nukleation auftritt oder nicht. Für eine realistische Simulation ist somit die Beschreibung des exakten atmosphärischen Temperaturverlaufs notwendig. Jedoch sind die meteorologischen Modelle noch weit davon entfernt, diese Vorgaben zu erfüllen, wenn die Dynamik in orographischen Wellen die Atmosphäre stark stört und zu schnellen, mesoskaligen Temperaturfluktuationen führt.

5.5 PSC-Untersuchungen vom 25. Januar 2000

Fast zwei Jahre zuvor war am 25. Januar 2000 eine Ballongondel mit nahezu derselben Instrumentierung von ESRANGE gestartet worden, siehe Anhang D [Voigt, 2000; Voigt et al., 2000a; Schreiner et al., 2002a]. Die in situ-Messungen 2000 bzw. 2001 fanden unter etwas unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen statt: Im arktischen Winter 2000 hatte sich bis zum Meßzeitpunkt Ende Januar ein stabiler, ungewöhnlich kalter polarer Vortex ausgebildet, während bei den Messungen 2001 eine der ersten Perioden mit PSC-Bildung im frühen borealen Winter wahrgenommen wurde. Die stärkere Leewellenaktivität 2001 führte zu deutlich ausgedehnteren Kaltgebieten in größerer Höhe, sodaß sich eine PSC in 22–26.3 km Höhe bildete, wogegen sich die 2000 beobachtete PSC bei vergleichbarer horizontaler Aus-

dehnung von 20 bis 23.3 km Höhe erstreckte. Beide Messungen zeigen Schichten mit STS-Tröpfchen bei Temperaturen um oder unter T_{STS} , NAT-Partikel unterhalb T_{NAT} und bei Temperaturen unterhalb des Frostpunkts feste Partikel, die 2001 als Eiskristalle identifiziert werden konnten. Außerdem wurde 2000 eine dünne Schicht großer Partikel an der Unterkante der PSC bei Temperaturen um T_{NAT} beobachtet. Unterschiede finden sich hauptsächlich in der Teilchenkonzentration und Größenverteilung: Bei vergleichbarer Konzentration waren die STS-Teilchen 2000 im Mittel nur etwa halb so groß wie 2001, dagegen waren die NAT-Schichten deutlich ausgeprägter. Im Mittel waren die NAT-Partikel zwar etwas kleiner, lagen jedoch in wesentlich größeren Konzentrationen vor.

Während der Messungen 2000 bildeten flüssige STS-Partikel bei Temperaturen $\leq T_{\text{STS}}$ die oberste Wolkenschicht. Aufgrund fallender Temperatur vergrößerte sich die vertikale Ausdehnung der STS-Schicht von 300 m beim ersten Aufstieg auf 600 m während des folgenden Abstiegs. Auch bei diesem Flug zeigte sich, daß die Temperatur der entscheidende Parameter für das Wachstum bzw. die Existenz von STS ist: Sobald im weiteren Verlauf die Temperatur über T_{STS} stieg, verschwand die STS-Schicht. Die Größenverteilung der STS-Partikel wird dominiert durch eine Mode kleiner Teilchen mit einem mittleren Radius von 0.05–0.1 μm und einer Konzentration von bis zu 20 cm^{-3} , im Gegensatz zu 0.2 μm und 15 cm^{-3} bei Messungen 2001.

Unterhalb der STS-Schicht lagen während des ersten Anstiegs bei Temperaturen $\leq T_{\text{Eis}}$ sowohl eine erhöhte Mode kleiner Teilchen als auch Partikel $> 1 \mu\text{m}$ vor. Während das aus den AMS-Daten bestimmte Molverhältnis von 7.1 ± 2.9 auf flüssige STS-Aerosole hindeutet, lassen Spikes im Wassersignal, hohe Depolarisation und erhöhter Color Index die Anwesenheit fester Partikel vermuten. Dies könnten sowohl NAT- als auch Eiskristalle sein. Während der Ballon weiter an Höhe gewann, stieg die Temperatur über den Frostpunkt, Rückstreuverhältnis, Depolarisation und Color Index nahmen ab, das ermittelte Molverhältnis liegt bei 4.1 ± 1.4 . Dies markiert möglicherweise einen Übergang von STS/NAT/Eis- zu STS/NAT-Partikeln. Rechnungen mit einem Gleichgewichtsmodell [Carslaw et al., 1995] zeigen, daß in Bereichen des Flugs, in denen die Ergebnisse der Messungen auf STS hindeuten, auch STS zu erwarten war, in anderen hingegen nicht. Bei den folgenden Ab- und Aufstiegen durch diese Wolkenschichten wurden zum Großteil NAT-Partikeln mit Molverhältnissen nahe 3 beobachtet, wobei die Temperatur stets unter T_{NAT} blieb. Der mittlere Radius der NAT-Größenverteilung lag zwischen 0.5 und 0.75 μm mit Konzentrationen um 0.5 cm^{-3} , aber auch die erste Mode ist deutlich erhöht. Im Ge-

gensatz dazu haben die NAT-Partikel, die 2001 beobachtet wurden, im Mittel einen etwas größeren Teilchenradius ($r_2 \sim 1.0 \mu\text{m}$), liegen jedoch in wesentlich geringerer Konzentration vor ($N_2 \sim 0.01 \text{ cm}^{-3}$). Die erste Mode der NAT-Schicht unterscheidet sich hierbei mit einem mittleren Radius von $\sim 0.03 \mu\text{m}$ nicht signifikant vom Sulfataerosol.

Das außergewöhnlichste Ergebnis des Ballonflugs 2000 war eine dünne Wolkenschicht an der Unterkante der PSC mit wenigen (0.01 cm^{-3}) großen Partikeln bis $3.5 \mu\text{m}$ Radius, die bei Temperaturen bis 2 K über T_{NAT} mit kleineren festen oder flüssigen Teilchen koexistierten. Die AMS-Wassermessung zeigt ein niedriges, aber kontinuierliches Signal, in das einzelne hohe Spikes eingestreut sind. Dem gegenüber beobachtet man relativ große Signale auf den Massen 63 und 46, die nicht mit HNO_3 -Desorptionsprozessen in der Verdampferkugel erklärt werden können. Während die beobachtete HNO_3 -Menge ähnlich der in NAT-Partikeln ist, ist wesentlich weniger Wasser vorhanden. Das für die gesamte 13 minütige Periode berechnete Molverhältnis liegt bei 2, unterbrochen von kurzen Bereichen mit Molverhältnissen um 3, in denen große Wasserpeaks zahlreicher waren. Diese Messungen könnten die erste Beobachtung verdampfender NAT-Partikel außerhalb ihres thermodynamischen Gleichgewichts sein. Sobald der Ballon höher stieg, fiel die Temperatur wieder unter T_{NAT} und zwei dünne Wolkenschichten mit Molverhältnissen um 3 wurden beobachtet. Dies zeigt, daß die im allgemeinen akzeptierte NAT-Temperaturskala eine angemessene Beschreibung des Existenzbereichs von NAT-Partikeln erlaubt.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die Bildung und Stabilität von arktischen Stratosphärenwolken hat weitreichende Auswirkungen auf die Chloraktivierung und den daraus resultierenden Ozonabbau in der nördlichen Hemisphäre. Die Rate der heterogenen Reaktionen hängt u.a. von der zur Verfügung stehenden Aerosoloberfläche sowie vom chemischen und physikalischen Charakter der Partikeloberfläche ab. Zwar sind flüssige PSCs im wesentlichen die Träger der heterogenen Chemie der Chloraktivierung, da die Reaktionen dort sehr schnell ablaufen, jedoch hat die Bildung fester PSC-Partikel ebenfalls einen wesentlichen Einfluß auf die Chloraktivierung, da deren Stabilitätstemperatur einige Kelvin über der von flüssigen ternären Tröpfchen liegt. Dies spielt insbesondere in der Arktis eine wichtige Rolle. Zudem können nur feste Partikel so groß werden, daß sie signifikante Sedimentationsgeschwindigkeiten von mehreren hundert Metern am Tag erreichen. Sie kontrollieren damit die Entfernung von Stickoxiden aus der Stratosphäre (Denitrifizierung), was wiederum eine verstärkte Ozonzerstörung mit sich bringt, da die Passivierung aktiver, ozonzerstörender Chlorverbindungen unterbunden wird. Zur Frage, welcher Nukleationsmechanismus in der jeweiligen Situation zu festen PSC-Partikeln führt, gibt es mehrere konkurrierende Theorien. Allgemein kontrolliert neben den atmosphärischen Konzentrationen von Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure letztendlich die Temperatur die Bildung polarer Stratosphärenwolken. Im Gegensatz zur Antarktis unterliegt sie in der Arktis starken Variationen, da hier der polare Vortex wesentlich instabiler ist und oft orographisch induzierte Leewellen die Chloraktivierung kontrollieren. Die Temperaturen erreichen bzw. unterschreiten zwar oft T_{NAT} , fallen aber selten unterhalb den Frostpunkt, was unter Umständen für die Nukleation von NAT nötig wäre.

Die in-situ Beobachtung am 9. Dezember 2001 fanden in einer PSC statt, die

sich in einer orographisch induzierten Leewelle gebildet hatte. Die Wolke erstreckte sich zwischen 500 und 620 K potentielle Temperatur (22 bis 26 km Höhe). Die gemessenen atmosphärischen Temperaturen reichten von einige Kelvin unterhalb des Frostpunkts bis knapp über T_{NAT} , sie decken damit den gesamten Temperaturbereich ab, in dem PSC-Partikel zu erwarten sind. Beim ersten Aufstieg bestand die PSC im wesentlichen aus flüssigen ternären Tröpfchen, die auftraten, sobald die Temperatur unter T_{STS} fiel. Als innerhalb dieser etwa 2500 m dicken STS-Schicht die Temperatur den Frostpunkt über einen Höhenbereich von ca. 500 m unterschritt, wurden Eispartikel detektiert. Im oberen Drittel der Wolke gelangte die Ballongondel in einen über 1000 m ausgedehnten Bereich mit Temperaturen zwischen T_{STS} und T_{NAT} , in dem hauptsächlich NAT-Partikel vorlagen. An der Oberkante der Wolke wurden schließlich bei Temperaturen um oder über T_{NAT} nur noch wenige, feste, relativ große ($r \sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$) Partikeln beobachtet, die zum Teil mehr Salpetersäure enthalten könnten, als man nach den gängigen Modellen und bisherigen Beobachtungen erwarten würde. Die Analyse deutet klar darauf hin, daß die Teilchen, die zu großen Partikeln wuchsen, sich auf den größeren Teilchen am Ende der Größenverteilung des Hintergrundulfataerosols bildeten. Temperaturen windaufwärts von den Beobachtungen lagen oberhalb des Frostpunkts, dem nominalen NAT-Nukleationspunkt. Dennoch kann die Nukleation auf SAT nicht ausgeschlossen werden. Das Bild einer STS-Wolke mit darüberliegender NAT-Schicht ist stimmig mit LIDAR-Beobachtungen über ESRANGE von 19:30–00:00 Uhr, welche feste Partikel hauptsächlich an der Wolkenoberkante in 25–26 km Höhe anzeigten.

Beim ersten Abstieg durch die PSC wurde zunächst wiederum die NAT-Schicht durchquert. Als innerhalb dieser Schicht die Temperatur unter T_{STS} fiel, war ein leichter Konzentrationsanstieg der kleineren flüssigen Aerosole zu verzeichnen. Im oberen Bereich der darunterliegenden Schicht, die beim ersten Anstieg im wesentlichen durch STS-Teilchen charakterisiert war, herrschten nun Temperaturen deutlich oberhalb von T_{STS} , jedoch unter T_{NAT} , was sich in einem Konzentrationsrückgang der STS-Tröpfchen im Vergleich zum ersten Durchgang auswirkte. Zusätzlich war nun eine Mode großer Partikel (vermutlich NAT) deutlich ausgeprägt. Sobald die Temperatur im Verlauf des ersten Abstiegs wieder unter T_{STS} fiel, waren STS-Tröpfchen in Konzentrationen vorhanden, wie sie bereits während des ersten Aufstiegs beobachtet worden waren. Zusätzlich existierten wiederum in der Mitte der Schicht große Partikel, die jedoch nicht mehr als Eispartikel klassifiziert wurden, da die Temperaturen deutlich über dem Frostpunkt lagen. Die Beobachtung läßt eher auf eine Salpetersäurehydratbildung auf Eispartikeln schließen. Am untersten Ende der

STS-Schicht erreichte der Ballon seinen Umkehrpunkt und begann einen erneuten Aufstieg durch die PSC. Im wesentlichen bot sich ein ähnliches Bild wie im vorangegangenen Abstieg. Allerdings waren nun, etwa 20 Minuten später, in der Mitte der STS-Schicht nur noch wenige der größten Partikel vorhanden. Im weiteren Verlauf des Aufstiegs durch die obere Hälfte der Wolke dominierte erneut eine Mode großer Partikel, die als NAT identifiziert wurde. Die Temperatur stieg in dieser Schicht zunächst auf T_{NAT} , fiel dann jedoch wieder unter T_{STS} ; einhergehend wurde ein Rückgang bzw. die Zunahme der STS-Konzentration beobachtet. Da auch beim letzten Abstieg die Temperatur meist um oder unter T_{STS} lagen, koexistierten auch hier STS-Tröpfchen und feste NAT-Partikel.

Die Beobachtungen der PSC-Partikel stimmen mit Modellen für die Bildung von STS, NAT und Eis überein. Hierbei spielt sicherlich die Temperaturvorgeschichte eine wichtige Rolle. Wiederholt war jedoch auch zu sehen, daß vor allem die lokale atmosphärische Temperatur kontrolliert, welcher Partikeltyp existiert, sich bildet oder verschwindet. Die Messungen bestätigen, daß in der arktischen Stratosphäre häufig flüssige und feste Partikel im thermodynamischen Ungleichgewicht koexistieren. Jedoch werden bei den Beobachtungen die wenigen festen Partikel durch die große Anzahl der flüssigen Tröpfchen maskiert. Kinetische Ungleichgewichtseffekte könnten durch Barrieren bei der Gasphasendiffusion und der Anlagerung auf Oberflächen verursacht werden, die die Etablierung eines Gleichgewichts zwischen der Gasphase und den zahlreichen unterkühlten ternären Lösungströpfchen auf der einen Seite und relativ wenigen Hydratpartikeln auf der anderen Seite verhindern. Es könnte dabei Stunden bis Tage dauern, bis die Hydratpartikel die entsprechend den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen verfügbare Salpetersäure adsorbiert haben [Biele et al., 2001]. Während die thermodynamische Koexistenz, beispielsweise von Eispartikeln und STS-Tröpfchen, eine wichtige Rolle bei atmosphärischen Prozessen spielt, ist es vor allem die kinetisch kontrollierte Ungleichgewichtskoexistenz von STS und thermodynamisch stabilen Salpetersäurehydratpartikeln, die das Potential zur Denitrifizierung bestimmt.

Die in-situ PSC-Messungen am 9. Dezember 2001 umfassen alle bekannten PSC-Phasen ab. Neben der Beobachtungen fester und flüssiger PSC-Partikel und zeigen sie die Existenz gemischter Phasen. Zum erstenmal wurden in dieser Art Eisteilchen und die ungewöhnlichen, großen Partikel an der Wolkenoberkante beobachtet. Die Messungen bekräftigen damit einerseits heutige PSC-Nukleationsmodelle. Andererseits können die am oberen Rand der Wolke beobachteten großen Partikel nicht mit aktuellen Modellen erklärt werden. Ihre Entstehung repräsentiert unter Umständen

einen unbekanntem Weg zur PSC-Partikelbildung bei vergleichsweise warmen Temperaturen über kurze Zeitskalen. Gerade diese Teilchen könnten daher eine wesentliche Rolle in der Entstehung viel größerer, fester HNO_3 -haltiger Partikel spielen, die eine signifikante Denitrifizierung der arktischen Stratosphäre verursachen. Neueste Messungen im frühen Winter 2002/2003 innerhalb des arktischen Vortex zeigten erneut die Existenz größerer fester Partikel bis 28 km Höhe, die beträchtliche Mengen an Salpetersäure enthalten. Die Auswertung der umfangreichen Meßdaten steht jedoch erst am Anfang.

