

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Peter Budz
aus Hermannstadt
Tag der mündl. Prüfung: 18.12.2002

**Bildung und Untersuchung
stratosphärisch relevanter
fester Phasen in der
AIDA Aerosolkammer**

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

Bildung und Untersuchung atmosphärisch relevanter fester Phasen

An einer großen Aerosolkammer können Bildungsprozesse atmosphärisch relevanter fester Phasen von Aerosolen untersucht werden. Genaue Messungen der Teilchenzusammensetzungen, sowie ihrer zeitlicher Änderungen unter gut kontrollierbaren Bedingungen können mit einem Aerosolstrahlmassenspektrometer durchgeführt werden. Dazu werden die Teilchen von dem umgebenden Gas mittels einer aerodynamischen Linse in einem differentiell gepumpten Kammersystem getrennt und anschließend verdampft. Das so entstandene Gas wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen. Adiabatische Kühlprozesse, wie sie in Leewellen in der Atmosphäre beobachtet wurden und für die Bildung von Zirren in der Troposphäre sowie von PSC's in der Stratosphäre mitverantwortlich sind, können durch eine geeignete Pumptechnik in der Aerosolkammer simuliert werden. Dabei führt eine eisbeschichtete Kammerwand zur Übersättigung des Aerosolsystems gegenüber Eis und zur Möglichkeit der homogenen Eiskernung. Experimente zur Untersuchung homogener Nukleation wurden mit flüssigen binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen bzw. mit ternären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen in einem Temperaturbereich zwischen 185 bis 238 K durchgeführt. Der Zeitpunkt des induzierten Phasenübergangs wurde während einer Leewellensimulation genau bestimmt und daraus die Eisübersättigung zu diesem Zeitpunkt abgeleitet. Es wurden für das binäre und das ternäre System Eisübersättigungen von 1,65 bei 189 K bzw. 1,62 bei 184 K ermittelt. Durch diese Messungen konnte die Gültigkeit von Modellrechnungen für die Bestimmung der Eisübersättigung bestätigt werden.

Formation of solid particles under simulated atmospheric conditions

Experiments within a large aerosol chamber lead to a better understanding of the formation processes of solid particles under simulated atmospheric conditions. Investigations of particle composition and associated changes under well controlled conditions accomplished with an aerosol composition mass spectrometer. Particles are separated from ambient gas using an aerodynamic lens and a differentially pumped chamber system. The particles are evaporated and analyzed by a quadrupole mass spectrometer. Adiabatic cooling processes, which are observed in atmospheric lee waves and which are responsible for the formation of cirrus clouds in the upper troposphere and polar stratospheric clouds (PSC's) in the stratosphere, can be simulated within the aerosol chamber by expansion cooling. During this process an ice coated wall produces conditions of super saturation for the aerosols with respect to ice and creates the possibility of homogeneous ice nucleation. Therefore, freezing experiments were performed with liquid binary $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ and ternary $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aerosol systems in a temperature range between 185 to 238 K. The onset of the induced phase transition during a lee wave simulation was measured and the corresponding ice saturation ratio at this moment was found to be 1,65 at 189 K for the binary system and 1,62 at 184 K for the ternary system. With these measurements the validity of model calculations for ice saturation ratios could be confirmed.

Meiner Mutter

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermodynamik und Reaktionskinetik	5
2.1	Einführung	5
2.2	Die Systeme $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ im Phasendiagramm	6
2.3	Zusammensetzung wässriger Lösungströpfchen	8
2.4	Reaktionskinetik	10
2.4.1	Phasenübergänge	11
2.4.2	Homogene und heterogene Nukleation	12
2.5	Zirrus–Wolken	15
2.6	Polare Stratosphärische Wolken	16
2.6.1	Klassifizierung	16
2.6.2	Bildungsmechanismen	17
2.7	Wissenschaftliche Ziele	21
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Das Forschungspotential der Aerosolkammer	23
3.2	Das Aerosolstrahlmassenspektrometer	27
3.3	Die aerodynamische Linse	34
3.3.1	Vermessung des Strahls	36
3.3.2	Strahldurchmesser	37
3.3.3	Strahlstabilität	38
3.3.4	Linearitätsmessung der Linse	39
4	Kalibration und Aufbereitung der Daten	41
4.1	Dissoziation in der Verdampferkugel	41
4.2	Binäres System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	42
4.2.1	Dissoziation von H_2SO_4	42
4.2.2	Methodik und Ergebnisse der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration	43
4.3	Binäres System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	48
4.3.1	Nachweis von HNO_3 mit dem ACMS	48
4.3.2	Methodik der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration	49

5	Eisnukleation im $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$-System	53
5.1	Problemstellung	53
5.2	Methodik und Ablauf der Experimente	55
5.2.1	Experimentvorbereitung	56
5.3	Ergebnisse	56
5.3.1	Experiment bei 202 K	56
5.4	Diskussion	60
5.4.1	Nachweis homogener Eisnukleation im binären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System	60
5.4.2	Die kritische Übersättigung bezüglich Eis	62
5.4.3	Darstellung im Phasendiagramm	66
5.5	Zusammenfassung	67
6	Eisnukleation im $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$-System	69
6.1	Problemstellung	69
6.2	Methodik und Ablauf der Experimente	71
6.3	Ergebnisse	74
6.3.1	Experiment bei 202 K	74
6.3.2	Experiment bei 188 K	78
6.3.3	Modellvergleich der Teilchenzusammensetzung	82
6.4	Diskussion	84
6.4.1	<i>In situ</i> Produktion von HNO_3	84
6.4.2	Nachweis homogener Eisnukleation im ternären System.	86
6.4.3	Die kritische Übersättigung bezüglich Eis	89
6.5	Zusammenfassung	93
7	Bildung von HNO_3-haltigen Hydraten	95
7.1	Problemstellung	95
7.2	Methodik der Experimente	96
7.3	Experimente zur homogenen Nukleation	97
7.3.1	Ergebnisse	98
7.3.2	Diskussion	102
7.4	Experimente zur heterogenen Nukleation	103
7.4.1	Ergebnisse	103
7.4.2	Diskussion	105
7.5	Zusammenfassung	106
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
A	Technische Daten der Linsen	113
A.1	Der Gesamtaufbau der Linse	113
A.2	Das Linsenrohr	114
A.3	Die Abstandshalter	114
A.4	Die Blenden	114
A.4.1	Die Lochblenden	115

A.4.2 Die Hutblende	115
A.5 Die Kampagnenlinsen LPSC5 und LPSC7	116
A.6 Charakterisierung aerodynamischer Linsen	116
B Die Kampagnen PSC5 und PSC7 im Überblick	119
B.1 AIDA Kampagne PSC5/Herbst 2000	119
B.2 AIDA Kampagne PSC7/Herbst 2001	121

Kapitel 1

Einleitung

Durch eine sehr umfangreiche Erforschung der Wolken und ihrer Bildungsmechanismen werden ihre Einflüsse auf das Klima und den Strahlungshaushalt der Erde zunehmend deutlicher. Die Wolken sind es, die massiv in den Strahlungshaushalt der Erde eingreifen, da sie an der Reflektion von fast einem Drittel der einfallenden Sonnenstrahlung stark beteiligt sind.

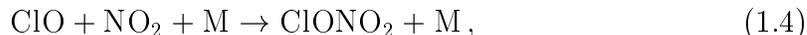
In der Atmosphäre können mehrere Schichten definiert werden, die im Wesentlichen durch die Höhenabhängigkeit der Temperatur vorgegeben werden. Die unterste Schicht, die Troposphäre, reicht in mittleren Breiten bis in eine Höhe von 10 – 12 km und ist durch abnehmende Temperaturen gekennzeichnet. Darüber liegt die Stratosphäre, die sich bis ca. 50 km erstreckt und in der die Temperatur wieder ansteigt. Die Mesosphäre und die darüberliegende Thermosphäre sind weitere Bereiche, die durch einen Temperaturabfall bzw. –anstieg gekennzeichnet sind.

Dem in der Stratosphäre befindlichen Ozon wird eine bedeutende Rolle für den Strahlungshaushalt der Erde und schließlich für die Biosphäre beigemessen. Obwohl es mit Mischungsverhältnissen von einigen ppm nur als Spurengas vorkommt, kann es wie auch O₂ energiereiche Sonnenstrahlung im UV-Bereich absorbieren. Dies führt zu der erwähnten Erwärmung der Stratosphäre mit zunehmender Höhe. Durch die Absorptionseigenschaft von O₃ wird verhindert, dass die einfallende solare UV-Strahlung ungeschwächt zum Boden gelangt. Einen Rückgang der O₃ Menge in der Stratosphäre hat daher für das Klima und das Leben auf der Erde erhebliche Folgen. Die Untersuchung dieses Abbaus durch antropogene Einflüsse gehört daher zu den wichtigsten Bereichen der Atmosphärenforschung.

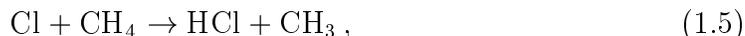
Neben dem globalen Ozonabbau wird ein Rückgang an den Polen beobachtet, der im Frühjahr auftritt und als Folge in der unteren Stratosphäre ein “Ozonloch“ bildet. Von großer Bedeutung war eine Entdeckung von Molina und Rowland [Mol74]. Sie fanden eine katalytische Zerstörung von Ozonmolekülen durch Chlorradikale in größeren Höhen durch folgende Reaktionen:



Das Chlor stammt im Wesentlichen aber nicht nur aus antropogenen FCKW Emissionen. Die in der Stratosphäre photolytisch erzeugten Chlorradikale reagieren weiter zu sogenannten inerten Reservoirverbindungen HCl und ClONO₂ und sind dadurch dem ozonzerstörenden Prozess entzogen:



oder

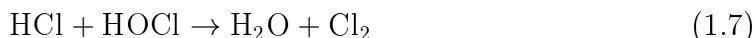


wobei M für einen beliebigen inerten Stoßpartner steht.

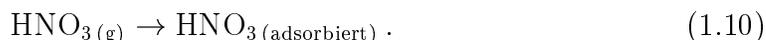
Zur Erklärung des beobachteten Ozonabbaus muss Chlor wieder in seine reaktiven Formen überführt werden, was man als Chloraktivierung bezeichnet.

Farman et al. [Far85] fanden später eine verstärkte Ozonabnahme im antarktischen Frühling in der unteren Stratosphäre. Die dafür notwendige Chloraktivierung kann nur über heterogene Prozesse erfolgen. Als reaktive Oberflächen dienen polare stratosphärische Wolkenteilchen (im Weiteren PSC's für *engl.*: **P**olar **S**tratospheric **C**louds) [Sol86], die sich bei tiefen Temperaturen bilden. Dieser Ozonabbau findet periodisch und in einem sehr weiträumigen Bereich über der Antarktis statt.