Anhang A

Kalibrationsergebnisse

MS 10	HF 1 35°C	druckbez. Empf.			relative Empf.			absolute Empf.		
		[s ⁻¹ mTorr ⁻¹]			[10 ¹⁴ mol ⁻¹]			[10 ¹⁶ mol ⁻¹]		
		\mathcal{E}_{p65}	$\Delta\mathcal{E}_{p65}$	%	\mathcal{E}_{rel}	$\Delta\mathcal{E}_{rel}$	%	\mathcal{E}_{abs}	$\Delta\mathcal{E}_{abs}$	%
H ₂ O	18 u	563	3	1	14.80	0.150	1	16.13	3.629	23
H ₂ O	17 u	134	1	1	3.422	0.025	1	3.730	0.840	23
HNO ₃	63 o	37	2	5	1.814	0.098	5	1.977	0.458	23
NO ₂	46 o	738	50	7	31.00	2.101	7	33.79	7.940	23
NO ₂	30 o	3324	681	21	112.8	23.10	21	122.9	37.40	30
Ar	40 o	5468	50	1	214.2	1.959	1	233.5	52.57	23
Ar	20 u	77	1	1	2.133	0.011	1	2.325	0.523	23
N ₂	28 o	3902	29	1	127.9	0.949	1	139.4	11.36	22
N ₂	28 u	501	3	1	16.42	0.097	1	17.90	4.027	22
N ₂	14 u	37	0.4	1	0.860	0.001	1	0.937	0.211	23

Tabelle A.1: Empfindlichkeiten des Massenspektrometers MS 10, Heizfaden 1, bei einer Kugeltemperatur von 35°C. Soweit die Kalibration nicht bereits über die große Drosselstelle erfolgte, wurden die druckbezogenen Empfindlichkeiten auf diese umgerechnet. Die relative Empfindlichkeit dient zur Berechnung der H₂O:HNO₃-Molverhältnisse. Sollen hingegen Absolutmengen berechnet werden, so sind die absoluten Empfindlichkeiten zu verwenden. Der vergleichsweise große Fehler der absoluten Empfindlichkeiten rührt von der experimentellen Bestimmung des Reduktionsfaktors der zusätzlichen Lochblende (siehe Kapitel 3).

MS 11	HF 2 35°C	druckbez. Empf.			relative Empf.			absolute Empf.		
		[s ⁻¹ mTorr ⁻¹]			[10 ¹⁴ mol ⁻¹]			[10 ¹⁶ mol ⁻¹]		
		\mathcal{E}_{p65}	$\Delta\mathcal{E}_{p65}$	%	\mathcal{E}_{rel}	$\Delta\mathcal{E}_{rel}$	%	\mathcal{E}_{abs}	$\Delta\mathcal{E}_{abs}$	%
H ₂ O	18 u	340	2	1	8.935	0.053	1	9.739	2.192	23
H ₂ O	17 u	90	2	2	2.299	0.051	2	2.505	0.566	23
HNO ₃	63 o	32	4	12	1.593	0.197	12	1.736	0.446	26
NO ₂	46 o	583	102	18	24.49	4.285	18	26.70	7.608	28
NO ₂	30 o	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ar	40 o	5260	110	2	206.1	4.309	2	224.5	50.75	23
Ar	20 u	60	8	13	1.662	0.222	13	1.812	0.474	26
N ₂	28 o	5400	90	2	177.0	2.950	2	192.9	43.52	22
N ₂	28 u	750	50	7	24.58	1.639	7	26.79	6.287	22
N ₂	14 u	61	2	3	1.414	0.046	3	1.541	0.350	23

Tabelle A.2: Empfindlichkeiten des Massenspektrometers MS 11, Heizfaden 2, bei einer Kugeltemperatur von 35°C. Soweit die Kalibration nicht bereits über die große Drosselstelle erfolgte, wurden die druckbezogenen Empfindlichkeiten auf diese umgerechnet. Die relative Empfindlichkeit dient zur Berechnung der H₂O:HNO₃-Molverhältnisse. Sollen hingegen Absolutmengen berechnet werden, so sind die absoluten Empfindlichkeiten zu verwenden. Der vergleichsweise große Fehler der absoluten Empfindlichkeiten rührt von der experimentellen Bestimmung des Reduktionsfaktors der zusätzlichen Lochblende (siehe Kapitel 3).

Anhang B

Daten – 9. Dezember 2001

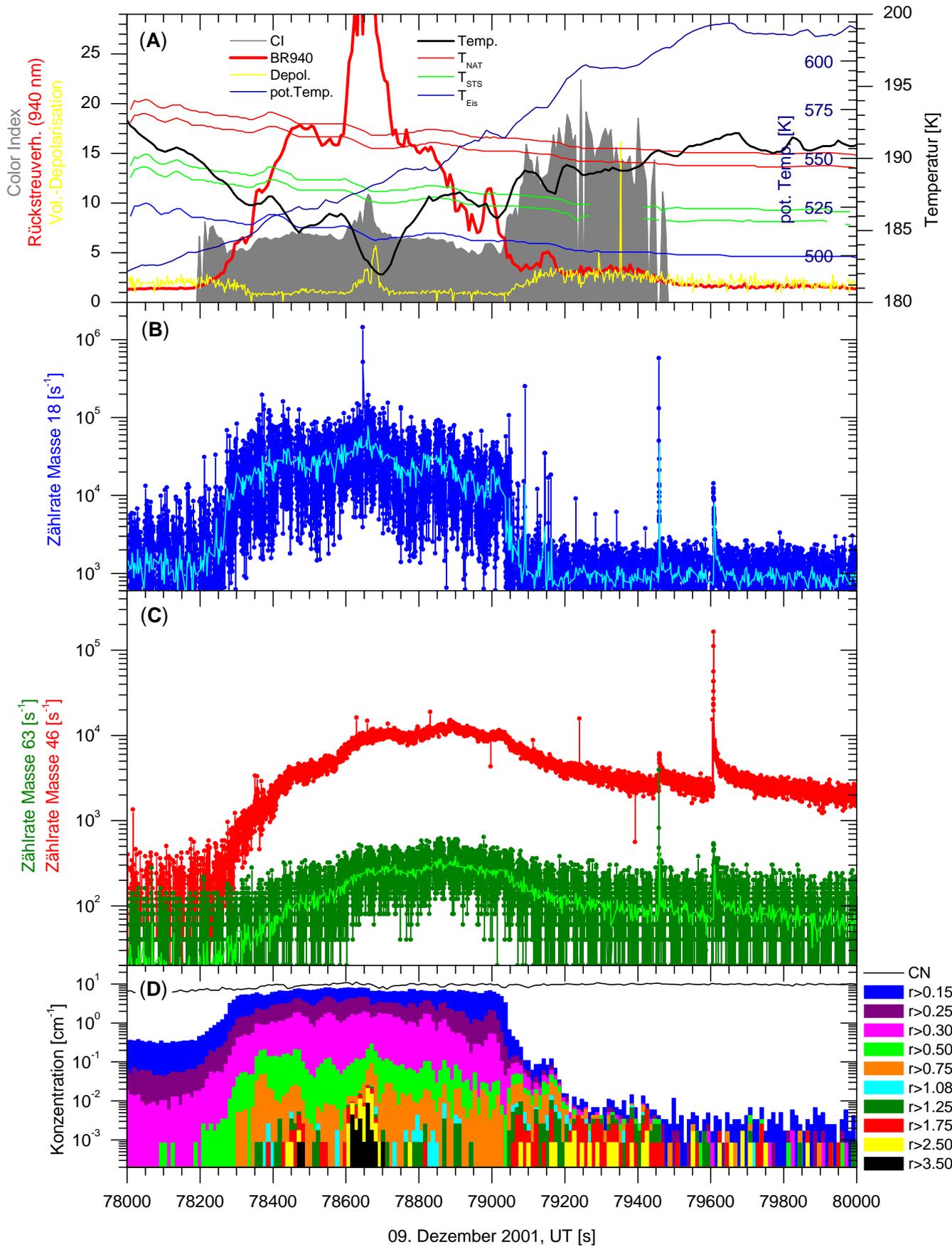
Auf den folgenden Seiten ist der Datensatz der in-situ Messungen innerhalb einer PSC am 9. Dezember 2001 dargestellt.

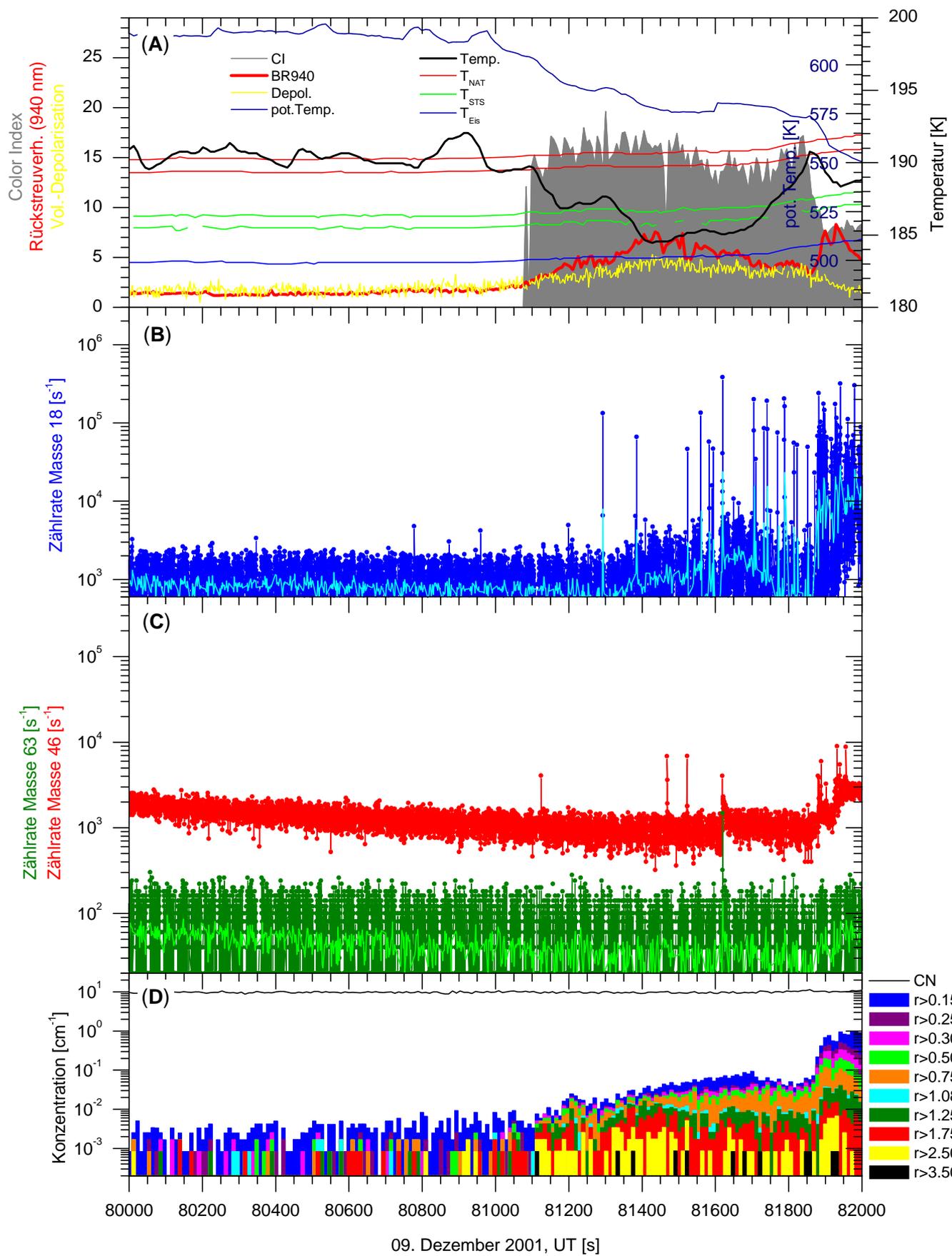
(A) Potentielle Temperatur und gemessene Lufttemperatur im Vergleich zu T_{Eis} (gemessen) und Abschätzungen von T_{NAT} [Hanson and Mauersberger, 1988a] und T_{STS} [Carslaw et al., 1995] für 5 und 12 ppbv HNO_3 . Rückstreuverhältnis (BR) bei 940 nm, Color Index ($\text{CI} = \text{BR}_{940}/\text{BR}_{480}$) und Depolarisation bei 532 nm.

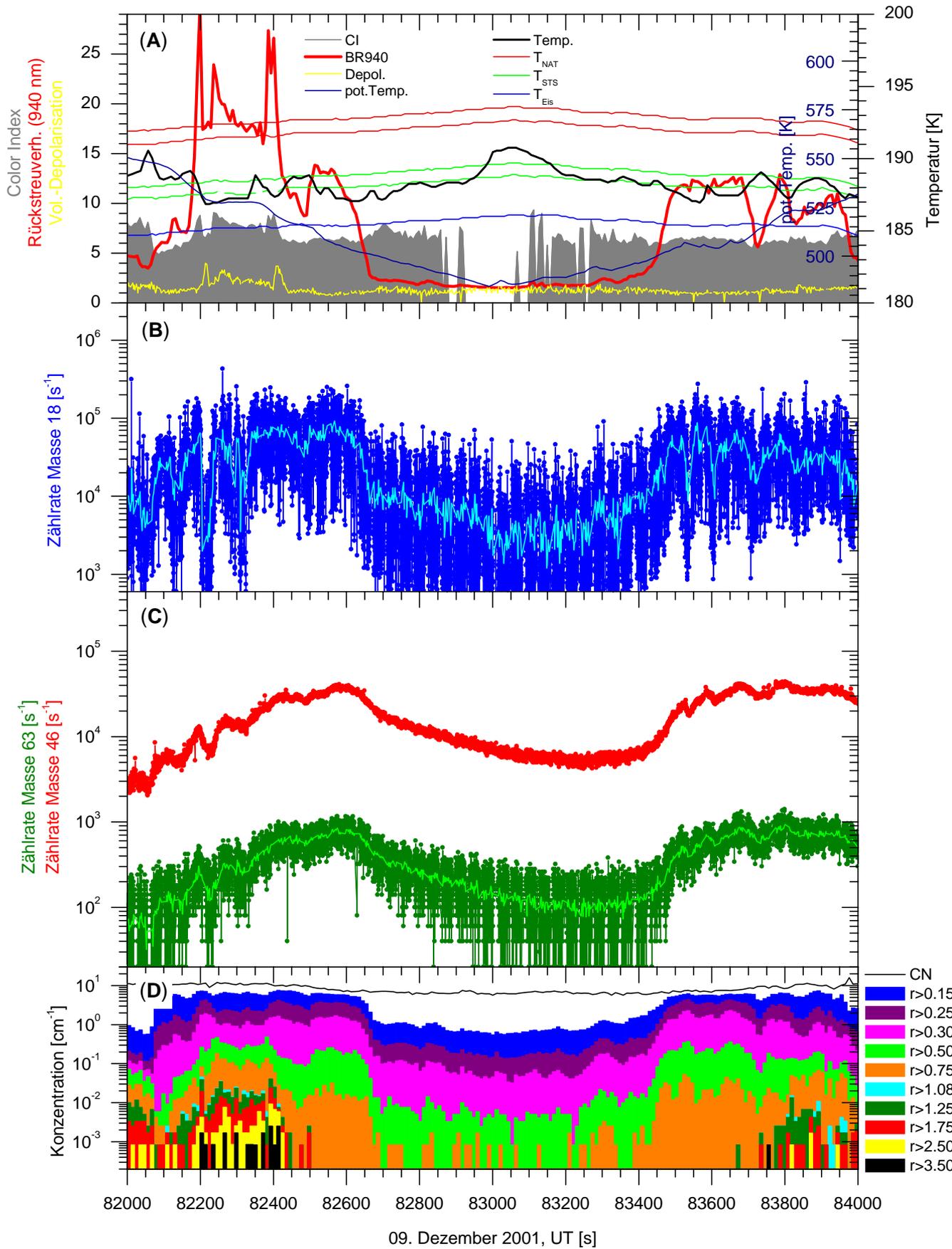
(B) Mit dem Aerosolmassenspektrometer auf Masse 18 gemessene Wasserzählraten. Die hellblaue Line ist das Mittel über 20 Punkte.