Wichtige heterogene Reaktionen sind bei Solomon [Sol99] zusammengefasst. Die Reaktionen



beschreiben die Bildungsmöglichkeiten für Cl₂, welches im polaren Frühling durch die Sonneneinstrahlung photolytisch gespalten wird. Weitere Reaktionen an Oberflächen von PSC's lauten:



Sie zeigen die Prozesse, mit der Stickoxyde in Salpetersäure überführt werden, welche bei ausreichend kalten Temperaturen kondensiert, wie von Crutzen und Arnold [Cru86] vorgeschlagen wurde. Dadurch wird der Gasphase reaktiver Stickstoff entzogen, der sonst gemäß Reaktion (1.4) zu einer Rückführung des katalytischen Zwischenproduktes ClO in die Reservoirverbindung ClONO₂ führen würde. Dieser Prozess wird Denoxifizierung genannt. Alle Reaktionen sind zusammengefasst in Abbildung 1.1 dargestellt. Wird z.B. über Sedimentation der großen Teilchen auch das HNO₃ aus dem System entfernt, so spricht man von Denitrifizierung. Sie führt zu einer Verlängerung der Chloraktivierung, da bei steigenden Temperaturen HNO₃ nicht wieder durch Verdampfen in die Gasphase gelangen kann.

Für eine Bestimmung der Teilchenzusammensetzung der PSC's für bestimmte Temperaturen und Mischungsverhältnisse von Spurengasen wurden sowohl Modellrechnungen (Steele und Hamill [Ste81]) als auch *in situ* Messungen (Schreiner et al.

gungen der oberen Troposphäre kann die Eisbildung heterogen an vorherrschenden Kondensationskeimen (Hintergrundaerosol) oder aber homogen durch Eisübersättigung erfolgen.

Es wird angenommen, dass die Bildung der festen PSC's in der Stratosphäre die Existenz eines Eiskeims voraussetzt. Dieser kann nun ebenfalls durch homogene Nukleation in flüssigen Aerosoltröpfchen gebildet werden. Gleichzeitig können bestehende Eisteilchen im Bereich der unteren Stratosphäre Oberflächen für heterogene Reaktionen (Gl. (1.6)–(1.10)) liefern.

Mittels ballongetragener *in situ* Experimente untersucht eine Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg die Zusammensetzung der PSC's. Als Bestandteil dieser umfangreichen Messungen werden im Labor Prozessstudien durchgeführt, um einzelne Aspekte der Teilchenbildung zu untersuchen. Messungen dazu werden im Rahmen einer Kooperation an der Aerosolkammer AIDA (*engl.*: **A**erosol **I**nteractions and **D**ynamics in the **A**tmosphere) im Forschungszentrum Karlsruhe gemacht. Hier kann in sogenannten Simulationsexperimenten die Zusammensetzung der Teilchen unter definierten Bedingungen bestimmt werden und die Gesamtheit aller gemessenen Daten liefert eine umfassende Charakterisierung der Aerosole. Erst eine ergänzende Zusammenführung der Ergebnisse aus den Feld- und Labormessungen sowie den Modellrechnungen ergibt ein besseres Verständnis der Bildungsprozesse von PSC-Teilchen.

Gegenstand dieser Arbeit ist es, Labormessungen durchzuführen, die die Fragestellung der Bildung von festen Teilchen speziell durch homogene Eisnukleation beantworten.

Kapitel 2

Thermodynamik und Reaktionskinetik

2.1 Einführung

Die Phase (*gr.* $\varphi\alpha\sigma\iota\zeta$ = Erscheinung) eines Systems beschreibt dieses in seinen physikalischen Eigenschaften und kann fest, flüssig oder gasförmig sein. Alle Teilchen eines Systems können identische Eigenschaften haben und eine homogene Phase bilden. Treten bei Systemen Grenzflächen auf, an denen sich die Eigenschaften sprunghaft ändern, spricht man von einem heterogenen System, in welchem die homogenen Bestandteile als Phasen bezeichnet werden.

Ein System kann gleichzeitig mehrere Phasen enthalten und aus mehreren Substanzen bestehen. Eine Substanz stellt eine Komponente dar, kann aber in mehreren Phasen existieren. Daher ist die Anzahl der Komponenten eine Größe, die angibt, wieviel unabhängige Substanzen mindestens erforderlich sind, um die Zusammensetzung eines Systems in allen Phasen beschreiben zu können [Atk90].

J. W. Gibbs fand heraus, dass für ein System im Gleichgewicht die Anzahl von Phasen P , Komponenten C und Freiheitsgrade F im Zusammenhang stehen [Atk90]:

$$F = C - P + 2. \quad (2.1)$$

Für ein binäres $C = 2$ bzw. ein ternäres $C = 3$ System reduziert sich Gleichung 2.1 zu

$$F = 4 - P, \text{ für } C = 2, \quad (2.2)$$

$$F = 5 - P, \text{ für } C = 3. \quad (2.3)$$

Ein binäres System hat zwei Freiheitsgrade, wenn neben der Gasphase eine weitere feste oder flüssige Phase existiert. Temperatur und Druck sind frei wählbar. Ein Freiheitsgrad bleibt übrig, wenn neben der Gasphase eine feste und eine flüssige oder zwei feste Phasen existieren. Hier kann durch Vorgabe der Temperatur das System eindeutig bestimmt werden. Keinen Freiheitsgrad erhält man z.B. bei der Koexistenz von Gasphase und drei festen oder flüssigen Phasen. Das System kann nur bei einem Druck und einer Temperatur existieren.

2.2 Die Systeme $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ im Phasendiagramm

Aufgrund der Erkenntnis, dass die Hauptkomponenten der stratosphärischen Partikel H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O sind, wurden hierzu zahlreiche theoretische Betrachtungen gemacht. Eine Mischung aus diesen Komponenten kann feste und flüssige Phasen vorweisen. Als weitere Phase ist stets die Gasphase mit zu berücksichtigen. Variiert man nun für ein binäres System die Freiheitsgrade, wie z.B. Zusammensetzung und Temperatur, führt dies zu einem Zusammenhang, der in einem Phasendiagramm dargestellt werden kann. Der Druck bleibt in einer solchen Darstellung konstant und das System verliert dadurch einen Freiheitsgrad. Es gilt $F'=3-P$.

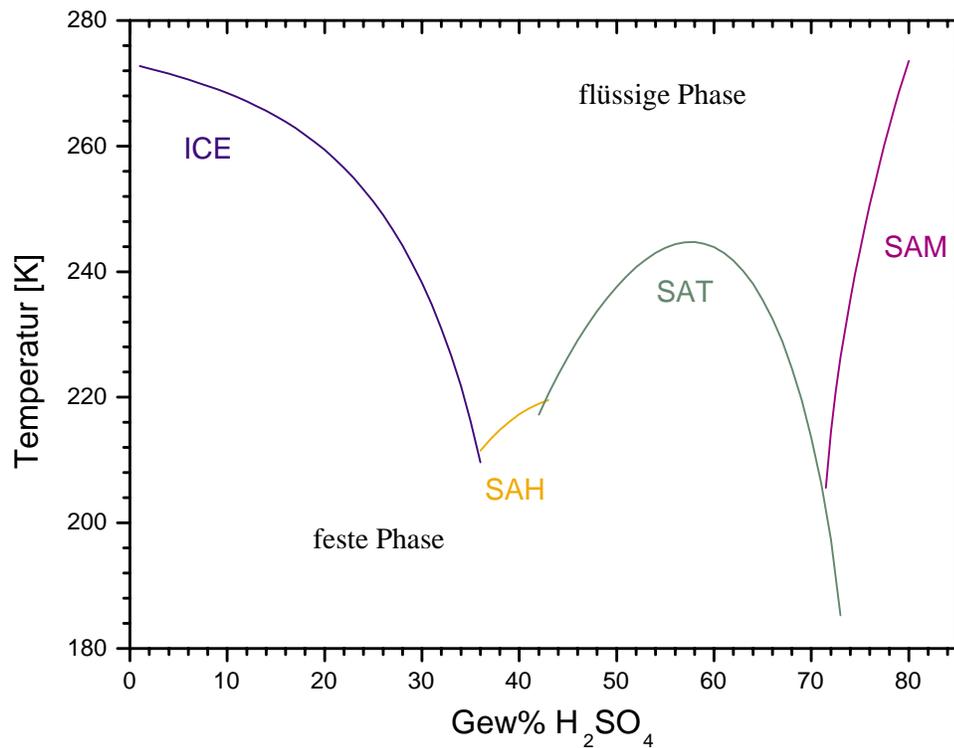


Abbildung 2.1: Phasendiagramm für makroskopische $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen. Die eingezeichneten Koexistenzlinien wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95a] berechnet.

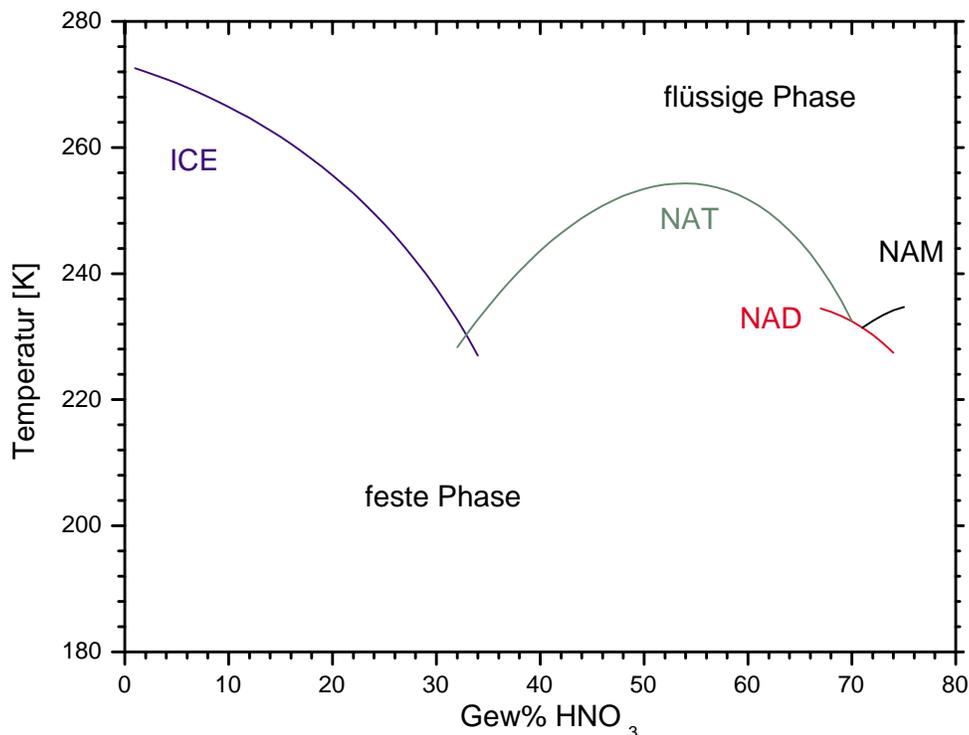


Abbildung 2.2: Phasendiagramm für makroskopische HNO_3/H_2O -Lösungen. Die Phasengrenzlinien wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet.

In einem Phasendiagramm entspricht jede Fläche einer bestimmten Phase. Die Trennlinien zwischen den Flächen stellen Gleichgewichtszustände zwischen zwei Phasen dar. Hier reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf 1. Dadurch ist die Temperatur unter Vorgabe einer bestimmten Zusammensetzung nicht mehr frei wählbar. Die Anzahl der Phasen im Gleichgewicht wächst auf Kosten der Anzahl der Freiheitsgrade und erreicht bei drei Phasen ein Minimum $F = 0$. Hier spricht man vom Tripelpunkt. Die Phasendiagramme der makroskopischen binären Systeme H_2SO_4/H_2O und HNO_3/H_2O sind in Abbildung 2.1 und 2.2 dargestellt und bei [Zin00] ausführlich beschrieben.