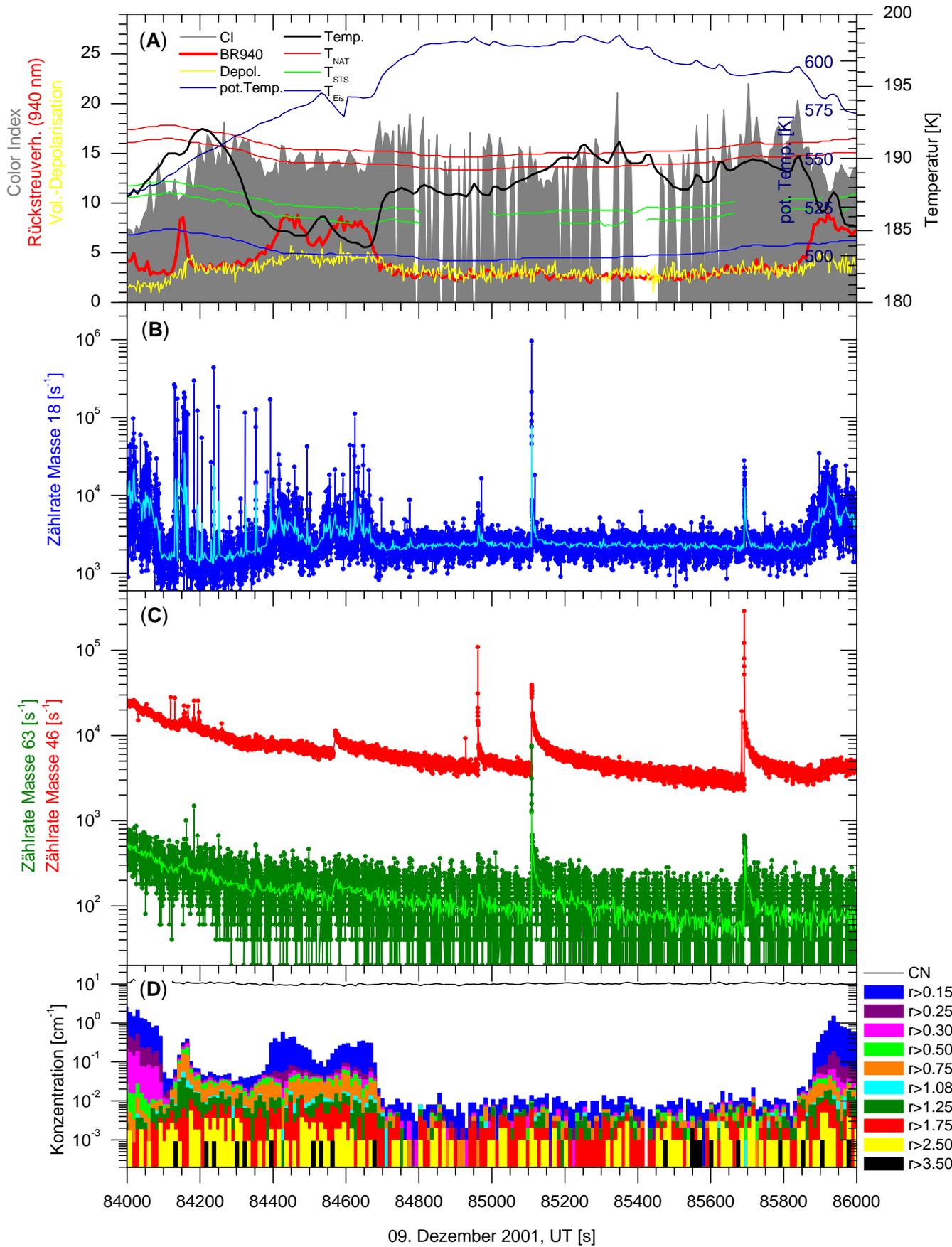
(C) Salpetersäurezählraten auf Masse 63. Die hellgrüne Linie stellt das Mittel über 20 Punkte dar. Salpetersäurezählraten auf Masse 46.

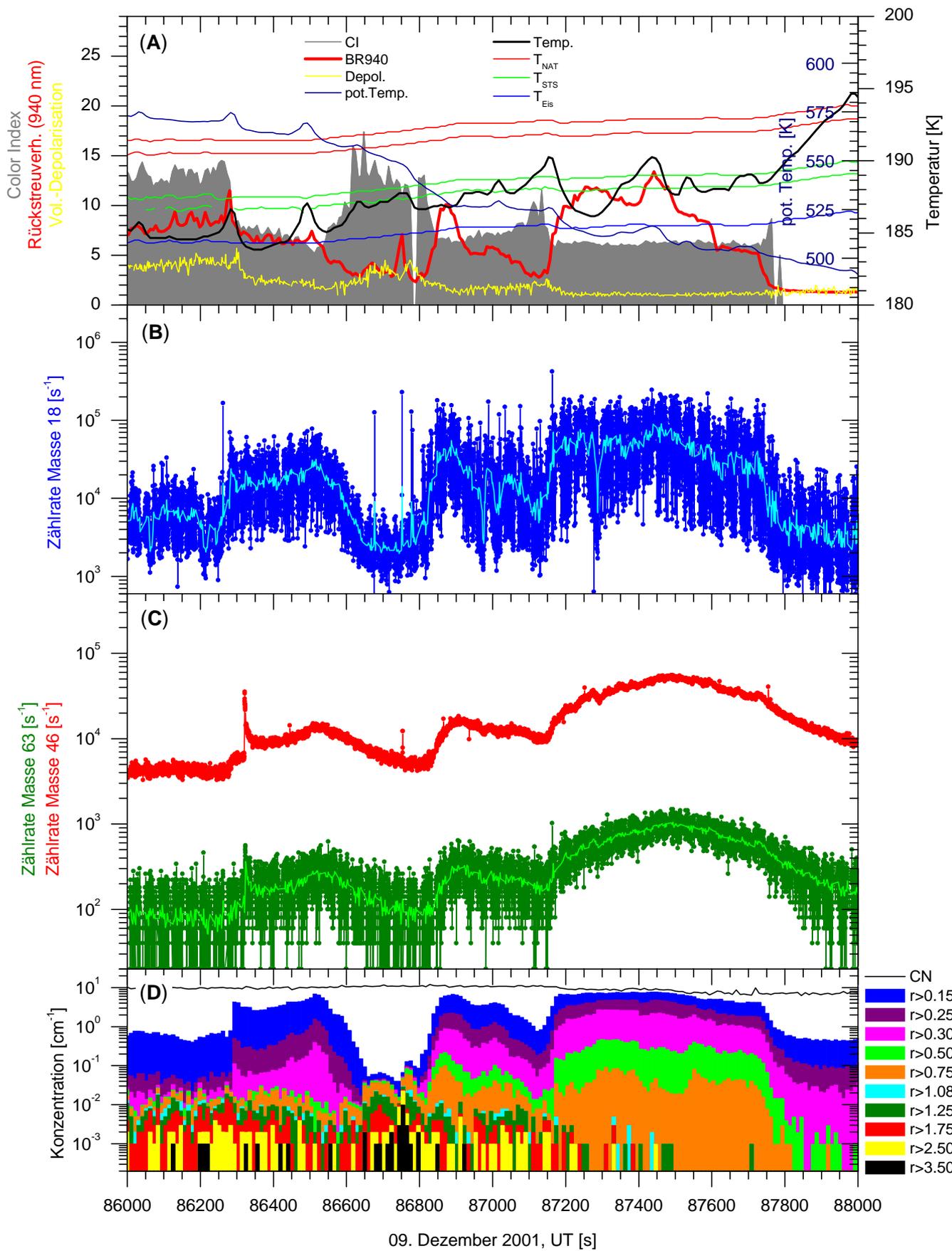
(D) Aerosolkonzentrationen in den Größenklassen $r > 0.01$ (CN), 0.15, 0.25, 0.35, 0.50, 0.75, 1.08, 1.25, 1.75, 2.50 und $3.50 \mu\text{m}$.