Die eingezeichneten Koexistenzlinien wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95a] berechnet. Sie grenzen die Bereiche ein, in denen die angegebene feste Phase stabil ist. Oberhalb dieser Gleichgewichtslinien befindet sich das System bei höheren Temperaturen im flüssigen Zustand. Sowohl für die feste als auch für die flüssige Phase ist gleichzeitig auch eine Gasphase zu berücksichtigen. Für das System der makroskopischen H_2SO_4/H_2O -Lösungen sind in Abbildung 2.1 die Bereiche der festen Phasen zu erkennen. Diese sind Eis (ICE) und die Hydra-

te Schwefelsäure– Monohydrat (SAM), –Tetrahydrat (SAT) und –Hemi–Hexahydrat (SAH). Für die von Imre et al. [Imr97] geforderte Existenz des Oktahydrates wurde bei experimentellen Untersuchungen an $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ –Schwebeteilchen von Krieger et al. [Kri00] die Bildung dieses Hydrates durch homogene Nukleation widerlegt. Das Di– und Trihydrat wurde aufgrund der geringen Relevanz für die Stratosphäre in der Darstellung weggelassen.

Ähnlich wie beim Phasendiagramm der Schwefelsäure sind für das makroskopische $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ –System die Bereiche der festen und flüssigen Phasen durch die von Koop berechneten Koexistenzlinien begrenzt und in Abbildung 2.2 dargestellt. Neben den Hydraten der Salpetersäure wie z.B. Monohydrat (NAM), Trihydrat (NAT) und das überwiegend metastabile Dihydrat (NAD) ist auch das Eis (ICE) dargestellt [Pic93, Kus04, Rit91]. Kondensationsmessungen von Marti und Mauersberger [Mar94] zur Hydratbildung führten zur möglichen Existenz eines Pentahydrates. Auf eine Einbeziehung in die gewählte Darstellung wurde hier verzichtet.

Die Kenntnis dieser Koexistenzlinien spielt bei der Beschreibung von möglichen Phasenübergängen eine bedeutende Rolle. Wird für ein bekanntes Teilchensystem fester Phasen nur die Temperatur erhöht, findet an der vorgegebenen Grenzlinie ein Phasenübergang statt. Die Schmelztemperaturen können direkt aus dem Phasendiagramm entnommen werden. Für den umgekehrten Prozess muss das Gefrieren nicht bei der gleichen Temperatur stattfinden. Es kann zu einem Zustand unterkühlter Flüssigkeit kommen. Der Grund für diese Gefrierverzögerung ist energetischer Natur und wird im weiteren Verlauf näher beschrieben.

2.3 Zusammensetzung wässriger Lösungströpfchen

Es wurde gezeigt, dass ein makroskopisches Lösungssystem unterkühlen kann, bevor es gefriert. Der Prozess des Eisgefrierens wird mit einer volumenabhängigen Wahrscheinlichkeit, dass sich in der Zeiteinheit ein Gefrierkeim bildet, beschrieben. Mit abnehmendem Volumen der betrachteten Lösungsprobe sinkt die Gefrierwahrscheinlichkeit und der Effekt der Unterkühlung wirkt sich viel stärker aus. Somit kommt es zu der Existenzmöglichkeit von flüssigen Teilchen bei bedeutend tieferen Temperaturen als ursprünglich durch die Phasendiagramme zu erwarten ist [Car94, Tab94b, Drd94]. Eine physikalische Verknüpfung der beiden Tröpfchensysteme erfolgt nach den Beobachtungen von Dye et al. [Dye92], dass bei abnehmender Temperatur das flüssige $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ –Hintergrundaerosol durch Aufnahme von HNO_3 und H_2O sein Volumen vergrößert. Dabei geht der relative Anteil an H_2SO_4 im Tröpfchen stark zurück, wie aus Modellrechnungen von Carslaw et al. [Car94] in Abbildung 2.3 zu erkennen ist.

Diese Modellrechnungen wurden unter der Annahme von 5 ppmv H_2O , 10 ppbv HNO_3 , 0, 53 ppbv H_2SO_4 und 1 ppbv HCl bei 50 mbar durchgeführt.

Während die Aerosole bei einer Temperatur von 200 K eine Zusammensetzung auf-

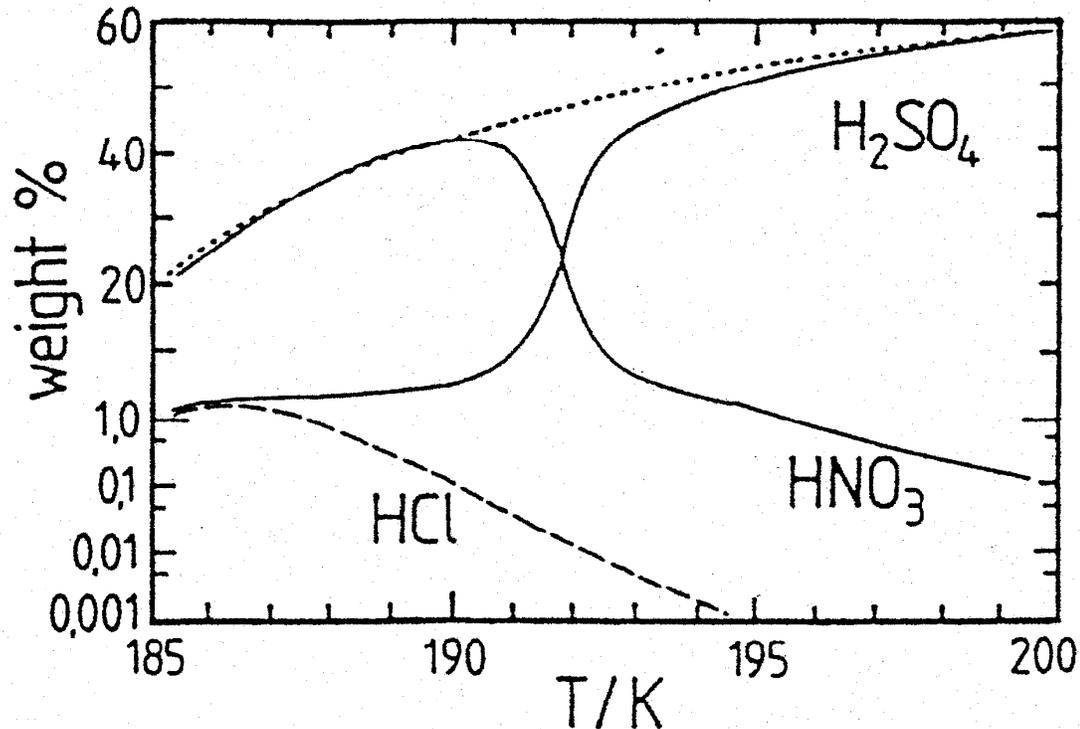


Abbildung 2.3: Temperaturabhängige Teilchenkomposition flüssiger Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen berechnet von Carslaw et al. [Car94]. Mit dem gepunkteten Verlauf wird der Fall beschrieben, bei dem keine Aufnahme von HNO_3 und HCl in das binäre Hintergrundaerosol stattfindet.

weisen, die fast nur aus H_2SO_4 und H_2O besteht, wird während einer Temperatursenkung zunächst Wasser und bei einer Temperatur von ca. 193 K verstärkt HNO_3 aufgenommen. Ein abnehmender H_2O -Gleichgewichtspartialdruck bewirkt eine zusätzliche Aufnahme von H_2O . Für den Anteil der H_2SO_4 ist der erwartete abnehmende Verlauf zu erkennen. Eine Verarmung von HNO_3 in der Gasphase ist der Grund für die Abnahme des HNO_3 -Anteils bei tieferen Temperaturen. Für die Aufnahme von Wasser in die Tröpfchen, das in der Gasphase 500 mal höher als HNO_3 ist, gilt diese Einschränkung nicht. Durch den hohen relativen Anteil von Wasser im Teilchen wird die Löslichkeit von HCl erhöht und es tritt eine Aufnahme von HCl in das Tröpfchen ein. Diese Aussagen werden durch das Modell von Tabazadeh et al. [Tab94a, Tab94b] bestätigt.

Die so gebildeten unterkühlten Tröpfchen werden als PSC-Partikel vom Typ 1b bezeichnet. Eine Beschreibung der temperaturabhängigen Komposition dieser Teilchen ist daher sehr stark durch das Löslichkeitsverhalten der erwähnten Gase HNO_3 , H_2O und HCl bestimmt. Die Eigenschaft der Löslichkeit von Gasen in einer wässrigen Lösung wird durch das Gesetz von Henry beschrieben:

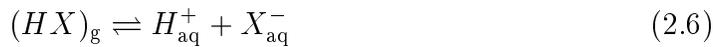
$$k_{\text{H}} = \frac{a_{\text{N}}}{p_{\text{N}}} = \frac{m_{\text{N}} \cdot \gamma_{\text{N}}}{p_{\text{N}}}, \quad (2.4)$$

wobei k_H die Henry-Konstante, p_N der Gleichgewichtspartialdruck der entsprechenden Substanz N mit einer Aktivität a_N ist. Diese lässt sich durch die molale Konzentration m_N und den Aktivitätskoeffizienten γ_N ausdrücken. In der Literatur ist eine inverse Darstellung dieser Beziehung weit verbreitet, woraus sich eine effektive Henry-Konstante ableiten lässt, die wie folgt definiert wird:

$$H^* = \frac{k_H}{\gamma_N}. \quad (2.5)$$

Sie stellt ein Maß für die Löslichkeit der Substanz dar. Sie ist stark abhängig von der Art des Gases und nimmt entsprechend der Henry-Konstanten k_H mit sinkender Temperatur zu. Den größeren Einfluss auf die Löslichkeit hat die Aktivität der gelösten Substanz und somit ihre Zusammensetzung. γ_N nimmt für den Grenzfall unendlicher Verdünnung den Wert 1 an. Für die Dissoziation der gelösten Substanzen wird das Henry-Gesetz erweitert. Dabei ist zwischen dem Fall der schwachen Säuren wie z.B. HOCl, deren Beitrag vernachlässigbar ist, und jenem der starken Säuren wie HCl und HNO₃ zu unterscheiden. Die Behandlung dieser Fälle bei der Verwendung von Modellen ist in einer ausführlichen Beschreibung bei Carslaw et al. [Car97] gegeben.

Allgemein gilt für eine neutrale Substanz HX die Dissoziation im Wasser (Index aq) in H⁺ und X⁻ gemäß :



und in Analogie zu Gleichung 2.4 hat das Henry-Gesetz die Form:

$$k'_H = k_H \cdot K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}{p_{HX}} = \frac{m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+} \cdot m_{X^-} \cdot \gamma_{X^-}}{p_{HX}}, \quad (2.7)$$

mit der Dissoziationskonstanten K_a , die zusammen mit der Henry-Konstanten k_H zu einer neuen, auch als Henry-Konstante k'_H bezeichneten Größe, führt. Dabei wird das undissoziierte Molekül in der Lösung vernachlässigt. Für die Verwendung der thermodynamischen Modelle zur Bestimmung der Teilchenkomposition eines Multi-komponentensystems wurde die Annahme einer vollständigen Dissoziation gemacht.

2.4 Reaktionskinetik

Der Interpretation von Phasen und Phasendiagrammen, wie sie bisher beschrieben wurde, liegt ein System zugrunde, welches sich im Gleichgewichtszustand befindet. Hier sind sowohl die langen Zeitskalen als auch die betrachteten großen Lösungsproben von Bedeutung. Für die Prozesse in der Atmosphäre gelten neue Randbedingungen, die durch sehr kurze Zeitskalen von einigen Sekunden bis hin zu einigen Tagen und unterschiedliche Volumina der Lösungen zwischen 10^{-3} und $10^3 \mu\text{m}^3$ gegeben werden. Für diese Systeme ist die Nukleationskinetik ein sehr wichtiger Bestandteil für die Bildung neuer Phasen.

2.4.1 Phasenübergänge

Während dem Zustand einer wässrigen Lösung eine ungeordnete Struktur zugrunde liegt, besitzt die kristalline Form dieses Systems eine geordnete Struktur. Der Phasenübergang eines Systems bedeutet somit einen Strukturwechsel von Ungeordnet nach Geordnet oder umgekehrt und ist als Gefrieren oder Schmelzen bekannt. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionskinetik gelten für die dargestellten Prozesse voneinander abweichende Zeitskalen. Während das Schmelzen einer festen Phase sofort einsetzt, vollzieht sich das Gefrieren von Lösungen, auch Nukleation genannt, in zwei Schritten. In einem ersten Schritt stellt die Bildung eines Gefrierkeimes eine sehr hohe Barriere der Freien Enthalpie dar, die überwunden werden muss und den zeitlich limitierenden Beitrag darstellt. Für das Wachstum des Kristalls ist keine Energiebarriere zu überwinden und somit ist dieser Prozessabschnitt von kurzer Dauer. Für die Zeitspanne dieses Nukleationsprozesses wird im System eine Übersättigung gegenüber der betrachteten festen Phase aufgebaut und aufrechterhalten. Die Bildung eines Nukleationskeimes kann homogen oder heterogen durch das Vorhandensein präexistenter Fremdkeime erfolgen. Einen Versuch, ein besseres Verständnis über die Kinetik dieser Prozesse zu erhalten, bildet eine Reihe von Experimenten, aus denen die für den Prozess des Gefrierens relevante Nukleationsraten und –mechanismen abgeleitet werden können. Für ein besseres Verständnis der aktuellen Erkenntnisse wird im nächsten Abschnitt noch genauer eingegangen.

Die so gebildeten festen Phasen können nur unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen existieren, die sich aus einem sehr umfangreichen Satz an Laboruntersuchungen ableiten lassen. Dabei wird vor allem die Koexistenz verschiedener fester Phasen verfolgt.

Existenzbedingungen fester Phasen

Mit dem Wissen der einzelnen Gleichgewichtspartialdrücke des $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Systems kann das Phasendiagramm aus Abbildung 2.2 in eine Partialdruck abhängige Darstellung übertragen werden (Abbildung 2.4).

Die eingezeichneten Phasengrenzlinien bestimmen die Bereiche in denen aus thermodynamischer Sicht die Existenz der jeweiligen festen Phasen möglich ist. Sie wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95a] berechnet. Ergänzend zu dem Phasendiagramm aus Abschnitt 2.2 stellen die gestrichelt fortgesetzten Koexistenzlinien (Liquidus-Linien) die Linien der Koexistenz der jeweiligen festen Phasen mit den metastabilen (unterkühlten) Flüssigkeiten dar.

Der experimentelle Nachweis dieser Beziehungen zwischen den Gleichgewichtspartialdrücken $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und p_{HNO_3} konnte von mehreren Gruppen in einer Reihe von Messungen mit unterschiedlichen Methoden erbracht werden. Einen Überblick über alle Messungen und ihre Methoden wird in der Arbeit von Zink [Zin00] gegeben. Mit eingezeichnet ist der Verlauf der Gleichgewichtspartialdrücke der Koexistenzlinien NAM/NAT und NAT/ICE und ist aus der Arbeit von Hanson und Mauersberger [Han88b] entnommen. Aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichtspartialdrücke,

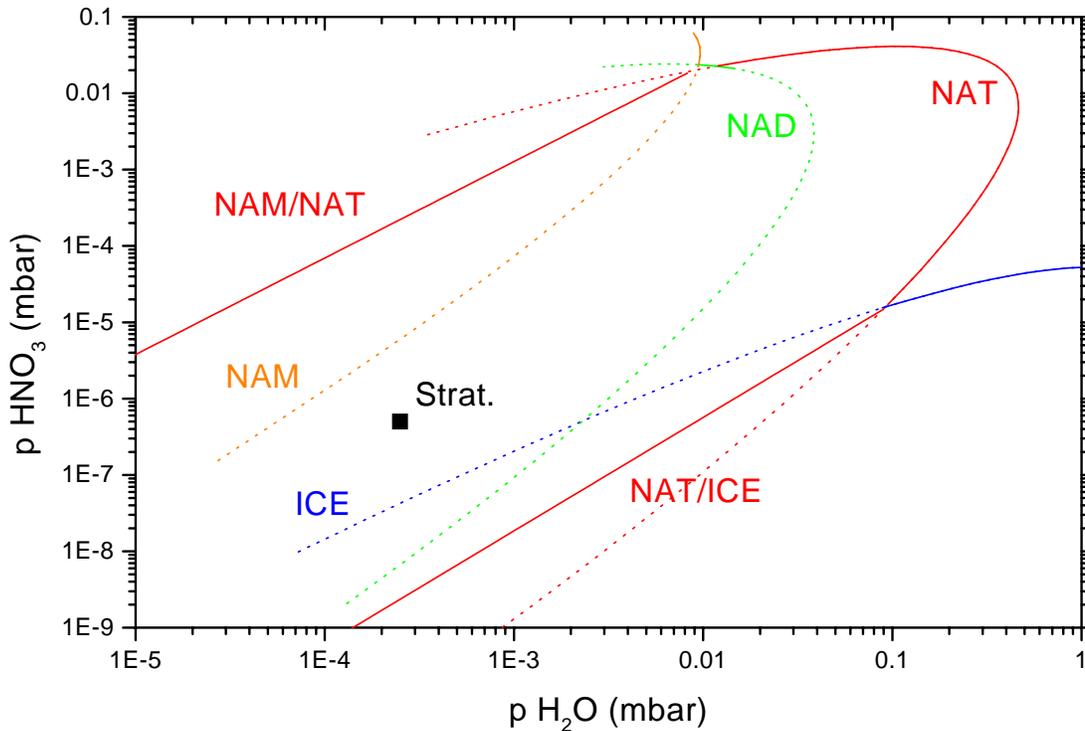


Abbildung 2.4: Gemessene Gleichgewichtspartialdrücke des Systems $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Metastabile Bereiche sind gepunktet dargestellt. Die Koexistenzlinien von NAM/NAT und NAT/ICE wurden der Arbeit von Hanson und Mauersberger [Han88a] entnommen. Der markierte Punkt zeigt typische stratosphärische Partialdrücke mit 5 ppmv H_2O und 10 ppbv HNO_3 bei 50 mbar.

die sich für feste Phasen bei einer vorgegebenen Temperatur einstellen, haben die hier beschriebenen Hydrate unterschiedliche Stabilitätsbereiche. NAT ist unter Bedingungen der polaren Stratosphäre das stabilste Hydrat. Für die Bildung und die Stabilität des metastabilen NAD werden die großen Energiebarrieren im Bildungsprozess von NAT verantwortlich gemacht. Die thermodynamische Stabilität der Teilchen beschreibt nur die Möglichkeit eines Phasenüberganges, nicht aber seine Notwendigkeit.

2.4.2 Homogene und heterogene Nukleation

Der Prozess der Nukleation kann, wie erwähnt, homogen und heterogen ablaufen. Im Falle der homogenen Keimbildung in einer wässrigen Lösung handelt es sich um einen spontanen und stochastischen Vorgang, der mit einer Poisson-Verteilung [Koo97b] beschrieben werden kann. In dem Fall der heterogenen Keimbildung werden die Kontaktflächen der wässrigen Lösung mit der Oberflächen der vorhandenen Fremdkeime als Nukleationsauslöser betrachtet.

Homogene Nukleation

Bei der homogenen Nukleation gibt die Zahl der Nukleationsereignisse N_{Nuk} in einer vorgegebenen Zeit Δt die Nukleationsrate an und ist gemäß:

$$\frac{N_{\text{Nuk}}}{\Delta t} = J \cdot V, \quad (2.8)$$

über den Nukleationsratenkoeffizient J von dem betrachteten Volumen V abhängig (siehe z. B. Koop et al. [Koo97a]). Eine Vielzahl von Labormessungen konnten die Bildung fester Phasen unter stratosphärischen Bedingungen durch homogene Nukleation oberhalb des Frostpunktes nicht belegen. Nukleationsereignisse wurden nur unterhalb des Frostpunktes nachgewiesen.

Deshalb wird für den Phasenübergang polarer stratosphärischer Aerosolteilchen die Existenz eines Eiskeimes vorausgesetzt, der durch homogene Nukleation gebildet werden kann. Die notwendige Unterkühlung bezüglich des Eises zur Bildung eines Eiskeimes im $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System kann man aus der Parametrisierung von Tabazadeh et al. [Tab97b, Tab97c] auf Basis von Messdaten von Bertram et al. [Ber96] entnehmen und beträgt 2–3 K. Abweichungen dieser berechneten Unterkühlung gegenüber experimenteller Daten von Koop et al. [Koo98] im gleichen System führte zu einer Neuparametrisierung der homogenen Eisnukleation, die auf unterschiedliche Lösungen erweitert, nur eine Funktion der Wasseraktivität darstellt [Koo00]. Diese liefert die für eine bestimmte Nukleationsrate notwendige Eisübersättigung als Funktion der Temperatur. Eine Beschreibung zur Parametrisierung sowie ihre Bedeutung für die Beschreibung der homogenen Eisbildung wird im folgenden Abschnitt gegeben.