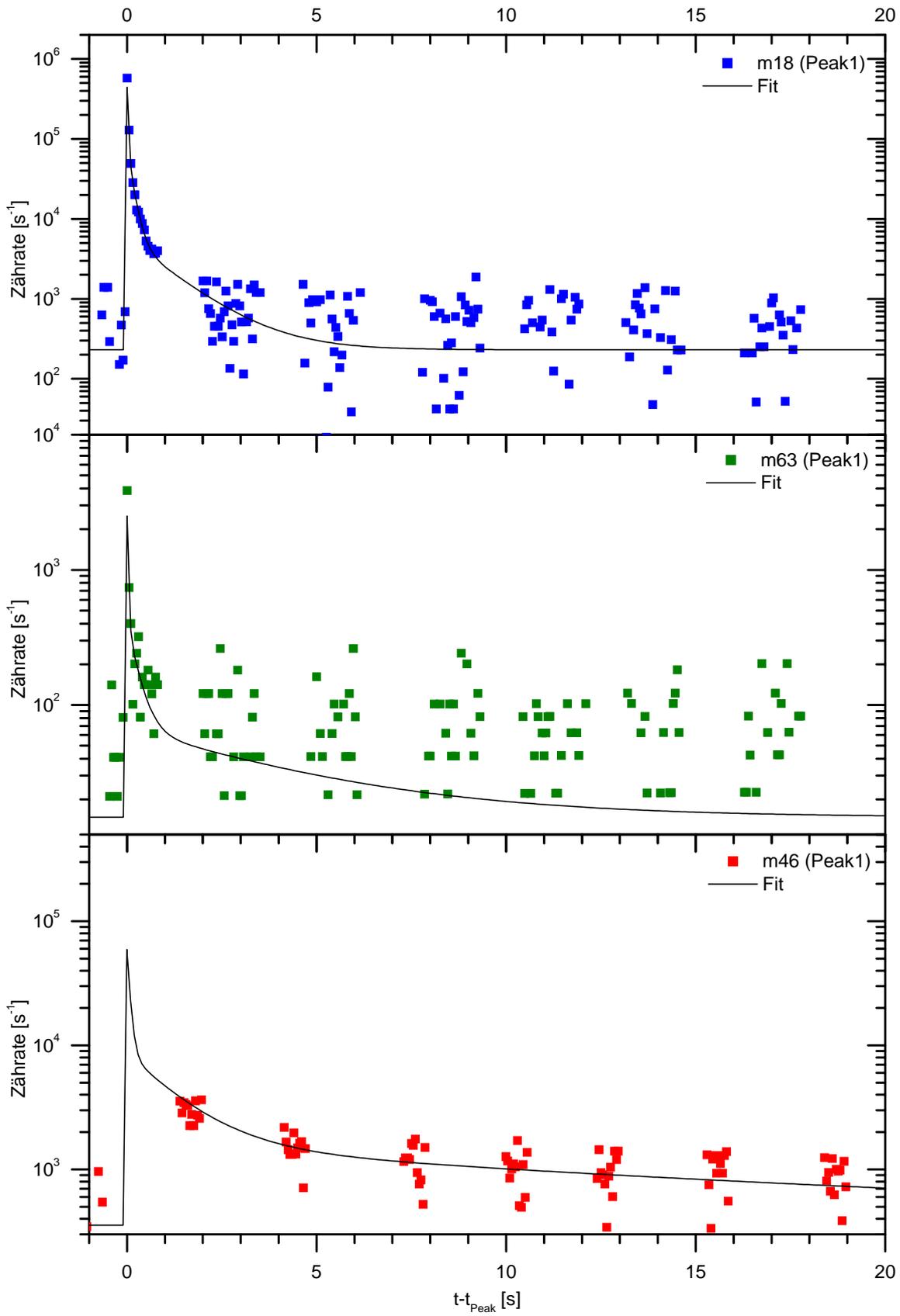
Anhang C

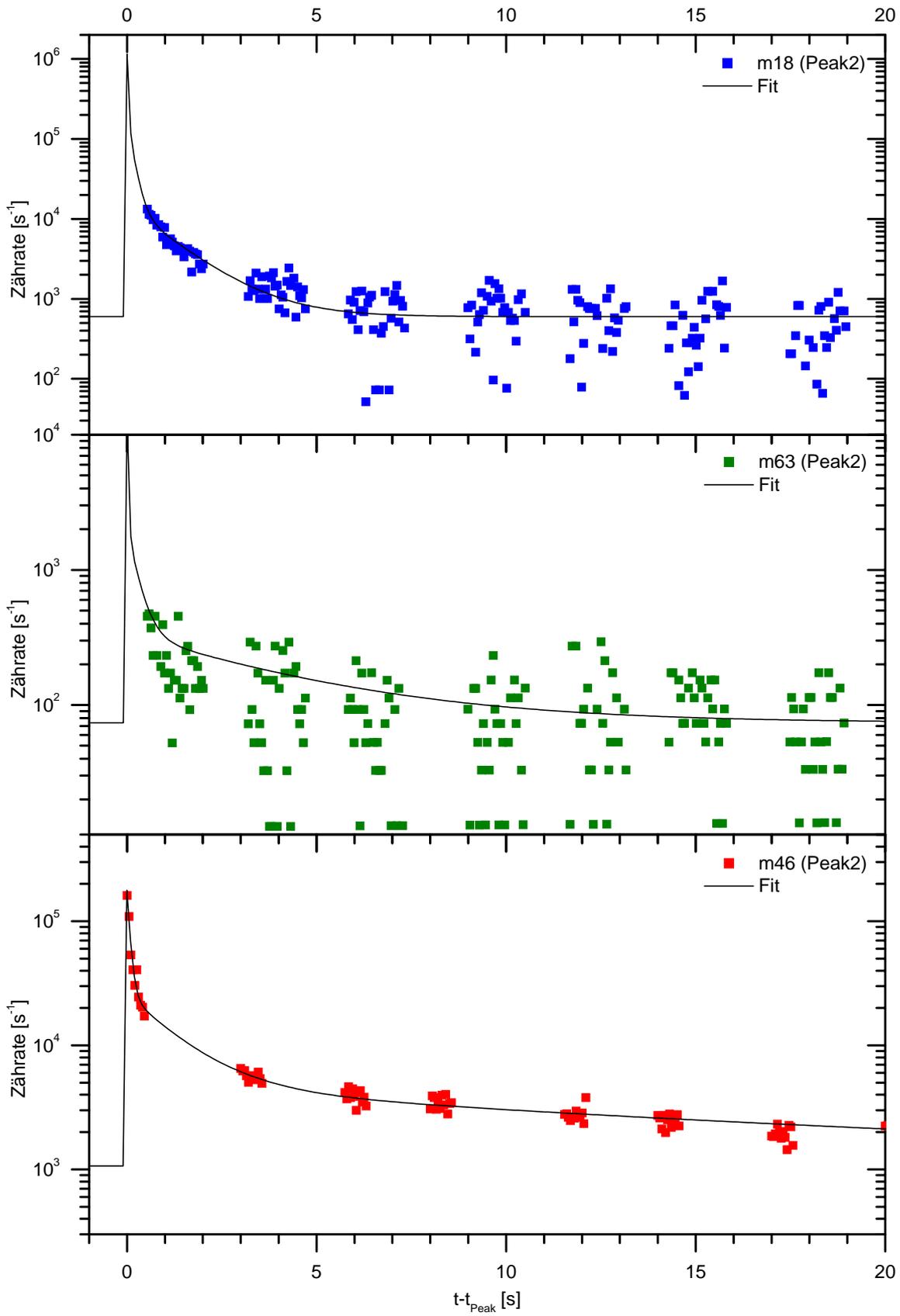
Daten – Große Partikel

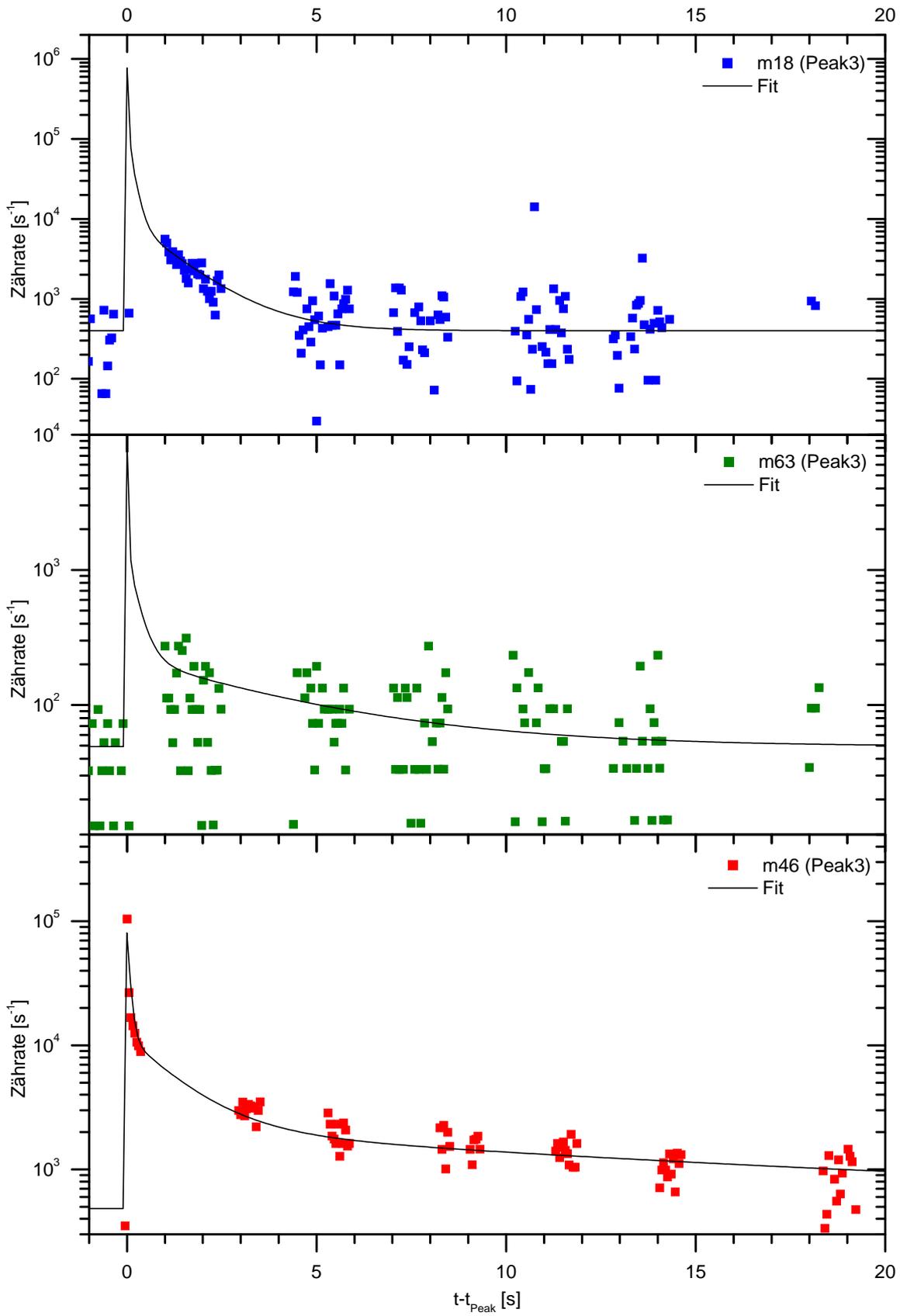
Auf den folgenden Seiten ist das Abklingverhalten von Peak 1 – 5 auf den Massen 18, 63 und 46 dargestellt. Das Abklingverhalten kann durch eine Exponentialfunktion der Form

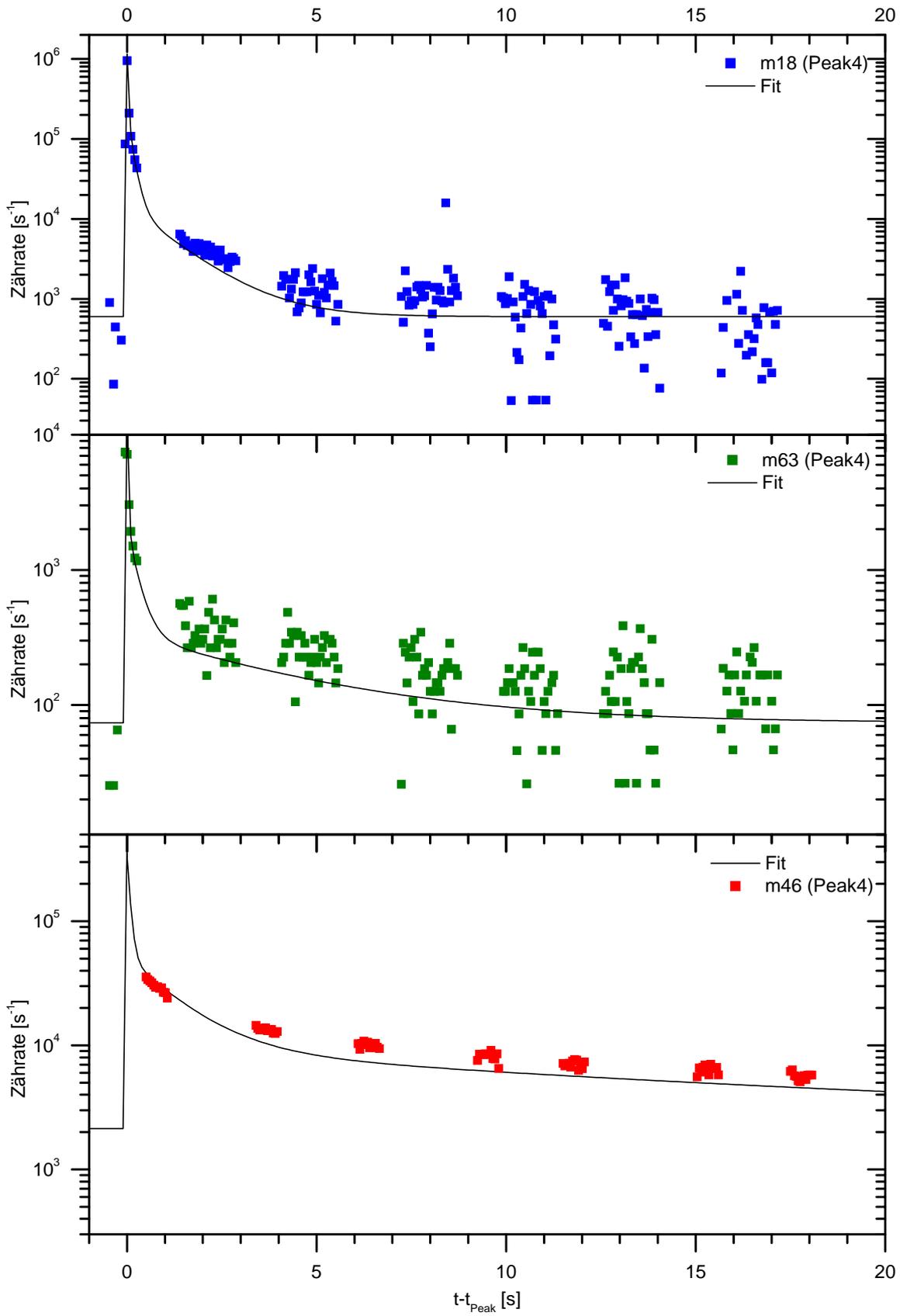
$$f(x) = y_0 + a_1 \exp\left(-\frac{x - x_0}{t_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{x - x_0}{t_2}\right) + a_3 \exp\left(-\frac{x - x_0}{t_3}\right) \quad (\text{C.1})$$

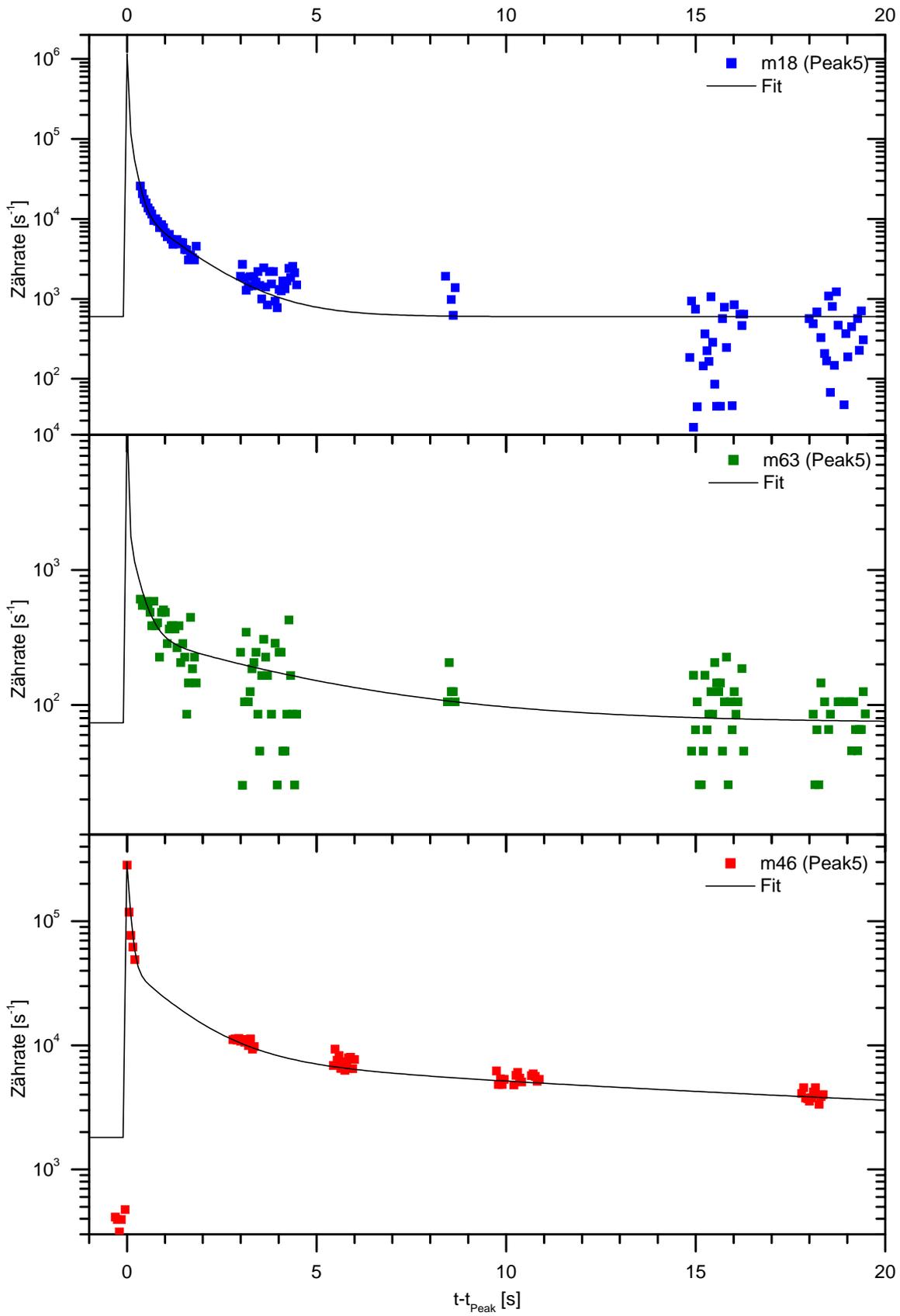
beschrieben werden. Die genaue Bestimmung der ersten Zeitkonstante ist durch die zeitliche Auflösung der Messung limitiert. Sie liegt sowohl für Wasser als auch für Salpetersäure unter 50 ms, und bezieht sich auf das direkte Auslaufen der Gas-moleküle aus der Verdampferkugel zum Massenspektrometer. Die vermutlich durch unterschiedliche Adsorptionsplätze in der Verdampferkugel und im weiteren Massenspektrometersystem hervorgerufenen weiteren sind für Wasser und beide Salpetersäuremassen verschieden lang. Sie liegen für Masse 18 bei 0.2 ± 0.1 s bzw. 2.0 ± 0.5 s, für Masse 63 bei 0.4 ± 0.1 s bzw. 10 ± 3 s und für Masse 46 bei 1.3 ± 0.3 s bzw. 16 ± 6 s. Zu hohe Zählraten im Vergleich zum Fit sind darauf zurückzuführen, daß während der Abklingphase zusätzliche Partikel gemessen wurden. Außerdem sind die beiden großen Partikel dargestellt, die innerhalb der NAT-Schicht detektiert wurden (Peak a und Peak b). Wie zu sehen ist, enthalten sie deutlich mehr HNO_3 als die umgebenden NAT-Partikel.

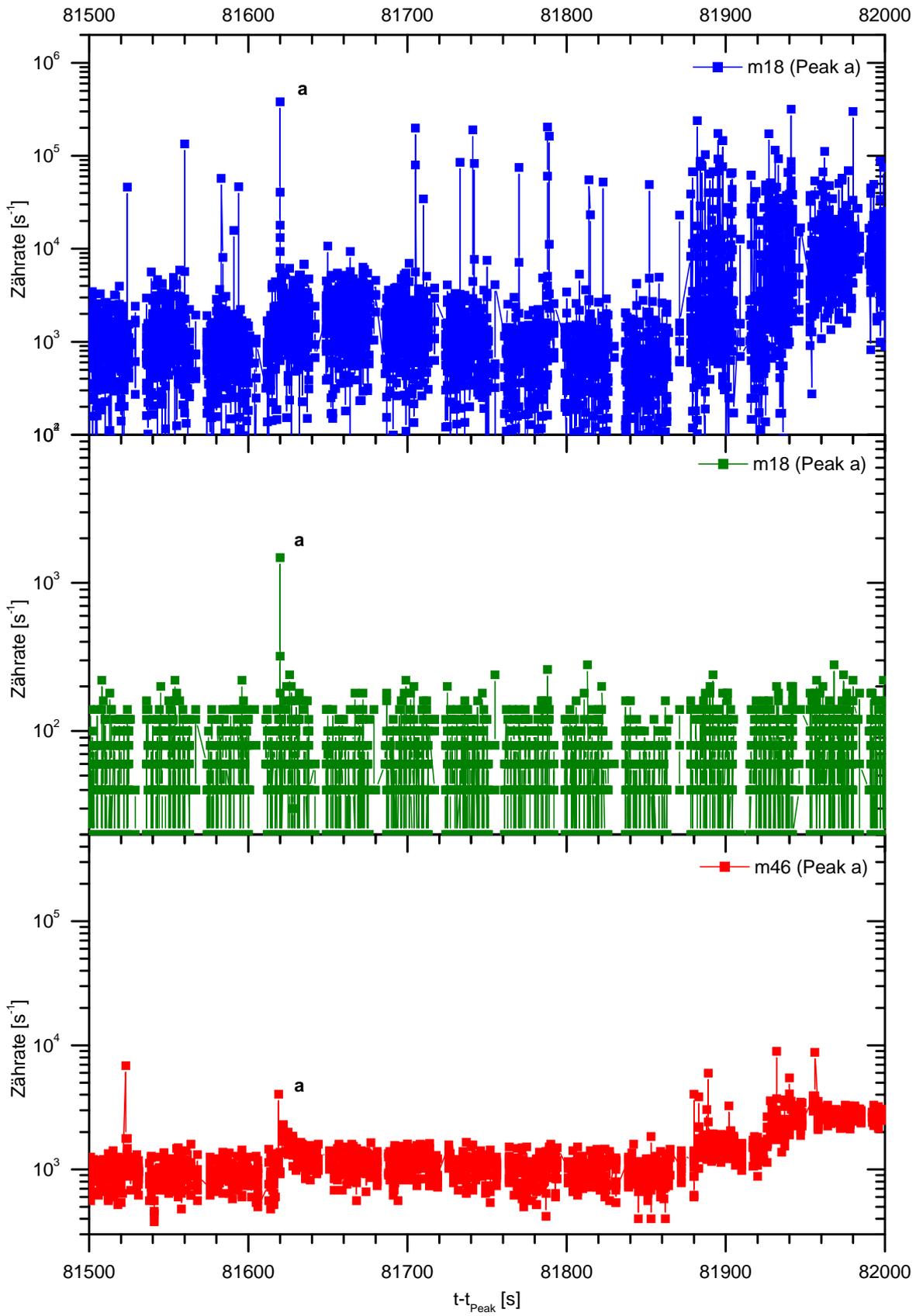


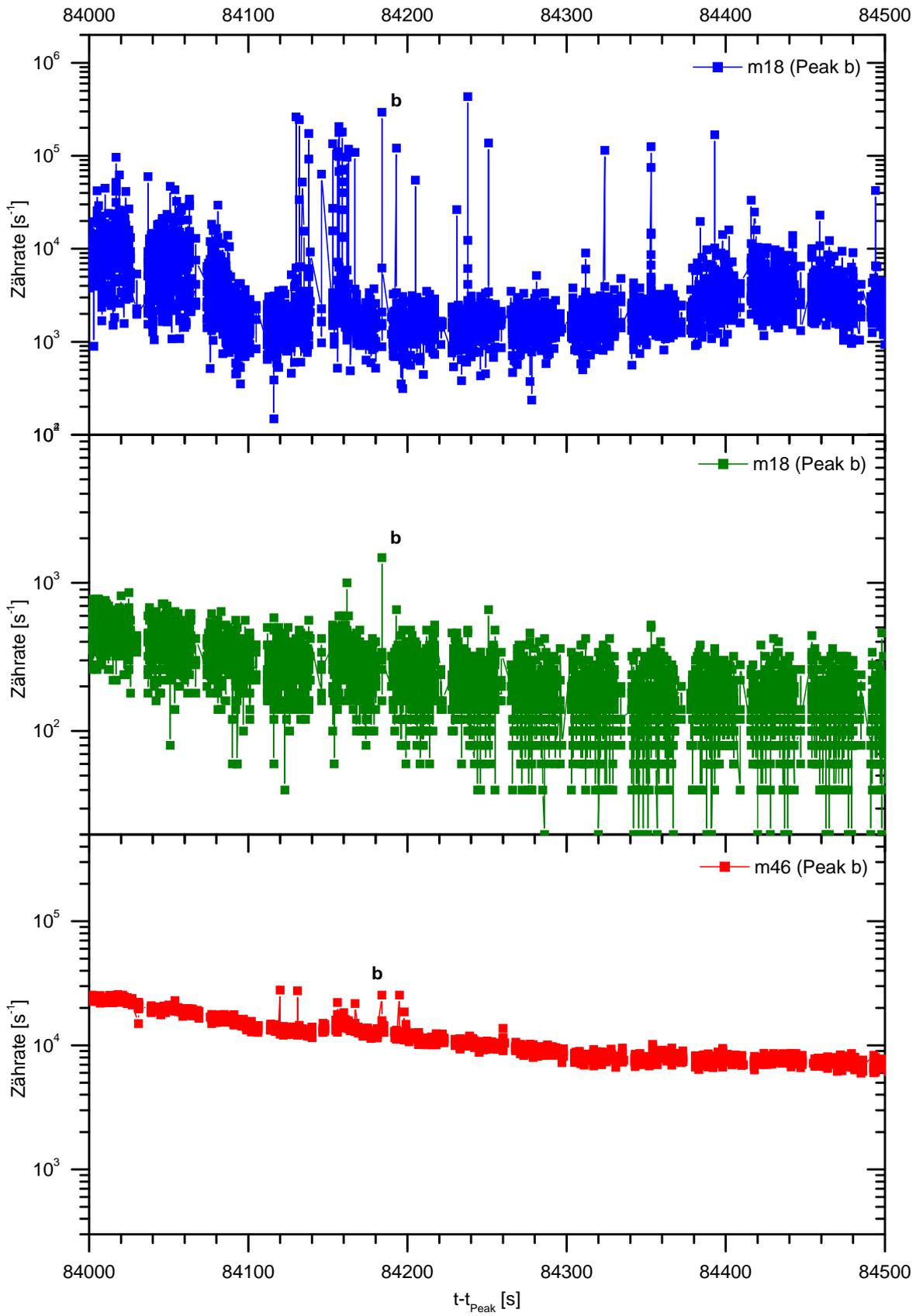












Anhang D

Daten – 25. Januar 2000

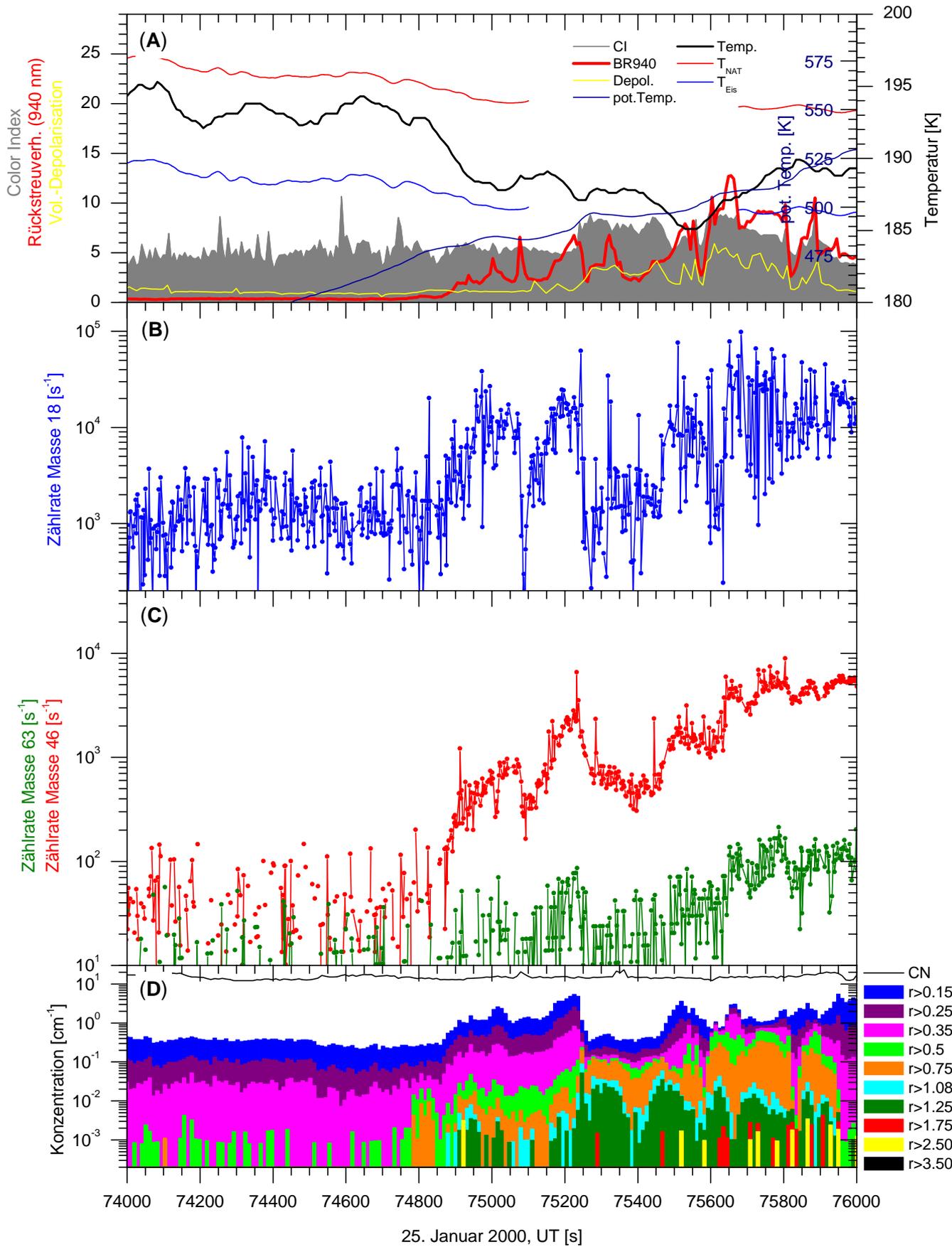
Auf den folgenden Seiten ist der Datensatz der in-situ Messungen innerhalb einer PSC am 25. Januar 2000 dargestellt [Voigt, 2000; Voigt et al., 2000a; Schreiner et al., 2002b].

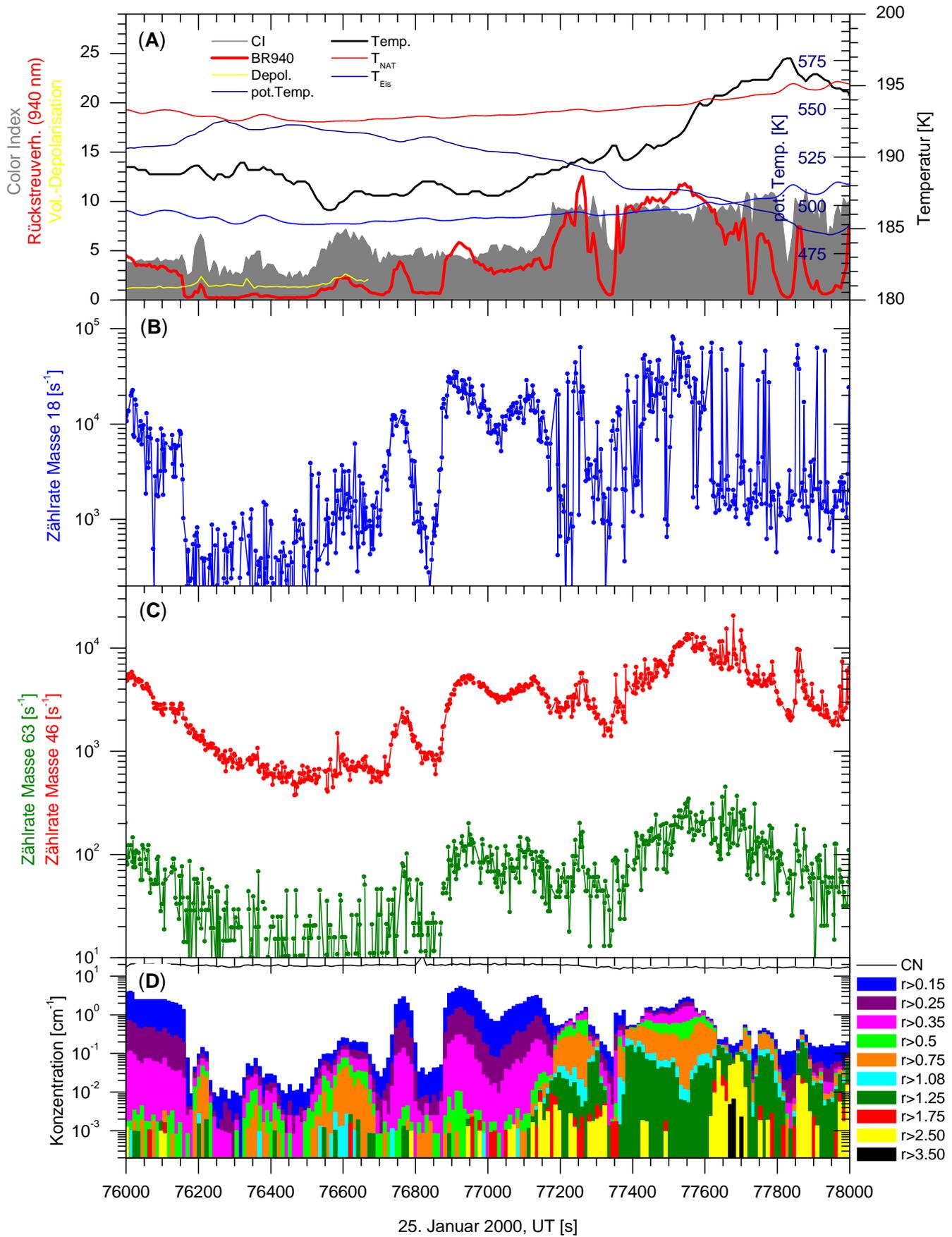
(A) Potentielle Temperatur und gemessene Lufttemperatur im Vergleich zu T_{Eis} (gemessen) und Abschätzungen von T_{NAT} [Hanson and Mauersberger, 1988a] für 10 ppbv HNO_3 . Rückstreuverhältnis (BR) bei 940 nm, Color Index (CI = $\text{BR}_{940}/\text{BR}_{480}$) und Depolarisation bei 532 nm.