Parametrisierung nach Koop [Koo00]

Bei der von Koop et al. [Koo00] entwickelten Parametrisierung handelt es sich um eine empirische Methode zur Beschreibung der homogenen Eisnukleation in wässrigen Lösungen. Dazu ist lediglich die Kenntnis der Aktivität der Lösungssubstanz erforderlich. Mit dem Begriff der Aktivität a_L einer Lösung wird die Leitfähigkeit sowie die Fähigkeit der Ionen, an Reaktionen teilzunehmen, erfasst. Sie ist somit ein Maß für die effektive Konzentration und lässt sich experimentell bestimmen, indem man den Partialdruck p_L des Lösungsmittel misst. Daher ist:

$$a_L = \frac{p_L}{p_L^\circ}, \quad (2.9)$$

wobei p_L° der Partialdruck des reinen Lösungsmittels ist. In dem vorliegenden Fall stellt Wasser das Lösungsmittel dar. Neben der Bestimmung der Gefriertemperaturen erlaubt diese Theorie, wie schon erwähnt, auch die Bestimmung von Nukleationsraten, unabhängig von der Art und der Konzentration der gelösten Stoffe. Eine wichtige Anwendung findet diese empirische Methode unter anderem in der Beschreibung

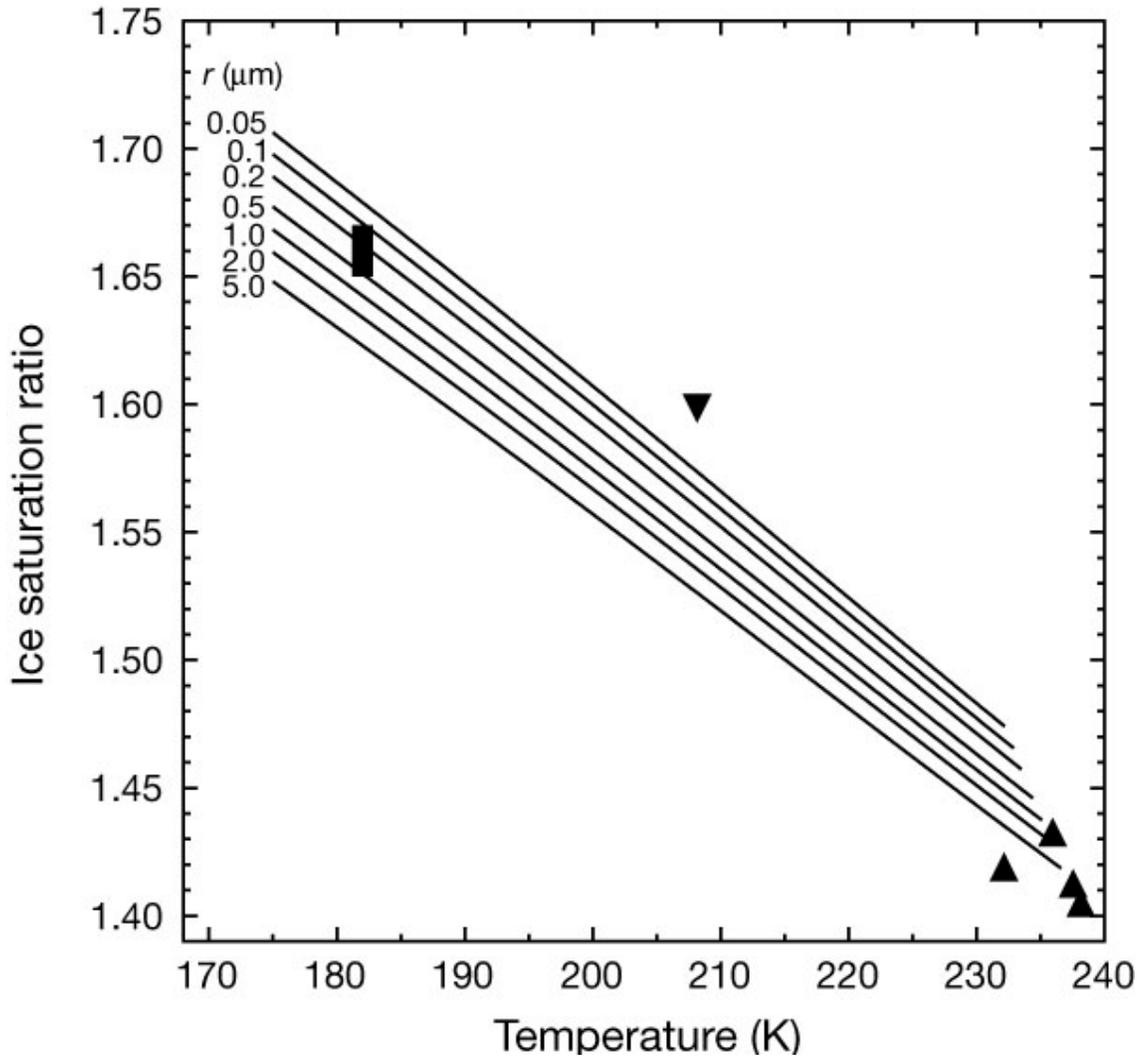


Abbildung 2.5: Berechnete Eissättigungen für verschiedene Teilchengrößen mit einem Radius r als Funktion der Temperatur. Entnommen aus Koop et al. [Koo00]. Ergebnisse aus in situ Messungen mit LIDAR-Technik [Car98a] sind ebenfalls eingezeichnet.

der Bildungsmechanismen von Eisteilchenwolken aus unterkühlten Flüssigkeitströpfchen in der Atmosphäre.

Der Einfluss von Art und Konzentration von Lösungstoffen auf der einen Seite und der Wirkung von hohem Druck auf reines Wasser auf der anderen Seite zeigen einen identischen Verlauf von Schmelz- bzw. Gefriertemperatur in Abhängigkeit von der Wasseraktivität. Aus vielen experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass reines Wasser bei etwa 235 K spontan gefriert. Für die Ermittlung der Nukleationsrate nach Gleichung 2.8 wird über die Parametrisierung ein Nukleationsratenkoeffizient $J(\Delta a_w)$ in Abhängigkeit von der Wasseraktivität bestimmt. Somit haben Lösungsproben mit größerem Volumen auch eine höhere Gefriertemperatur als Proben mit kleinem Volumen.

In der Zusammensetzung der atmosphärischen Submikrometer–Aerosole wurde neben organischen und anorganischen Substanzen hauptsächlich die Stoffe H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 und H_2O nachgewiesen. Unabhängig vom Wissen der genauen Teilchenkomposition bietet diese Methode die Möglichkeit der Beschreibung von Eisteilchenbildung durch homogene Nukleation als Funktion der Parameter Temperatur, Aerosolgröße und Wasseraktivität. Letztere wird für atmosphärische Betrachtungen mit einer Sättigung gegenüber Eis S_{eis} gleichgesetzt und errechnet sich über:

$$S_{eis} = \frac{a_w}{a_{eis}} = \frac{p_w}{p_{w,eis}}, \quad (2.10)$$

wobei p_w und $p_{w,eis}$ die Partialdrücke von Wasser bzw. von Eis im Gleichgewicht sind. Hiermit lässt sich für eine Nukleationsrate von 1 min^{-1} die Sättigung gegenüber Eis als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Teilchengrößen berechnen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

Die hier vorgestellten Messungen sowie zusätzliche in situ LIDAR Messungen (s. Abbildung 2.5) stellen ansatzweise eine experimentelle Bestätigung dieser Theorie dar.

Heterogene Nukleation

Bei der heterogenen Nukleation wird die Keimbildung durch existierende feste Kondensationskerne ausgelöst. Die Art und die Oberflächenbeschaffenheit der Kondensationskeime hat einen großen Einfluss auf den Prozessablauf. Durch die kleinere Oberflächenspannung haben die an der Fremdoberfläche gebildeten Kristalle eine niedrigere Oberflächenenergie gegenüber der an der Kontaktfläche zwischen dem gebildeten Kristall und der umgebenden flüssigen Phase. Dies begünstigt den Nukleationsmechanismus und führt somit zu einer erhöhten Nukleationswahrscheinlichkeit.

Experimente mit vorgegebenen Kondensationskeimen, wie z.B. Ruß aus einem Graphit–Funkengenerator und mineralischer Staub, werden in dieser Arbeit vorgestellt. Dabei handelt es sich um einen ersten Satz von Untersuchungen dieser Art. Eine Interpretation dieser Daten wird in Kapitel 7 gegeben.

2.5 Zirrus–Wolken

Wie schon erwähnt, kommt es überwiegend in der oberen Troposphäre zur Bildung von Eiswolken, den sogenannten Zirruswolken. Die Eigenschaften in diesem Bereich zeichnen sich durch tiefe Temperaturen und hohe relative Feuchten RH aus. Die unterschiedlichen Anzahldichten der Eisteilchen sowie ihre verschiedenen Formen sind auf nichtidentische Bildungsprozesse sowie auf ungleich veränderliche Umgebungsbedingungen zurückzuführen. Die für die Bildung von Eiswolken günstigen Bedingungen können auch die Entstehung von Flugzeug–Kondensstreifen in der oberen Troposphäre auslösen. In den wasserreichen Flugzeugabgasen kommt es durch die

übersättigte Umgebung zu Gefrierprozessen und es entstehen im Vergleich zu den Eiswolkenteilchen neue Eisteilchen mit einer höheren Anzahldichte und kleineren Durchmessern. Neuere Untersuchungen in Regionen mit hohem Flugverkehraufkommen ergaben, dass Kondensstreifen einen Anstieg der Wolkenbedeckung von bis zu 8 % bewirken. Die Auswirkungen anthropogener Einflüsse auf die chemischen Prozesse in der oberen Troposphäre ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die flüssigen Lösungströpfchen der oberen Troposphäre haben eine Zusammensetzung, die überwiegend aus Sulphaten und Wasser besteht. Durch die relativ zur Stratosphäre höheren Temperaturen und der geringeren HNO_3 -Mischungsverhältnissen sind in den Lösungströpfchen nur sehr geringe Anteile von HNO_3 vorhanden. Kompositionsmessungen von troposphärischem Aerosol ergaben sehr hohe H_2O -Anteile von 70 – 75% in den Lösungströpfchen, was auf den sehr hohen Wassergehalt in der Troposphäre zurückzuführen ist.

Ein besseres Verständnis der Bildungsprozesse von Eiswolken ist entscheidend für die Beschreibung der Klimaänderungen durch den Einfluss von Treibhausgasen und Flugzeugkondensstreifen. Laboruntersuchungen zur homogenen Eisbildung im troposphärisch relevanten binären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System wurden an der AIDA Aerosolkammer durchgeführt und werden in dieser Arbeit und ausführlich bei Möhler et al. [Möh02] beschrieben.

2.6 Polare Stratosphärische Wolken

In der Atmosphäre weist der Verlauf der Temperatur bei einer Höhe von 15 km und einer Höhe von 50 km je einen Umkehrpunkt auf, dem eine Temperatur von ca. 215 K bzw. ca. 270 K entspricht. Diese Punkte legen den Randbereich der Stratosphäre fest. Die Verknüpfung des nachgewiesenen Ozonabbaus an den Polkappen mit den polaren Stratosphärenwolken zeigt die Bedeutung, die den Untersuchungen dieser Wolken beigemessen wird. Aus der Kombination verschiedener Laborexperimente, Feldmessungen und Modellrechnungen lassen sich die polaren stratosphärischen Wolkenteilchen genauer beschreiben. Eine Interpretation dieser Erkenntnisse zeigt den Bedarf an weiterführenden Untersuchungen.