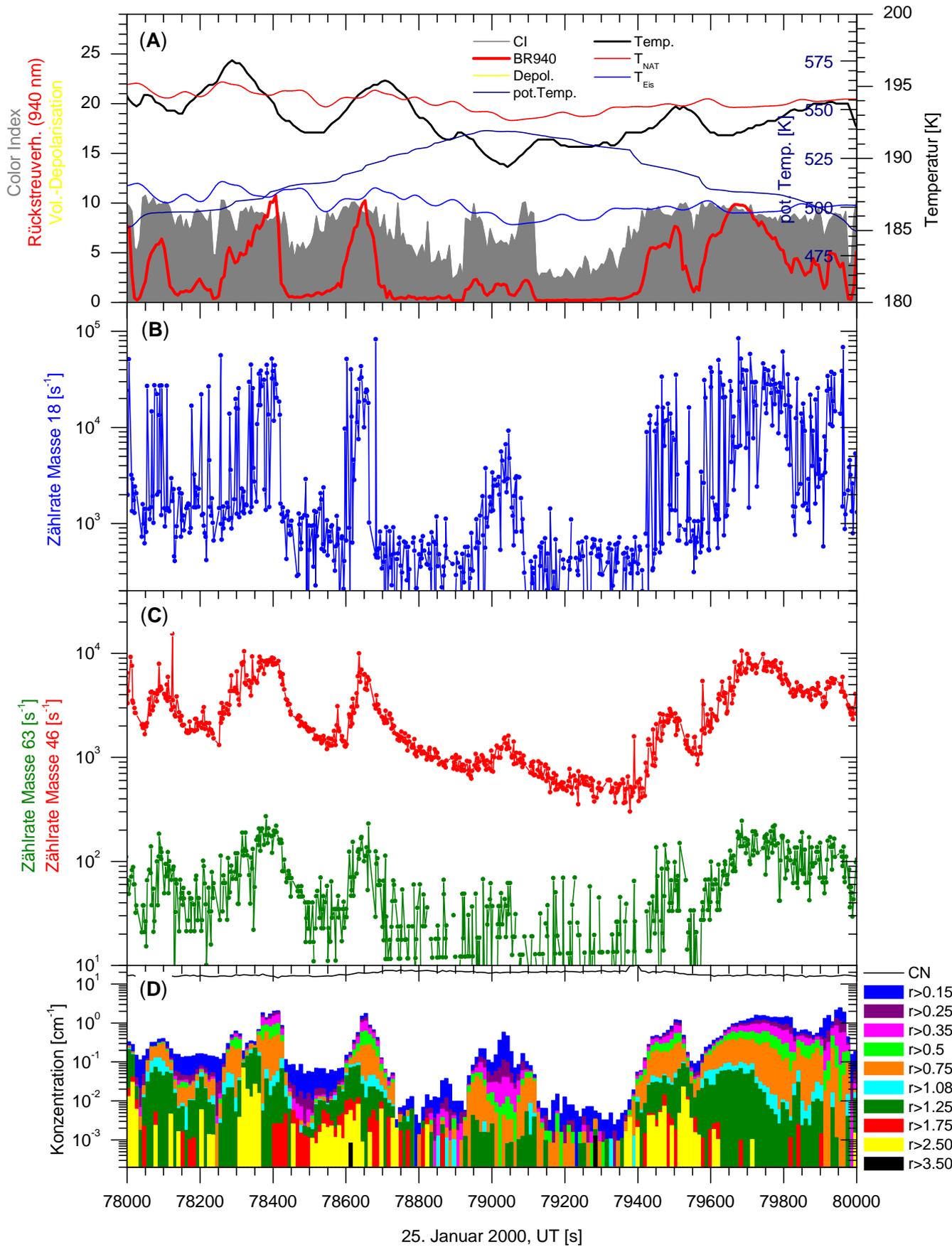
(B) Mit dem Aerosolmassenspektrometer auf Masse 18 gemessene Wasserzählraten. Die hellblaue Line ist das Mittel über 20 Punkte.

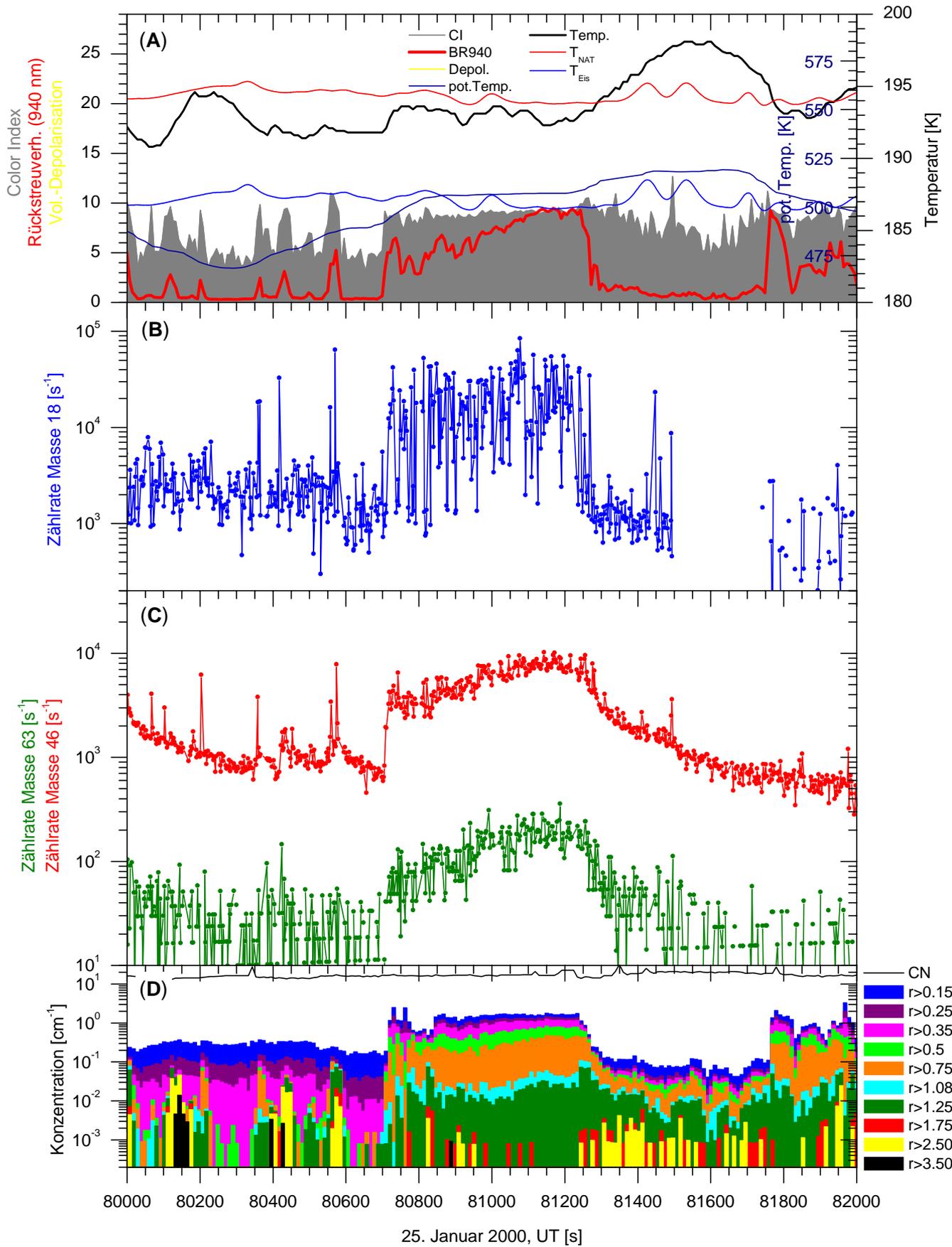
(C) Salpetersäurezählraten auf Masse 63. Die hellgrüne Linie stellt das Mittel über 20 Punkte dar. Salpetersäurezählraten auf Masse 46.

(D) Aerosolkonzentrationen in den Größenklassen $r > 0.01$ (CN), 0.15, 0.25, 0.35, 0.50, 0.75, 1.08, 1.25, 1.75, 2.50 und 3.50 μm .









Anhang E

Abkürzungsverzeichnis

AMS	Aerosolmassenspektrometer
BKS	Backscattersonde
ECMWF	European Center of Medium Range Weather Forecast
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
LABS	Laserbackscattersonde
LIDAR	Light Detecting And Ranging
NAD	Nitric Acid Dihydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
NAT	Nitric Acid Trihydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
NAP	Nitric Acid Pentahydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
OPC	Optical Particle Counter
ppmv	parts per billion by volume Mischungsverhältnis in Volumenteile pro 10^6 Gesamtvolumenteile
ppbv	parts per million by volume Mischungsverhältnis in Volumenteile pro 10^9 Gesamtvolumenteile
pptv	parts per trillion by volume Mischungsverhältnis in Volumenteile pro 10^{12} Gesamtvolumenteile
PSC	Polar Stratospheric Cloud
SAT	Sulfuric Acid Tetrahydrate ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
SSA	Stratospheric Sulfuric Aerosol
STS	Supercooled Ternary Solution

Literaturverzeichnis

- Adriani, A., Cairo, F., Viterbini, M., Mandolini, S., Pulvirenti, L., and Donfrancesco, G. D. (1999). Multiwavelength aerosol scatterometer for airborne experiments to study the optical properties of stratospheric aerosol. *J. Atmos. and Oceanic Tech.*, 16:1329.
- Adriani, A., Deshler, T., Donfrancesco, G. D., and Gobbi, P. (1995). Polar stratospheric clouds and volcanic aerosol during spring 1992 over McMurdo station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 100:25788–25797.
- Anthony, S. E., Onasch, T. B., Tisdale, R. T., Disselkamp, R. S., and Tolbert, M. A. (1997). Laboratory studies of ternary $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ particles: Implications for polar stratospheric cloud formation. *Journal of Geophysical Research*, 102(D9):10777–10784.
- Anthony, S. E., Tisdale, R. T., Disselkamp, R. S., Tolbert, M. A., and Wilson, J. C. (1995). FTIR studies of low temperature sulfuric acid aerosols. *Geophysical Research Letters*, 22(9):1105–1108.
- Arnold, F. (1992). Stratospheric aerosol increases and ozone destruction: Implications from mass spectrometer measurements. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 96:339–350.
- Arnold, F., Schlager, H., Hoffmann, J., Mentzinger, P., and Spreng, S. (1989). Evidence for stratospheric nitric acid condensation from balloon and rocket measurements in the Arctic. *Nature*, 342:493–497.
- Atkins, P. W. (1990). *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim.
- Backmeister, J. T., Eckermann, S. D., Tsias, A., Carslaw, K. S., and Peter, T. (1999). Mesoscale temperature fluctuations induced by a spectrum of gravity waves: A comparison of parametrisations and their impact on stratospheric microphysics. *Journal of Atmospheric Science*, 56:1913–1924.

- Bacmeister, J. T., Newman, P. A., Gary, B. L., and Chan, K. R. (1994). An algorithm for forecasting mountain wave-related turbulence in the stratosphere. *Weath. Forecast.*, 9:241–253.
- Bertram, A. K., Patterson, D. D., and Sloan, J. J. (1996). Mechanisms and temperatures for the freezing of sulfuric acid aerosols measured by FTIR extinction spectroscopy. *Journal of Phy. Chem.*, 100:2376–2383.
- Bertram, A. K. and Sloan, J. J. (1998a). The nucleation rate constants and freezing mechanism of nitric acid trihydrate aerosol under stratospheric conditions. *Journal of Geophysical Research*, 103(D3):13261–13265.
- Bertram, A. K. and Sloan, J. J. (1998b). Temperature-dependent nucleation rate constants and freezing behavior of submicron nitric acid dihydrate aerosol particles under stratospheric conditions. *Journal of Geophysical Research*, 103(D3):3553–3561.
- Bertram, K. A., Dickens, D. B., and Sloan, J. J. (2000). Supercooling of type 1 polar stratospheric clouds: The freezing of submicron nitric acid aerosols having HNO_3 mol fractions less than 0.5. *Journal of Geophysical Research*, 105(D7):9283–9290.
- Beyer, K. D., Seago, S. W., Chang, H. Y., and Molina, M. J. (1994). Composition and freezing of aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ solutions under polar stratospheric conditions. *Geophysical Research Letters*, 21(10):871–874.
- Biele, J., Tsias, A., Luo, B. P., Carslaw, K. S., Neuber, R., Beyerle, G., and Peter, T. (2001). Non-equilibrium coexistence of solid and liquid particles in Arctic stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research*, 106(D19):22991–23007.
- Biermann, U. M., Crowley, J. N., Huthwelker, T., Moortgat, G. K., Crutzen, P. J., and Peter, T. (1998). FTIR studies of lifetime prolongation of stratospheric ice particles due to NAT coating. *Geophysical Research Letters*, 25(21):3939–3942.
- Bollinger, M. J., Sievers, R. E., Fahey, D. W., and Fehsenfeld, F. C. (1983). Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid, and *n*-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide. *Analytic Chemistry*, 55(12):1980–1986.

- Borrmann, S., Solomon, S., Dye, J. E., Baumgardner, D., Kelly, K. K., and Chan, K. R. (1997). Heterogeneous reactions on stratospheric background aerosols, volcanic sulfuric acid droplets, and type I polar stratospheric clouds: Effects of temperature fluctuations and differences in particle phase. *Journal of Geophysical Research*, 102:3639–3648.
- Brasseur, G., Tie, X., and Rasch, P. J. (1997). A three dimensional simulation of the Arctic ozone hole. *Journal of Geophysical Research*, 102:8909–8930.
- Browell, E. V., Butler, C. F., Ismail, S., Robinette, P. A., Carter, A. F., Higdon, N. S., Toon, O. B., Schoeberl, M. R., and Tuck, A. F. (1990). Airborne lidar observations in the wintertime Arctic stratosphere: Polar stratospheric clouds. *Geophysical Research Letters*, 17:385–388.
- Budz, P. (2002). *Bildung und Untersuchung atmosphärisch relevanter fester Phasen in der AIDA-Aerosolkammer*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Carleton, L. K., Sonnenfroh, D. M., Rawlins, W. T., Wyslouzil, B. E., and Arnold, S. (1997). Freezing behavior of single sulfuric acid aerosols suspended in a quadrupole trap. *Journal of Geophysical Research*, 102:6025–6033.
- Carslaw, K. S., Luo, B. P., Clegg, S. L., Peter, T., Brimblecombe, P., and Crutzen, P. J. (1994). Stratospheric aerosol growth and HNO_3 gas phase depletion from coupled HNO_3 and water uptake by liquid particles. *Geophysical Research Letters*, 21(23):2479–2482.
- Carslaw, K. S., Luo, B. P., and Peter, T. (1995). An analytic expression for the composition of aqueous HNO_3 - H_2SO_4 stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO_3 . *Geophysical Research Letters*, 22(14):1877–1880.
- Carslaw, K. S., Peter, T., Bacmeister, J. T., and Eckermann, S. D. (1999). Widespread solid particle formation by mountain waves in the Arctic stratosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104:1827–1836.
- Carslaw, K. S., Peter, T., and Clegg, S. L. (1997). Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols. *Reviews of Geophysics*, 35:125–154.

- Carslaw, K. S., Wirth, M., Tsias, A., Luo, B. P., Dörnbrack, A., Leutbecher, M., Volkert, H., Renger, W., Bacmeister, J. T., and Peter, T. (1998a). Particle microphysics and chemistry in remotely observed mountain polar stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research*, 103(D5):5785–5796.
- Carslaw, K. S., Wirth, M., Tsias, A., Luo, B. P., Dörnbrack, A., Leutbecher, M., Volkert, H., Renger, W., Bacmeister, J. T., Feimer, E., and Peter, T. (1998b). Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves. *Letters to Nature*, 391(12):675–678.
- Chang, H.-Y. A., Koop, T., Molina, L. T., and Molina, M. J. (1999). Phase transitions in emulsified $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solutions. *J. Phys. Chem. A*, 103:2673–2679.
- Chapman, S. (1930). A theory of upper-atmospheric ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3(26):103–125.
- Clapp, M. L., Niedziela, R. F., Richwine, L. J., Dransfield, T., and Miller, R. E. (1997). Infrared spectroscopy of sulfuric acid/water aerosols: Freezing characteristics. *Journal of Geophysical Research*, 102(D7):8899–8907.
- Crutzen, P. J. and Arnold, F. (1986). Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime ozone hole. *Nature*, 324:651–655.
- Danilin, M. Y., Sze, N.-D., Ko, M. K. W., and Rodriguez, J. M. (1998). Stratospheric cooling and Arctic ozone recovery. *Geophysical Research Letters*, 25(12):2141–2144.
- DelNegro, L. A., Fahey, D. W., Donnelly, S. G., Gao, R. S., Keim, E. R., Wamsley, R. C., Woodbridge, E. L., Dye, J. E., Baumgardner, D., Gandrud, B. W., Wilson, J. C., Jonsson, H. H., Lowenstein, M., Podolske, J. R., Webster, C. R., May, R. D., Worsnop, D. R., Tabazadeh, A., Tolbert, M. A., Kelly, K. K., and Chan, K. R. (1997). Evaluating the role of NAT, NAD and liquid $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ solutions in Antarctic polar stratospheric cloud aerosol: Observations and implications. *Journal of Geophysical Research*, 102:13255–13282.
- Deshler, T., Johnson, B. J., and Rozier, W. R. (1993). Balloonborne measurements of Pinatubo aerosol during 1991 and 1992 at 41°N : Vertical profiles, size distribution, and volatility. *Geophysical Research Letters*, 20:1435–1438.

- Deshler, T. (1994). In situ measurements of Pinatubo aerosol over Kiruna on four days between 18 January and 13 February 1992. *Geophysical Research Letters*, 21(13):1323–1326.
- Deshler, T., Hoffmann, D. J., Johnson, B. J., and Rozier, W. R. (1992). Balloonborne measurements of the Pinatubo aerosol size distribution and volatility at Laramie, Wyoming during the summer of 1991. *Geophysical Research Letters*, 19:199–202.
- Deshler, T., Nardi, B., Adriani, A., Cairo, F., Hansen, G., Fierli, F., Hauchecorne, A., and Pulvirenti, L. (2000). Determining the index of refraction of polar stratospheric clouds above Andoya (69°N) by combining size-resolved concentration and optical scattering measurements. *Journal of Geophysical Research*, 105(D3):3943–3953.
- Deshler, T. and Oltmans, S. J. (1998). Vertical profiles of volcanic aerosol and polar stratospheric clouds above Kiruna, Sweden: Winters 1993 and 1995. *J. Atmos. Chem.*, 30:11–23.
- Disselkamp, R. S., Anthony, S. E., Prenni, A. J., Onasch, T. B., and Tolbert, M. A. (1996). Crystallization kinetics of nitric acid dihydrate aerosols. *J. Phys. Chem.*, 100:9127–9137.
- Dörnbrack, A., Birner, T., Fix, A., Flentje, H., Meister, A., Schmid, H., Browell, E. V., and Mahoney, M. J. (2002). Evidence for inertia-gravity waves forming polar stratospheric clouds over Scandinavia. *Journal of Geophysical Research*, 107:8287.
- Dörnbrack, A., Leutbecher, M., Reichardt, J., Behrendt, A., Müller, K.-P., and Baumgarten, G. (2001). Relevance of mountain wave cooling for the formation of polar stratospheric clouds over Scandinavia: Mesoscale dynamics and observations for January 1997. *Journal of Geophysical Research*, 106(D2):1569–1581.
- Drdla, K. (1996). *Applications of a model of polar stratospheric clouds and heterogeneous chemistry*. PhD thesis, Univ. Calif., Los Angeles.
- Drdla, K., Tabazadeh, A., Truco, R. P., Jacobson, M. Z., Dye, J. E., Twohy, C., and Baumgardner, D. (1994). Analysis of the physical state of one Arctic polar stratospheric cloud based on observations. *Geophysical Research Letters*, 21(23):2475–2478.

- Drdla, K., Turco, R. P., and Elliott, S. (1993). Heterogeneous chemistry on Antarctic polar stratospheric clouds: A microphysical estimate of the extent of chemical processing. *Journal of Geophysical Research*, 98(D5):8965–8982.
- Dye, J. E., Baumgardner, D., Gandrud, B. W., Kawa, S. R., Kelly, K. K., Lowenstein, M., Ferry, G. V., Chan, K. R., and Gary, B. L. (1992). Particle size distributions in polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation. *Journal of Geophysical Research*, 97(D8):8015–8034.
- European Commission (2001). European research in the stratosphere 1996–2000. Advances in our understanding of the ozone layer during THESEO.
- Fahey, D. W., Gao, R. S., Carslaw, K. S., Kettleborough, J., Popp, P. J., Northway, M. J., Holecek, J. C., Ciciora, S. C., McLaughlin, R. J., Thommpson, T., Winkler, R. H., Baumgardner, D. G., Gandrud, B., Wennberg, P., Dhaniyala, S., McKinney, K., Peter, T., Salawitch, R. J., Bui, T. P., Elkins, J. W., Webster, C. R., Atlas, E. L., Jost, H., Wilson, J. C., Herman, R. L., Kleinböhl, A., and von König, M. (2001). Detection of large HNO₃-containing particles in the winter Arctic stratosphere. *Science*, 291:1026–1031.
- Fahey, D. W., Kelly, K. K., Ferry, G. V., Poole, L. R., Wilson, J. C., Murphy, D. M., Lowenstein, M., and Chan, K. R. (1989). In situ measurements of total nitrogen, total water, and aerosol in a polar stratospheric cloud in the Antarctic. *Journal of Geophysical Research*, 94:11299–11315.
- Fahey, D. W., Kelly, K. K., Kawa, S. R., Tuck, A. F., Lowenstein, M., Chan, K. R., and Heidt, L. E. (1990). Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratosphere. *Nature*, 344:321–324.
- Farman, J. C., Gardiner, B. G., and Shanklin, J. D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315:207–210.
- Fueglistaler, S., Luo, B. L., Voigt, C., Carslaw, K. S., and Peter, T. (2002). NAT-rock formation by mother clouds: a microphysical model study. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2:20–42.
- Gandrud, B. W., Dye, J. E., Baumgartner, D., Ferry, G. V., Lowenstein, M., Chan, K. R., Sanford, L. O., Gary, B., and Kelly, K. (1990). The January 30, 1989 polar

- stratospheric cloud event: Evidence for a mechanism of dehydration. *Geophysical Research Letters*, 17:457–460.
- Goodman, J., Toon, O. B., Pueschel, R. F., Snetsinger, K., and Verma, S. (1989). Antarctic stratospheric ice crystals. *Journal of Geophysical Research*, 94:16449–16457.
- Hamill, P. and Toon, O. B. (1991). Polar stratospheric clouds and the ozone hole. *Physics Today*, pages 34–42.
- Hanson, D. and Mauersberger, K. (1988a). Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 15(8):855–858.
- Hanson, D. and Mauersberger, K. (1988b). Vapor pressures of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ solutions at low temperatures. *Journal of Geophysical Research*, 92:6167–6170.
- Hanson, D. R. (1992). The uptake of HNO_3 onto ice, NAT, and frozen sulfuric acid. *Geophysical Research Letters*, 19:2063–2066.
- Hanson, D. R. and Ravishankara, A. R. (1993). Reaction of ClONO_2 with HCl on NAT, NAD, and frozen sulfuric acid and hydrolysis of N_2O_5 and ClONO_2 on frozen sulfuric acid. *Journal of Geophysical Research*, 98:22931–22936.
- Hofmann, D. J. and Deshler, T. (1991). Stratospheric cloud observations during formation of the Antarctic ozone hole in 1989. *Journal of Geophysical Research*, 96:2897–2912.
- Iraci, L. T., Fortin, T. J., and Tolbert, M. A. (1998). Dissolution of sulfuric acid tetrahydrate at low temperatures and subsequent growth of nitric acid trihydrate. *Journal of Geophysical Research*, 103(D7):8491–8498.
- Iraci, L. T., Middlebrook, A. M., and Tolbert, M. A. (1995). Laboratory studies of the formation of polar stratospheric clouds: Nitric acid condensation on thin sulfuric acid films. *Journal of Geophysical Research*, 100(D10):20969–20977.
- Ji, K., Petit, J. C., Negrier, P., and Haget, Y. (1996). The use of x-ray diffraction in support of calorimetry for the characterization of some nitric acid hydrates possibly involved in the polar stratospheric clouds formation. *Geophysical Research Letters*, 23(9):981–984.

- Junge, C. E., Chagnon, C. W., and Manson, J. E. (1961). Stratospheric aerosols. *J. Meteorol.*, 18:81–108.
- Knopf, D. A., Koop, T., Luo, B. P., Weers, U. G., and Peter, T. (2002). Homogeneous nucleation of NAD and NAT in liquid stratospheric aerosols: Insufficient to explain denitrification. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2:207–214.
- Kohlmann, A. (2000). *Kalibration von Massenspektrometern zur Aerosol-Analyse durch dynamische Expansion von Wasserdampf, HNO₃ und HCl*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Koop, T., Biermann, U. M., Raber, W., Luo, B., Crutzen, P. J., and Peter, T. (1995). Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice first point. *Geophysical Research Letters*, 22(8):917–290.
- Koop, T. and Carslaw, K. S. (1996). Melting of H₂SO₄·4H₂O particles upon cooling: Implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 272:1638–1641.
- Koop, T., Carslaw, K. S., and Peter, T. (1997a). Thermodynamic stability and phase transitions of PSC particles. *Geophysical Research Letters*, 24(17):2199–2202.
- Koop, T., Carslaw, K. S., and Peter, T. (1998). The 1997 Arctic ozone depletion quantified from three-dimensional model simulation. *Geophysical Research Letters*, 25(13):2425–2428.
- Koop, T., Luo, B., Biermann, U. M., Crutzen, P. J., and Peter, T. (1997b). Freezing of HNO₃/H₂SO₄/H₂O solutions at stratospheric temperatures: Nucleation statistics and experiments. *J. Phys. Chem. A*, 101(6):1117–1133.
- Koop, T., Luo, B., Tsias, A., and Peter, T. (2000). Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406:611–614.
- Labitzke, K. G. (1999). *Die Stratosphäre. Phänomene, Geschichte, Relevanz*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Larsen, N., Mikkelsen, I. S., Knudsen, B. M., Schreiner, J., Voigt, C., Mauersberger, K., Rosen, J. M., and Kjome, N. T. (2000). Comparison of chemical and optical in situ measurements of polar stratospheric cloud particles. *J. Geophys. Res.*, 105:1491–1502.
- Larsen, N. (2003). Persönliche Mitteilung.

- Larsen, N., Knudsen, B. M., Jorgensen, T. S., di Sierra, A., Fua, D., di Girolamo, P., Fiocco, G., Cacciani, M., Rosen, J. M., and Kjome, N. T. (1994). Backscatter measurements of stratospheric aerosol at Thule during January–February 1992. *Geophysical Research Letters*, 21(13):1303–1306.
- Larsen, N., Knudsen, B. M., Rosen, J. M., Kjome, N. T., and Kyrö, E. (1996). Balloonborne backscatter observations of type 1 PSC formation: Inference about physical state from trajectory analysis. *Geophysical Research Letters*, 23(10):1091–1094.
- Larsen, N., Knudsen, B. M., Rosen, J. M., Kjome, N. T., Neuber, R., and Kyrö, E. (1997). Temperature histories in liquid and solid polar stratospheric cloud formation. *J. Geophys. Res.*, 102(D19):23505–23517.
- Larsen, N., Svendsen, S. H., Knudsen, B. M., Voigt, C., Kohlmann, A., Schreiner, J., Mauersberger, K., Deshler, T., Krger, C., Rosen, J. M., Kjome, N. T., Adriani, A., Cairo, F., Donfrancesco, G. D., Ovarlez, J., Ovarlez, H., Drnbrack, A., and Birner, T. (2002). Microphysical mesoscale simulation of polar stratospheric cloud formation over Northern Scandinavia on 25 January 2000 constrained by in situ measurements of chemical and optical cloud properties. *J. Geophys. Res.*, 107(D20):8301.
- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., and McMurray, P. H. (1995a). Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Sci. Technol.*, 22:293–313.
- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., and McMurray, P. H. (1995b). Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Sci. Technol.*, 22:314–324.
- Luo, B., Peter, T., and Crutzen, P. J. (1994). Freezing of stratospheric aerosol droplets. *Geophysical Research Letters*, 21(13):1447–1450.
- Luo, B. P., Voigt, C., Fueglistaler, S., and Peter, T. (2002). Extreme NAT supersaturations in mountain waves PSCs – a clue to NAT formation. EGS spring meeting 2002, Nizza.

- MacKenzie, A. R., Kulmala, M., Laaksonen, A., and Vesala, T. (1995). On the theories of type 1 polar stratospheric cloud formation. *Journal of Geophysical Research*, 100:11275–11288.
- Marti, J. and Mauersberger, K. (1993). A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K. *Geophysical Research Letters*, 20:363–366.
- Marti, J. and Mauersberger, K. (1994). Evidence of nitric acid pentahydrate formed under stratospheric conditions. *J. Phys. Chem.*, 98:6897–6899.
- McCormick, M. P., Steele, H. M., Hamill, P., Chu, W. P., and Swisler, T. J. (1982). Polar stratospheric clouds sightings by SAM II. *J. Atmos. Sci.*, 39:1387–1397.
- Meilinger, S. K., Koop, T., Luo, B. P., Huthwelker, T., Carslaw, K. S., Krieger, U., Crutzen, P. J., and Peter, T. (1995). Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing. *Geophysical Research Letters*, 22:3031–3034.
- Middlebrook, A. M., Iraci, L. T., McNeill, L. S., Koehler, B. G., Wilson, M. A., Saastad, O. W., and Tolbert, M. A. (1993). Fourier transform-infrared studies of thin H₂SO₄/H₂O films: Formation, water uptake, and solid-liquid phase changes. *Journal of Geophysical Research*, 98:20473–20481.
- Middlebrook, A. M., Koehler, B. G., McNeill, L. S., and Tolbert, M. A. (1992). Formation of model polar stratospheric cloud films. *Geophysical Research Letters*, 19:2417–2420.
- Middlebrook, A. M., Tolbert, M. A., and Drdly, K. (1996). Evaporation studies of model polar stratospheric cloud films. *Geophysical Research Letters*, 23(16):2145–2148.
- Möhler, O., Nink, A., Saathoff, H., Schaefers, S., Schnaiter, M., Schöck, W., and Schurath, U. (2001). The Karlsruhe aerosol chamber facility AIDA: Technical description and first results of homogeneous and heterogeneous ice nucleation experiments. In Kirby, J., editor, *Workshop on Ion-Aerosols-Cloud-Interaction (IACI)*, Geneva. CERN.
- Möhler, O., Stetzer, O., Schaefers, S., Linke, C., M.Schnaiter, Tiede, R., Saathoff, H., Krämer, M., Mangold, A., Budz, P., Zink, P., Schreiner, J., Mauersberger,

- K., Haag, W., Kärcher, B., and Schurath, U. (2002). Experimental investigation of homogeneous freezing of sulfuric acid particles in the aerosol chamber AIDA. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2:14291465.
- Molina, M. J. and Rowland, F. S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249:810–812.
- Molina, M. J., Tso, T.-L., Molina, L. T., and Wang, F. C.-Y. (1987). Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride and ice: Release of active chlorine. *Science*, 238:1253–1257.
- Molina, M. J., Zhang, R., Wooldridge, P. J., McMahon, J. R., Kim, J. E., Chang, H. Y., and Beyer, K. D. (1993). Physical chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ system: Implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 261:1418–1423.
- Müller, R. and Peter, T. (1992). The numerical modelling of the sedimentation of polar stratospheric cloud particles. *Ber. Buns. Phys. Chem.*, 96:353–361.
- Murphy, D. M., Thomson, D. S., and Mahoney, M. J. (1998). In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers. *Science*, 282:1664–1669.
- Nash, E. R., Newman, P. A., Rosenfield, J. E., and Schoeberl, M. E. (1996). An objective determination of the polar vortex using Ertel's potential vorticity. *Journal of Geophysical Research*, 101:9471–9478.
- Nier, A. O. and Schlutter, D. J. (1985). High performance double focussing mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 56(2):214–219.
- Ovarlez, J. and Ovarlez, H. (1994). Stratospheric water vapor content during EA-SOE. *Geophys. Res. Lett.*, 21(13):1235–1238.
- Peter, T. (1997). Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48:785–822.
- Peter, T., Fricke, K. H., Luo, B. P., Schmidt, U., and Stein, B. (1999). Mikrophysik stratosphärischer Aerosolteilchen. In *10 Jahre Deutsche Ozonforschung 1989-1999*. Bundesministerium für Bildung und Forschung. Verlag für Marketing und Kommunikation GmbH, Worms. ISBN 3-9806997-0-6.