2.6.1 Klassifizierung

Gemäß der bisher bekannten Information über die polaren stratosphärischen Teilchen können diese aufgrund ihrer wesentlichen chemischen und physikalischen Merkmale beschrieben werden. Ein Überblick ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Teilchen und ihre Phase sind die Einflüsse auf die heterogenen Reaktionen, die eine Überführung von Chlorverbindungen von inerten in reaktive Formen auslösen, unterschiedlich groß. Gleichzeitig werden die PSC's auch für die Denitrifikation der Stratosphäre verantwortlich gemacht. Die Bedeutung dieser Prozesse wurde eingangs erläutert. Daher ist es wichtig, weiterführende experimentelle Untersuchungen zu machen, um die Bildung dieser Wolkenteilchen besser zu verstehen und die Möglichkeit der Überführung der einen

Form in eine andere zu schließen.

Parameter	PSC's		
	Typ Ia	Typ Ib	Typ II
Bildungstemperatur	195 K	195 K	188 K
Zusammensetzung	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	fast nur H ₂ O
Phase	fest	flüssig	fest
Teilchendurchmesser	≥ 1 μm	≤ 1 μm	10-100 μm
Bezeichnung	NAT / NAD	STS	Wassereis

Tabelle 2.1: Zusammenfassung chemischer und physikalischer Eigenschaften der unterschiedlichen PSC's-Wolkenteilchen. Entnommen aus Zondlo et al. [Zon00].

2.6.2 Bildungsmechanismen

Die möglichen Mechanismen, die zur Bildung dieser PSC-Wolkenteilchen führen, sind von der Temperatur und der Gaszusammensetzung abhängig. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Bildungsmechanismen ist in einer vereinfachten Darstellung in Abbildung 2.6 gezeigt. Sie wurde von Carslaw et al. [Car99] auf der Basis einer ausführlichen Beschreibung nach Koop et al. [Koo97a] entwickelt. In dieser Darstellung sind die polaren stratosphärischen Wolkenteilchen gemäß ihren Phasen "rund" für den flüssigen Zustand und "eckig" für den festen Zustand eingezeichnet. Die Temperaturachse zeigt die Sättigungspunkte bzgl. SAT, NAT und Eis und, dass sich eine Lösung somit auch in einem unterkühlten Zustand befinden kann. Der Verlauf der gestrichelten Linie beschreibt eine Gasaufnahme bzw. -abgabe bei flüssigen Teilchen, wie sie in Abschnitt 2.2 gezeigt wurde. Mit dem Verlauf der durchgezogenen Linien werden wahrscheinliche Prozesse zur Bildung der polaren stratosphärischen Wolkenteilchen aufgezeigt. Eine Beschreibung aller wichtigen Bildungsmechanismen ist in der Arbeit von Zink [Zin00] gegeben. Durch den Bezug zu den Messdaten sollen hier lediglich die Fälle 1 und 2 näher beschrieben werden.

Im Fall 1 wird das unterkühlte Lösungströpfchen unter stratosphärischen Bedingungen im Gleichgewicht mit der Gasphase erst nach Erreichen des Frostpunktes gefrieren. Dabei kommt es zur homogenen Nukleation von Eis im Lösungströpfchen. Bei unveränderten Bedingungen ist die Bildung der Hydrate NAT und eventuell auch SAT möglich. Dabei stellt NAT unter stratosphärischen Bedingungen die stabilste Form der HNO₃-haltigen Hydrate dar. Die Bedeutung des metastabilen Hydrates NAD, welches zusammen mit NAT die PSC's vom Typ Ia darstellt, ist in dem Zusammenhang der Bildung von NAT noch unzureichend bekannt. Eine Überführung des NAD in NAT ist denkbar, aber bislang nicht nachgewiesen. Ein Temperaturanstieg bis über den Frostpunkt lässt das Eis schmelzen und einen NAT-Kern im

zustand in Betracht gezogen. Solche Nichtgleichgewichtszustände können durch schnelle adiabatische Temperaturvariationen, wie sie bei einer Leewelle zu finden sind, hervorgerufen werden. Dadurch erreichen die Teilchen eine Zusammensetzung mit hohen Anteilen an HNO_3 und H_2O und ein Phasenübergang zum festen NAT-Hydrat ist wahrscheinlich. Untersuchungen von Prenni et al. [Pre98] mit Experimenten an einer Aerosol-Kammer konnten dies bestätigen.

Die hohen Unterkühlungen in einer Leewelle können auch den Prozess der homogenen Eisnukleation auslösen. Eine Abschätzung dieser Unterkühlungen sowie eine Kompositionsanalyse der Teilchen während einer Leewelle ist daher von großer Bedeutung und bislang nur wenig erforscht. Das Phänomen der Leewelle wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Partikelbildung in topographisch bedingten Luftmassenbewegungen

Die Bedingungen unter denen eine sogenannte Leewelle entsteht, werden durch die Topographie der Erdoberfläche vorgegeben. Dabei handelt es sich um eine Anhebung und damit verbundenen Abkühlung von Luftmassen aufgrund von Luftstrombewegungen über geographische Erhebungen.

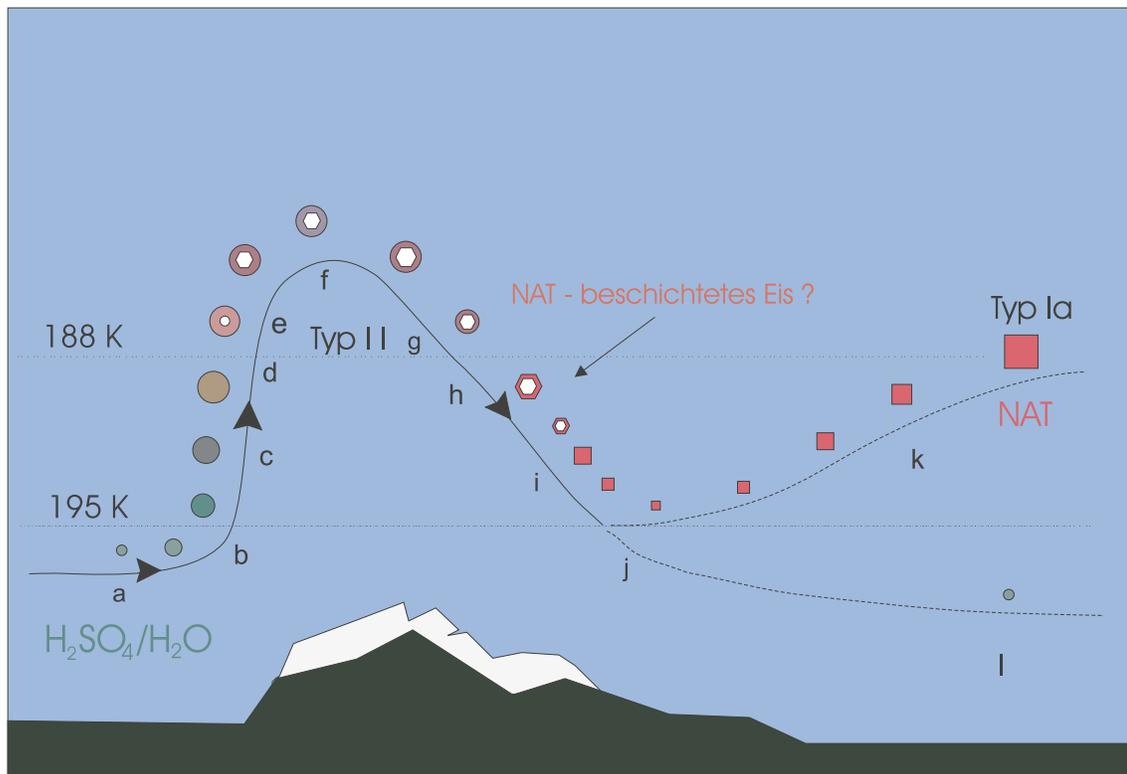


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer typischen Leewelle. Entnommen aus Zondlo et al. [Zon00].

Abbildung 2.7 zeigt den schematischen Verlauf einer Leewelle. Bei einer Temperatur von 200 K und einem Wasserpartialdruck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar bestehen die stratosphärischen Untergrundaerosole aus wässrigen Schwefelsäurelösungen mit einer Zusammensetzung von ca. 50 Gew% H_2SO_4 (Abbildung 2.7 (a)). Typisch stratosphärische Partialdrücke werden mit 5 ppmv H_2O , 10 ppbv HNO_3 , 0, 53 ppbv H_2SO_4 und 1 ppbv HCl bei ca. 60 mbar erfasst. Aufgrund der vorherrschenden Bedingungen von tiefen Temperaturen hat H_2SO_4 einen niedrigen Dampfdruck, sodass diese im Wesentlichen in der kondensierten Phase vorhanden ist. Dadurch wird die Zusammensetzung der Tröpfchen durch die Temperatur und die Partialdrücke von H_2O und HNO_3 bestimmt. Bei einem Druck von 60 mbar entspricht das erwähnte Wassermischungsverhältnis von 5 ppmv einer Frostpunkttemperatur von $T_{\text{Frost}} = 188$ K. Bei dieser Temperatur findet der Phasenübergang von Wasserdampf in Eisteilchen statt.

Auftreibende Luftmassen dehnen sich aus und werden adiabatisch gekühlt (Abbildung 2.7 (b)). Der Sättigungspunkt bzgl. NAT ist hier mit eingezeichnet und beträgt $T_{\text{NAT}} = 195$ K. Für den Temperaturbereich zwischen T_{NAT} und T_{Frost} stellt NAT die stabilste Form der HNO_3 -haltigen Hydrate dar [Han88a]. Es wurde angenommen, dass unter den beschriebenen Bedingungen NAT entstehen kann. *In situ* Messungen ergaben jedoch lediglich Hinweise auf sphärische flüssige Tröpfchen statt kristalliner NAT-Teilchen [Del97, Too95]. Dies bestätigt somit die Annahme, dass die flüssigen Hintergrundaerosole $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ während der Temperaturvariation größere Mengen von H_2O und HNO_3 aus der Gasphase aufnehmen und in die unterkühlten ternären Lösungsströpfchen (STS-Typ Ib) übergehen [Car94, Tab94a] (Abbildung 2.7 (c)). Ein weiterer Temperaturabfall lässt auch die Aufnahme von H_2O und HNO_3 weiter steigen, bis die Tröpfchen bei einer Temperatur von $T_{\text{Frost}} = 188$ K annähernd eine binäre Zusammensetzung haben, bei der die H_2SO_4 nur als Spurenstoff vorhanden ist (Abbildung 2.7 (d)).

Es wurde angenommen, dass die Bildung von HNO_3 -haltigen Hydraten über den Prozess der homogenen Eisnukleation erfolgt. Bei Erreichen der Frostpunkttemperatur von 188 K werden die Bedingungen für eine homogene Nukleation von Eis geschaffen. Unterkühlte flüssige Tröpfchen können nach Unterschreiten der Frostpunkttemperatur um einige Grad weiter abkühlen. Eine Phasenänderung konnte jedoch bis 3 K unter dem Frostpunkt weder vorhergesagt [Tab97b, Tab97a] noch beobachtet [Car98b, Car98a, Car99] werden. In den schnellen Kühlphasen befindet sich das Lösungsströpfchen in einem Nichtgleichgewichtszustand mit der Gasphase und die Zusammensetzung der Tröpfchen zum Zeitpunkt des Eisgefrierens (Abbildung 2.7 (e)) ist bislang unbekannt.