- Peter, T., Luo, B. P., and Crutzen, P. L. (1992). Homogeneous freezing of sulfuric acid droplets: II. Implications for PSCs and heterogeneous chemistry. In Fukuta, N. and Wagner, P. E., editors, *Nucleation and atmospheric aerosols*, pages 229–232. A. Deepak, Hampton, VA.
- Peter, T., Müller, R., Crutzen, P. J., and Deshler, T. (1994). The lifetime of leewave-induced ice particles in the Arctic stratosphere: II. Stabilization due to NAT-coating. *Geophysical Research Letters*, 22(13):1331–1334.
- Poole, L. R. and McCormick, M. P. (1988a). Airborne lidar observations of Arctic polar stratospheric clouds: Indications of two distinct growth stages. *Geophysical Research Letters*, 15:21–23.
- Poole, L. R. and McCormick, M. P. (1988b). Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole. *Journal of Geophysical Research*, 93:8423–8430.
- Poole, L. R., Solomon, S., Gandrud, B. W., Powell, K. A., Dye, J. E., Jones, R. L., and McKenna, D. S. (1990). The polar stratospheric cloud event of January 24, 1989, Part 1: Microphysics. *Geophysical Research Letters*, 17:537–540.
- Prenni, A. J., Onasch, T. B., Tisdale, R. T., Siefert, R. L., and Tolbert, M. A. (1998). Composition-dependent freezing nucleation rates for $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ aerosols resembling gravity-wave-perturbed stratospheric particles. *Journal of Geophysical Research*, 103(D21):28439–28450.
- Prenni, A. J., Wise, M. E., Brooks, S. D., and Tolbert, M. A. (2001). Ice nucleation in sulfuric acid and ammonium sulfate particles. *J. Geophys. Res.*, 106(D3):3037–3044.
- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D. (1978). *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel Dordrecht, Holland.
- Pueschel, R. F., Snetsinger, K., Goodman, J. K., Toon, O. B., Ferry, G. V., Oberbeck, V. R., Livingston, J. M., Verma, S., Fong, W., Starr, W. L., and Chan, K. R. (1989). Condensed nitrate, sulfate, and chloride in Antarctic stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research*, 94:11271–11284.
- Ravishankara, A. R. and Hanson, D. R. (1996). Differences in the reactivity of type I polar stratospheric clouds depending on their phase. *Journal of Geophysical Research*, 101(D2):3885–3890.

- Rosen, J. M. and Kjöme, N. T. (1991). Backscatter sonde: a new instrument for atmospheric aerosol research. *Appl. Optics*, 30:1552–1561.
- Rosen, J. M., Kjöme, N. T., McKenzie, R., and Liley, J. (1994). Decay of Mt. Pinatubo aerosol at midlatitudes in the Northern and Southern hemispheres. *Journal of Geophysical Research*, 99:25933–25939.
- Rosen, J. M., Kjöme, N. T., and Oltmanns, S. J. (1993). Simultaneous ozone and polar stratospheric cloud observations at South pole station during winter and spring 1991. *Journal of Geophysical Research*, 98:12741–12751.
- Rosen, J. M., Oltmanns, S. J., and Evans, W. F. (1989). Balloonborne observations of PSCs, frost point, ozone, and nitric acid in the North polar vortex. *Geophysical Research Letters*, 16:791–794.
- Salcedo, D., Molina, L. T., and Molina, M. J. (2001). Homogeneous freezing of concentrated aqueous nitric acid solutions at polar stratospheric temperatures. *J. Phys. Chem. A*, 105:1433–1439.
- Santee, M. L., Manney, G. L., Livesey, N. J., and Waters, J. W. (2000). UARS microwave limb sounder observations of denitrification and ozone loss in the Arctic late winter. *Geophysical Research Letters*, 27:3213–3216.
- Schild, U. (1998). *Eigenschaften aerodynamischer Linsen zur Fokussierung von Aerosolteilchen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Schreiner, J., Voigt, C., Kohlmann, A., Arnold, F., Mauersberger, K., and Larsen, N. (1999). Chemical analysis of polar stratospheric cloud particles. *Science*, 283:968–970.
- Schreiner, J., Voigt, C., and Mauersberger, K. (1998). Aerodynamic lens system for producing particle beams at stratospheric pressures. *Aerosol Science and Technology*, 29:50–56.
- Schreiner, J., Voigt, C., Weisser, C., Kohlman, A., Mauersberger, K., Deshler, T., Kröger, C., Rosen, J., Kjöme, N., Larsen, N., Adriani, A., Cairo, F., di Donfrancesco, G., Ovarlez, J., Ovarlez, H., and Dörnbrack, A. (2002a). Chemical, microphysical, and optical properties of polar stratospheric clouds. *J. Geophys. Res.*, 107:8313.

- Schreiner, J., Voigt, C., Zink, P., Kohlmann, A., Knopf, D., Weisser, C., Budz, P., and Mauersberger, K. (2002b). A mass spectrometer system for analysis of polar stratospheric aerosols. *Rev. Sci. Instrum.*, 73(2):446–452.
- Scott, R. F. (1996). *Scott's last Expedition: The Journals*. Carroll and Graf, New York.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Shibata, T., Iwasaka, Y., Fujiwara, M., Hayashi, M., Nagatani, M., Shiraishi, K., Adachi, H., Saki, T., Surumu, K., and Nakura, Y. (1997). Polar stratospheric clouds observed by lidar over Spitzbergen in the winter 1994/1995: Liquid particles in a vertical sandwich structure. *Journal of Geophysical Research*, 102(D9):10829–10840.
- Shindell, D. T., Rind, D., and Lonergan, P. (1998). Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations. *Nature*, 392:589–592.
- Solomon, S. (1999). Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Reviews of Geophysics*, 37(3):275–316.
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S., and Wuebbles, D. J. (1986). On the depletion of antarctic ozone. *Letters to Nature*, 321:755–758.
- Stanford, J. L. and Davis, J. S. (1974). A century of stratospheric cloud reports: 1879–1974. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 55:213–219.
- Stein, B., Wedekind, C., Wille, H., Immler, F., Müller, M., Wöste, L., del Guasta, M., Morandi, M., Stefanutti, L., Antonelli, A., Agostini, P., Rizi, V., Readelli, G., Mitev, V., Matthey, R., Kivi, R., and Kyrö, E. (1999). Optical classification, existence temperatures, and coexistence of different polar stratospheric cloud types. *Journal of Geophysical Research*, 104:23983–23993.
- Stolarski, R. S. and Cicerone, R. J. (1974). Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone. *Can. J. Chem.*, 52:1610–1615.
- Tabazadeh, A., Djikaev, Y. S., Hamill, P., and Reiss, H. (2002). Laboratory evidence for surface nucleation of solid polar stratospheric cloud particles. *J. Phys. Chem.*, 106:10238–10246.

- Tabazadeh, A., Jensen, E. J., and Toon, O. B. (1997a). A model description for cirrus cloud nucleation from homogeneous freezing of sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 102(D20):23845–23850.
- Tabazadeh, A., Jensen, E. J., Toon, O. B., Drdla, K., and Schoebert, M. R. (2001). Role of the stratospheric polar freezing belt in denitrification. *Science*, 291:2591–2594.
- Tabazadeh, A., Santee, M. L., Danilin, M. Y., Pumphery, H. C., Newman, P. A., Hamill, P. J., and Morgenthaler, J. L. (2000). Quantifying denitrification and its effect on ozone recovery. *Science*, 288:1407–1411.
- Tabazadeh, A. and Toon, O. B. (1996). The presence of metastable $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ solid phases in the stratosphere inferred from ER2 data. *Journal of Geophysical Research*, 101(D4):9071–9078.
- Tabazadeh, A., Toon, O. B., Clegg, S. L., and Hamill, P. (1997b). A new parametrization of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aerosol composition: Atmospheric implications. *Geophysical Research Letters*, 24(15):1931–1934.
- Tabazadeh, A., Toon, O. B., and Hamill, P. (1995). Freezing behavior of stratospheric sulfate aerosols inferred from trajectory studies. *Geophysical Research Letters*, 22:1725–1728.
- Tabazadeh, A., Toon, O. B., and Jensen, E. J. (1997c). Formation and implications of ice particle nucleation in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 24(16):2007–2010.
- Tabazadeh, A., Turco, R. P., Drdla, K., Jacobson, M. Z., and Toon, O. B. (1994a). A study of type I polar stratospheric cloud formation. *Geophys. Res. Lett.*, 21(15):1619–1622.
- Tabazadeh, A., Turco, R. P., and Jacobson, M. Z. (1994b). A model for studying the composition and chemical effects of stratospheric aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 99(D6):12897–12914.
- Tolbert, M. A. and Middlebrook, A. M. (1990). Fourier transform infrared studies of model polar stratospheric cloud surfaces. Growth and evaporation of ice and nitric acid/ice. *Journal of Geophysical Research*, 95:22423–22431.

- Tolbert, M. A., Rossi, M. J., and Golden, D. M. (1988). Heterogeneous interactions of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and nitric acid with sulfuric acid surfaces at stratospheric temperatures. *Geophysical Research Letters*, 15:847–850.
- Tolbert, M. A., Rossi, M. J., Malhotra, R., and Golden, D. M. (1987). Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures. *Science*, 238:1258–1260.
- Tolbert, M. A. and Toon, O. B. (2001). Solving the PSC mystery. *Science*, 292:61–63.
- Toon, O. B., Browell, E. V., Kinne, S., and Jordan, J. (1990). An analysis of lidar observations of polar stratospheric clouds. *Geophysical Research Letters*, 17(4):393–396.
- Toon, O. B., Hamill, P., Turco, R. P., and Pinto, J. (1986). Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 13:1284–1287.
- Toon, O. B., Tabazadeh, A., Browell, E. V., and Jordan, J. (2000). Analysis of lidar observations of Arctic polar stratospheric clouds during January 1989. *Journal of Geophysical Research*, 105(D16):20589–20615.
- Toon, O. B. and Tolbert, M. A. (1995). Spectroscopic evidence against nitric acid trihydrate in polar stratospheric clouds. *Nature*, 375:218–221.
- Tsias, A., Prenni, A. J., Carslaw, K. S., Onasch, T. P., Luo, B. P., Tolbert, M. A., and Peter, T. (1997). Freezing of polar stratospheric clouds in orographically induced strong warming events. *Geophysical Research Letters*, 24(18):2303–2306.
- Voigt, C. (1997). *Charakterisierung einer aerodynamischen Linse zur Fokussierung von stratosphärischen Aerosolen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Voigt, C. (2000). *Ballongetragene Messungen der chemischen Zusammensetzung polarer Stratosphärenwolken*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Voigt, C., Schreiner, J., Kohlmann, A., Zink, P., Mauersberger, K., Larsen, N., Deshler, T., Rosen, J., Adriani, A., Ovarlez, J., Ovarles, H., David, C., and Dörnbrack, A. (2000a). Nitric acid trihydrate in polar stratospheric cloud particles. *Science*.

- Voigt, C., Tsias, A., Dörnbrack, A., Meilinger, S., Luo, B., Schreiner, J., Larsen, N., Mauersberger, K., and Peter, T. (2000b). Non-equilibrium compositions of liquid polar stratospheric clouds in gravity waves. *Geophysical Research Letters*, 27(23):3873–3876.
- Vömel, H., Hoffmann, D. J., Oltmanns, S. J., and Harris, J. M. (1995). Evidence for midwinter chemical ozone destruction over Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 22(17):2381–2384.
- Vömel, H., Rummukainen, M., Kivi, R., Karhu, J., Turunen, T., Kyrö, E., Rosen, J., Kjome, N., and Oltmanns, S. J. (1997). Dehydration and sedimentation of ice particles in the Arctic stratospheric vortex. *Geophysical Research Letters*, 24(7):795–798.
- Waibel, A. E., Peter, T., Carslaw, K. S., Oelhaf, H., Wetzzel, G., J. Crutzen, P., Pöschl, U., Tsias, A., Rainer, E., and Fischer, H. (1999). Arctic ozone loss due to denitrification. *Science*, 283:2064–2069.
- Wilson, E. (1967). *Diary of the discovery expedition to the Antarctic regions, 1901–1904*. A. Savours, Humanities Press, New York.
- Wirth, M., Tsias, A., Dörnbrack, A., Weiß, V., Carslaw, K. S., Leutbecher, M., Renger, W., Volkert, H., and Peter, T. (1999). Model-guided Lagrangian observation and simulation of mountain polar stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research*, 104:23971–23981.
- World Meteorological Organization (WMO) (1994). Scientific assessment of ozone depletion: 1994, executive summary. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 37, Geneva.
- World Meteorological Organization (WMO) (1999). Scientific assessment of ozone depletion: 1998, executive summary. Global Ozone Research and Monitoring Projekt – Report No. 44, Geneva.
- Worsnop, D. R., Fox, L. E., Zahniser, M. S., and Wofsy, S. C. (1993). Vapor pressure of solid hydrates of nitric acid: Implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 259:71–74.
- Wutz, M., Adam, H., and Walcher, W. (1992). *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden.

- Zhang, R., Leu, M.-T., and Molina, M. J. (1996). Formation of polar stratospheric clouds on preactivated background aerosols. *Geophysical Research Letters*, 23:1669–1672.
- Zhang, R., Wooldridge, P. J., Abbatt, J. P. D., and Molina, M. J. (1993). Physical chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ binary system at low temperatures: Stratospheric implications. *J. Phys. Chem.*, 97:7351–7358.
- Zink, P. (2000). *Zusammensetzung polarer stratosphärischer Wolkenteilchen simuliert in einer Klimakammer*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Zondlo, M. A., Barone, S. A., and Tolbert, M. A. (1998). Condensed-phase products in heterogeneous reactions: N_2O_5 , ClONO_2 and HNO_3 reacting on ice films at 185 K. *J. Phys. Chem. A*, 102:5735–5748.
- Zondlo, M. A., Hudson, P. K., Prenni, A. J., and Tolbert, M. A. (2000). Chemistry and microphysics of polar stratospheric clouds and cirrus clouds. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51:473–499.

Danksagung

Ich möchte diese Arbeit nicht schließen, ohne all diejenigen zu erwähnen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Konrad Mauersberger, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit unter ausgezeichneten Bedingungen durchzuführen, für zahlreiche Diskussionen und sein reges Interesse am Fortschritt der Forschung.

In gleichem Maße danke ich Herrn Dr. Jochen Schreiner, der stets hilfreich mit Rat und Tat zur Seite stand.

Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt, der die Aufgabe übernommen hat, ein Gutachten der vorliegenden Arbeit zu erstellen.

Weiterhin danke ich den Elektronikern und Technikern des Instituts, insbesondere Günter Matt, Jochen „Yokel“ Stefan, Günter Baust, Rainer Runck und Theo Apfel für ihre hervorragende Arbeit bei Vorbereitung und während der Meßkampagnen.

Dankend erwähnen möchte ich auch sämtliche „Mitflieger“ auf der Ballongondel, speziell Terry Deshler (Did you switch on your instruments?), Niels Larsen und Francesco Cairo.

Ein besonderer Dank geht an sämtliche Doktorandenkollegen, die große Hilfsbereitschaft zeigten und für ein angenehmes Arbeitsklima sorgen: Peter Budz, Verena Haury, Oliver Indris, Andreas Kohlmann, Christiane Voigt und Peter Zink, sowie Stefan Wilhelm und die anderen „Arnoldies“.

Herzlich danke ich meinen Eltern, auf ihre Unterstützung konnte ich immer zählen.

Danke Uta.