Dessen ungeachtet werden Eisnukleationsprozesse sowohl im binären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ als auch im binären $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ System beobachtet. Eine gute Übereinstimmung von modellierten Leewellen PSC's vom Typ II mit Labormessungen führte zu dem Ergebnis, dass für die homogene Eisnukleation eine Unterkühlung von mindestens 4 K erreicht werden muss [Car98a].

Im weiteren Verlauf wird das bereits gebildete Eis wachsen und vielleicht mit einem Film unterkühlter $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ Lösung (Abbildung 2.7 (f)) bedeckt sein. Mit zuneh-

mender Temperatur wird durch Verdampfen der Anteil an Eis im Aerosol kleiner werden (Abbildung 2.7 (g)) und dadurch eine mögliche Bildung von reinem NAT auf dem verbliebenem Eiskern begünstigt (Abbildung 2.7 (h)). Nach dem vollständigen Verdampfen des Eiskerns (i) kann das so entstandene NAT-Teilchen einerseits durch eine Temperaturabnahme weiter anwachsen (Abbildung 2.7 (k)) oder andererseits durch Temperaturzunahme verdampfen (l).

2.7 Wissenschaftliche Ziele

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zu leisten, der die dargestellten Unklarheiten im Verständnis zur Bildung von Wolken aerosolen um ein weiteres Stück zu beseitigen versucht. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden unter möglichst wirklichkeitsnahen und kontrollierten Bedingungen die Prozesse zur Wolkenbildung im Labor durchgeführt und beobachtet.

Sowohl in der Troposphäre als auch in der Stratosphäre ist die Bildung der Wolkenpartikel gleichermaßen auf die Bildung von Eiskeimen zurückzuführen. Die Bedeutung dieser vorerst gebildeten Keime wurde in den vorangegangenen Abschnitten hervorgehoben. Noch ungeklärte Fragen zu Bildungsprozessen sowie der Beschaffenheit der Aerosole können bei Labormessungen nur unter atmosphärisch relevanten Bedingungen gelöst werden. Dazu werden Messungen an luftgetragenen Aerosolen und nicht an makroskopischen Lösungen oder Filmen durchgeführt. Ein genaues Wissen ihrer Zusammensetzung sowie die Kenntnis der umgebenden Gasphase ist daher zu jedem Zeitpunkt unbedingt erforderlich. Für Bereiche großer Temperaturvariationen infolge adiabatischer Kühlereignisse ergeben sich Schwierigkeiten in der Bestimmung von Nichtgleichgewichtszusammensetzungen und möglicher Phasenübergänge. Die Temperaturänderungen in einer Leewelle können nach Tsia et al. [Tsi97] bei 100 K/h liegen. Eine schnelle und genaue Temperaturmessung ist in diesem Zusammenhang somit unerlässlich. Sowohl für die Zusammensetzung als auch für die Entwicklung der neu entstandenen Teilchen ist ihre Größenverteilung von großer Bedeutung.

Für Experimente zur Untersuchung der homogenen Eisnukleation sind kontrollierte Eisübersättigungen erforderlich. Diese werden durch schnelle Temperaturvariationen erreicht. Durch ihre Relevanz für die Stratosphäre wird die Möglichkeit der anschließenden Bildung HNO_3 -haltiger Hydrate untersucht. Dafür sind spezifische Nukleationsratenkoeffizienten zu bestätigen, die nach dem Eisnukleationsereignis eine lange Beobachtungszeit des Systems erforderlich machen.

Die Voraussetzungen, die hier angeführten Untersuchungen unter realitätsnahen Bedingungen durchzuführen, stellen sowohl an die Gestaltung der Experimente und ihre Anpassung an die Laborbedingungen sowie an die eingesetzte Instrumentierung hohe Ansprüche. Die Darstellung und die Umsetzung dieser Ansprüche werden im weiteren Verlauf beschrieben.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Das Forschungspotential der Aerosolkammer

Eine umfangreiche Instrumentierung an der AIDA-Aerosolkammer, ihre außergewöhnliche Größe und ein sehr weitreichend einstellbarer Temperaturbereich schaffen geeignete Voraussetzungen zur Untersuchung physikalisch-chemischer Fragestellungen zu atmosphärischen Aerosolen. Eine ausführliche Beschreibung der Kammer findet sich bei Bunz et al. [Bun96] und Möhler et al. [Möh99]. Hier soll lediglich eine kurze Beschreibung der Instrumentierung sowie das Funktionsprinzip dargestellt werden. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der AIDA-Aerosolkammer und ihrer Instrumentierung.

Wie gerade erwähnt wurde, zeichnet sich die Kammer durch ihre Größe und einen sehr weiten Temperaturbereich aus. Mit einer Höhe von ca. 7 m und einem Durchmesser von ca. 4 m ergibt sich ein Gesamtvolumen von 84 m^3 . Für eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung in der Kammer wird zwischen der Kammerwand und einer wärmeisolierenden Ummantelung thermostatisierte Luft umgewälzt. Es können Temperaturen zwischen 180 K und 333 K eingestellt werden. Mehrere Temperatursensoren liefern für die Kammerwand und die Gase im Behälter sowohl ein vertikales als auch ein horizontales Verteilungsprofil. Abweichungen von der mittleren Temperaturverteilung entlang dieser beiden Richtungen werden durch einen am Boden stehenden Mischventilator minimalisiert und liegen bei statischen Messperioden bei 0,3 K und während dynamischer Prozesse wie z.B. schnelles Abpumpen bei 2 K. Der Druck in der Kammer kann mittels einer leistungsfähigen Pumpanlage mit verschiedenen Pumpraten auf 10^{-3} mbar reduziert werden. Durch Befüllen mit synthetischer Luft können dem Experiment angepasst, unterschiedliche Drücke vorgegeben werden. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente werden bei einem Druck von 180 mbar gestartet und im Verlaufe eines Experimentes werden auch niedrigere Drücke erreicht. Dies entspricht einem Höhenbereich von der unteren bis in die obere Stratosphäre. Obwohl der Startwert des Druckes in Bezug auf die Stratosphäre mit 180 mbar relativ hoch ist, verschafft man sich sowohl messtechnische Erleichterungen als auch eine Verlängerung der Lebensdauer der in der Kammer befindlichen Aerosole in Bezug auf Sedimentation und Diffusion zu den

Wänden. Eine Anhebung des Druckes wirkt sich lediglich auf Gas- und Wärmetransportzeiten aus, jedoch nicht auf Gleichgewichtszusammensetzung der Aerosole und Phasenübergänge.

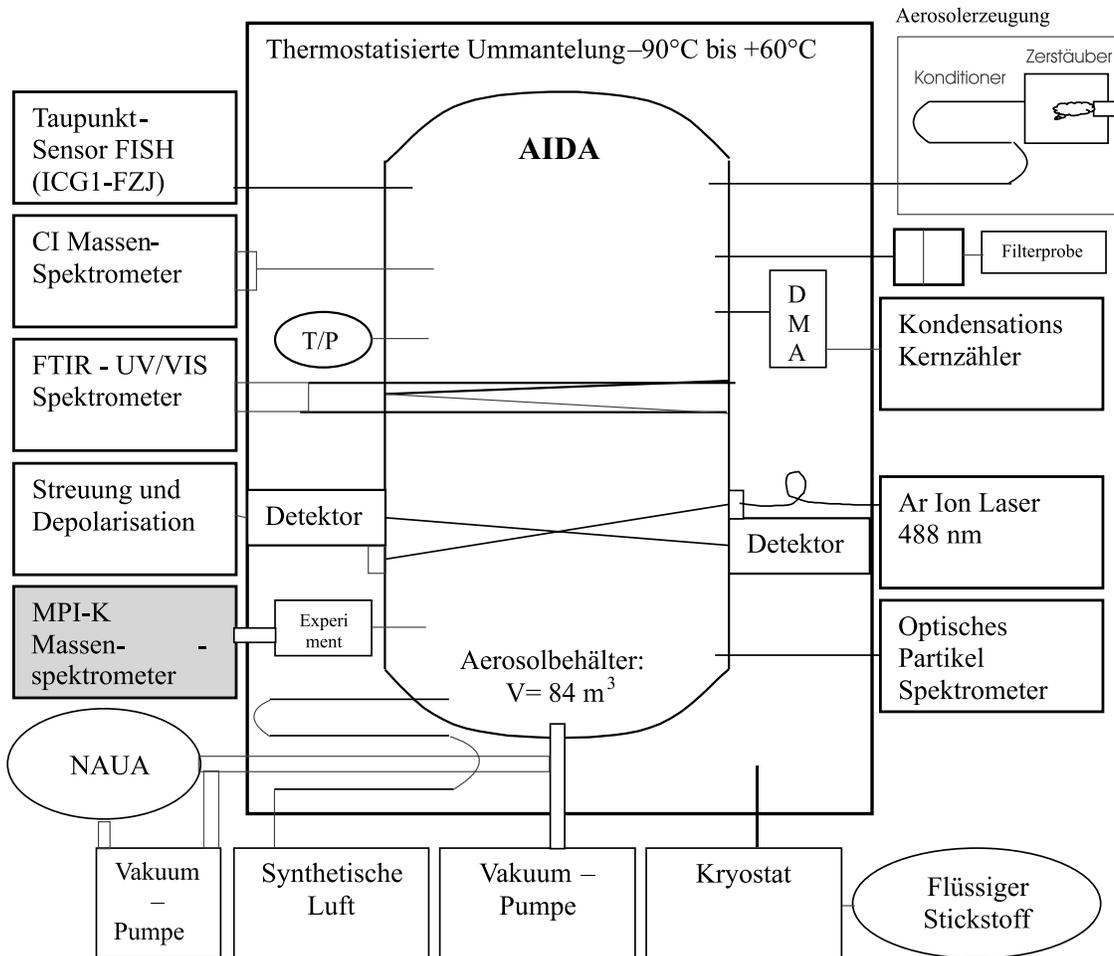


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der AIDA-Aerosolkammer und ihrer Instrumentierung (nach Möhler et al. [Möh99])

Die Aerosolerzeugung erfolgte mittels unterschiedlicher Verfahren. Zum einen durch Zerstäuben von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und anschließendem Durchlauf einer Trockenstufe vor dem Einleiten in die Kammer und zum anderen über homogene Nukleation von hochkonzentrierter sauberer Schwefelsäure bei hohen Temperaturen. In beiden Fällen erhält man hochkonzentrierte Partikel mit sehr geringem Wasseranteil. Je nach Experiment können später H_2O und HNO_3 zur Aufnahme in die Sulphataerosole in die Kammer eingeleitet werden. Die Aufnahme dieser beiden Gase erfolgt unter gut kontrollierbaren Bedingungen und wird später anhand von Beispielen noch weiter beschrieben. Eine zuverlässige Erzeugung der Aerosole ist für den Ablauf eines Experimentes von entscheidender Bedeutung. Dabei wird darauf geachtet, dass

die Größenverteilung der erzeugten Aerosole einige Zehntel μm beträgt und dadurch stratosphärenähnlich ist. Die Teilchenzahldichte von einigen 1000 cm^{-3} liegt jedoch oberhalb der stratosphärenähnlichen Werte. Eine solche Verteilung ist als Beispiel in Abbildung 3.2 dargestellt:

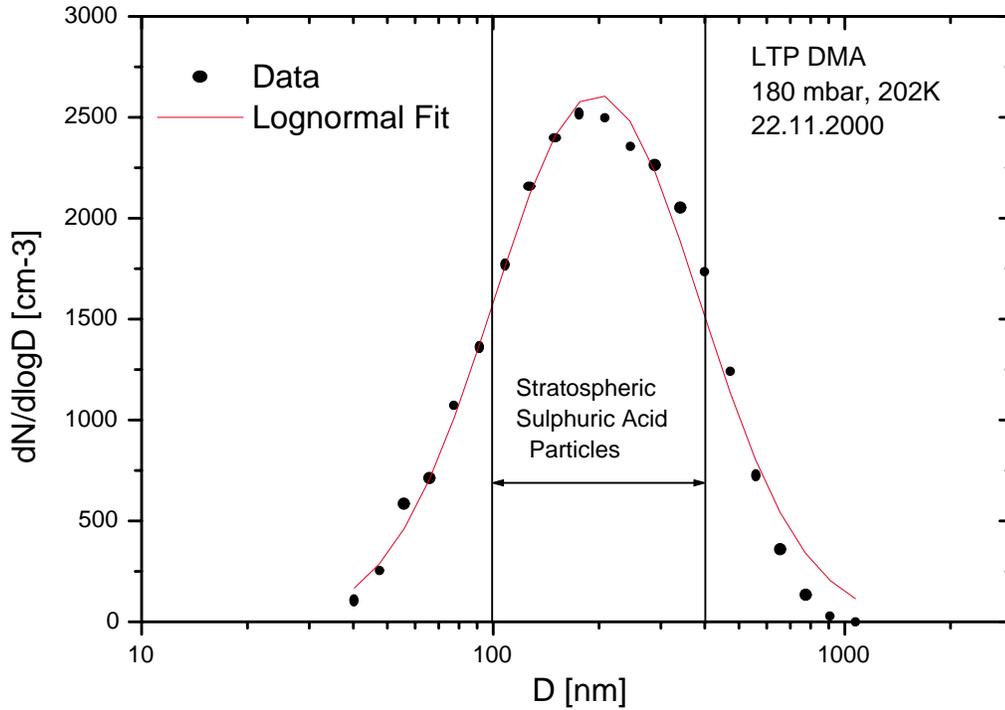
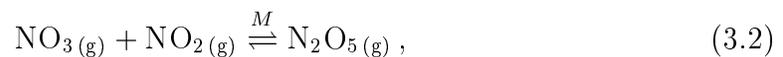
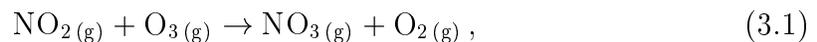


Abbildung 3.2: Anzahldichte der verwendeten Aerosole gemessen mit einem speziellen differentiellen Mobilitätsanalysator LTP DMA [Lin].

Für die Experimente mit dem ternären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System werden zusätzlich zu den binären Aerosolen die Gase NO_2 und O_3 eingeleitet um HNO_3 *in situ* in dem Aerosolsystem in der Kammer zu erzeugen.

Gemäß:



entsteht in Anwesenheit eines beliebigen inerten Stoßpartners M das Gas N_2O_5 ,

welches bei tiefen Temperaturen durch Hydrolyse an der Teilchenoberfläche :



zu HNO_3 in den Teilchen und schließlich auch im Gas führt. Eine genauere Betrachtung dieser Gaschemie folgt weiter unten.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Aerosolen für Experimente mit binärem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist durch das Einleiten von gasförmigem $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Gemisch bei vorgegebenen Partialdampfdrücken in eine gekühlte Vorkammer gegeben, in der sich HNO_3 haltige Aerosole durch homogene Nukleation bilden. Hierbei werden die Aerosole außerhalb der Kammer erzeugt und anschließend in die Kammer eingeleitet. Das Verfahren dieser Aerosolerzeugung beruht auf dem Prinzip der homogenen Nukleation aus der Gasphase. Hierzu werden gesättigte Gasflüsse von HNO_3 und H_2O in einem geeigneten Mischungsverhältnis in der Vorkammer abgekühlt und durchmischt. Für eine gute Verteilung der Aerosole in der Kammer durch den Mischventilator wird das Einleiterrohr am höchsten Punkt der Kammer angebracht.

Während H_2SO_4 nur in der kondensierten Phase vorliegt, müssen H_2O und HNO_3 als Mischungsverhältnis in der AIDA auch in der Gasphase bestimmt werden. Dazu werden ein Taupunktsensor und ein optisches Hygrometer bzw. ein Massenspektrometer mit chemischer Ionisierung verwendet. Der vom Taupunktsensor gemessene Frostpunkt erlaubt den H_2O - Partialdruck zu bestimmen. Das Funktionsprinzip des eingesetzten optischen Hygrometers (FISH) beruht auf der Fluoreszenzmethode und wird bei Zöger et al. [Zög99] beschrieben. Mit dem Instrument wird das Gesamtwasser gemessen, welches sich aus Tröpfchenwasser und dem Wasser in der Gasphase zusammensetzt. Ein Vorteil dieser Messung besteht in einer sehr hohen Zeitaufösung bei gleichzeitig guter Genauigkeit .

Anhand von Filterproben und ihrer anschließenden Analyse mit dem Ionenchromatographen wird der Gehalt an H_2SO_4 bzw. HNO_3 in den Partikeln ermittelt. Bei der Bestimmung der Gesamtmenge Schwefelsäure liefern die Ergebnisse der Ionenchromatographie eine massengewichtete Konzentration C_m , die in eine volumengewichtete Konzentration C_v umgerechnet werden kann. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den, aus den gemessenen Größenverteilungen (Abbildung 3.2), abgeleiteten Volumenkonzentrationen, liefert gute Übereinstimmungen.

Mittels Mobilitätsanalysen werden an der AIDA die Größenverteilungen der Aerosole bestimmt. Für die AIDA Experimentierbedingungen, wie geringer Druck und niedrige Temperatur wurde von Seifert [Sei99] ein kommerzieller differentieller Mobilitätsanalysators (LPT DMA) angepasst. Damit können die Teilchen unter unveränderten Umgebungsbedingungen nach verschiedenen Größen selektiert werden und von einem anschließenden Kondensationskernzähler registriert werden. Aus messtechnischen Gründen kann diese Methode nur an schwefelsäurehaltigen Teilchen angewandt werden, da sich in diesem Fall Restkerne bilden, die den Übergang zum Kondensationskernzähler überdauern, der sich bei Raumtemperatur befindet. Im Falle von binären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ist dieser Übergang der Teilchen zur Raumtemperatur nicht möglich.

Die FTIR Spektroskopie kann unter günstigen Bedingungen, wie z.B ausreichend viele Aerosole, zur Bestimmung einer mittleren Teilchenzusammensetzung und der

Existenz von festen Phasen eingesetzt werden. Mit einem weiteren optischen Nachweisgerät werden Streulichtmessungen von polarisiertem Laserlicht zur Bestimmung von Phasenübergängen durchgeführt. Da wird das sowohl in Vorwärts - als auch in Rückwärtsrichtung von Aerosolen in einem Volumen von $1,8 \text{ cm}^3$ gestreute Laserlicht mittels Photomultiplier gemessen [Sch]. Hierbei wird zwischen parallel und senkrecht polarisiertem gestreuten Licht unterschieden, sodass daraus Schlüsse über Form der Teilchen und damit ihre Phase gezogen werden können.

Die Kammer kann über ein leistungsstarkes Pumpsystem und zusätzlich über einen Expansionsbehälter abgepumpt werden. Dadurch können schnelle Druckvariationen, die zu adiabatischen Temperaturerniedrigungen im Gas führen, realisiert werden. Die aus Aluminium bestehende Kammerwand mit einer Dicke von 2 cm zeichnet sich durch eine hohe Wärmekapazität aus und ihre Temperatur bleibt bei schnellen Temperaturvariationen unverändert. Während der Abpumpprozesse bildet sich in wandnähe ein relativ zur Gastemperatur warmer Bereich aus, der etwa 10 cm beträgt und 1–2 Grad über der mittleren Gastemperatur liegt. Gleichzeitig wird die Gasphase bei Temperaturvariationen von der Kammerwand kontrolliert, da diese mit Eis bedeckt ist und während des Abpumpens Wasser in die Kammer nachliefert. Dadurch erhält man die Möglichkeit, Eisübersättigung zu erreichen, wenn eine durch Eis an der Wand gesättigte Gasphase adiabatisch gekühlt wird. Das führt zu einem Zustand der Eisübersättigungen mit Werten bis zu 2,5. Dieser Zustand kann für einige Minuten aufrecht erhalten werden. Während der adiabatischen Prozesse werden auch Abweichungen der Teilchenzusammensetzung vom Gleichgewichtszustand untersucht. Typische Kühlraten der adiabatischen Pumpprozesse belaufen sich auf $-0,6 \text{ K/min}$ [Möh02].

Um Partikelbildung beim Einleiten von nicht ganz reiner synthetischer Luft zu vermeiden, wurde in der letzten Kampagne die Aufenthaltszeit der Luft in dem thermostatisierten Bereich durch ein langes Einleiterrohr verlängert. Vor dem Eintritt in die Kammer werden die so entstandenen Partikel mit einem Filter abgefangen.

3.2 Das Aerosolstrahlmassenspektrometer

Mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer vom MPI für Kernphysik werden im Rahmen der Aerosolanalyse Teilchenzusammensetzungen gemessen. Wie bereits bei Zink [Zin00] beschrieben wurde, liegt die Schwierigkeit der Bestimmung der Teilchenzusammensetzung zum einen in der Trennung von Teilchen und Gas und zum anderen im Nachweis einer möglichen schnellen Kompositionsänderung während einer Messung.

Am MPI-K in Heidelberg wurde ein Verfahren zur Analyse von Aerosolteilchen entwickelt, welches die erwähnten messtechnischen Schwierigkeiten überwindet und eine *in situ* Messung von Wolkenteilchen in der polaren Stratosphäre ermöglicht [Sch99a].

Ausgehend davon, wurde für die Experimente an der AIDA-Kammer eine Apparatur gebaut, deren Messmethode auf dem gleichen Prinzip beruht und in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

Die Anlage, mitsamt den notwendigen Anzeige- und Auslesegeräten, kann sowohl im Labor zu Kalibrationsmessungen als auch an der AIDA Kammer bei Kampagnenmessungen eingesetzt werden.

An der AIDA Kammer wird die Apparatur auf der ersten Ebene so montiert, dass die aerodynamische Linse in das Innere der Kammer ragt, um die Einflüsse der Kammerwand während einer adiabatischen Temperaturvariation zu verringern. Die Lage der Linse macht es notwendig, dass die Vakuuvorrichtung sowie das Massenspektrometer und die beiden Detektoren des Massenspektrometers (Abbildung 3.3) sich in dem thermostatisierten Zwischenraum der Kammer befinden. Versorgungs- bzw. Auslekabel werden nach außen geführt, wo die Anzeige- und Ausleseeinheiten aufgestellt werden.

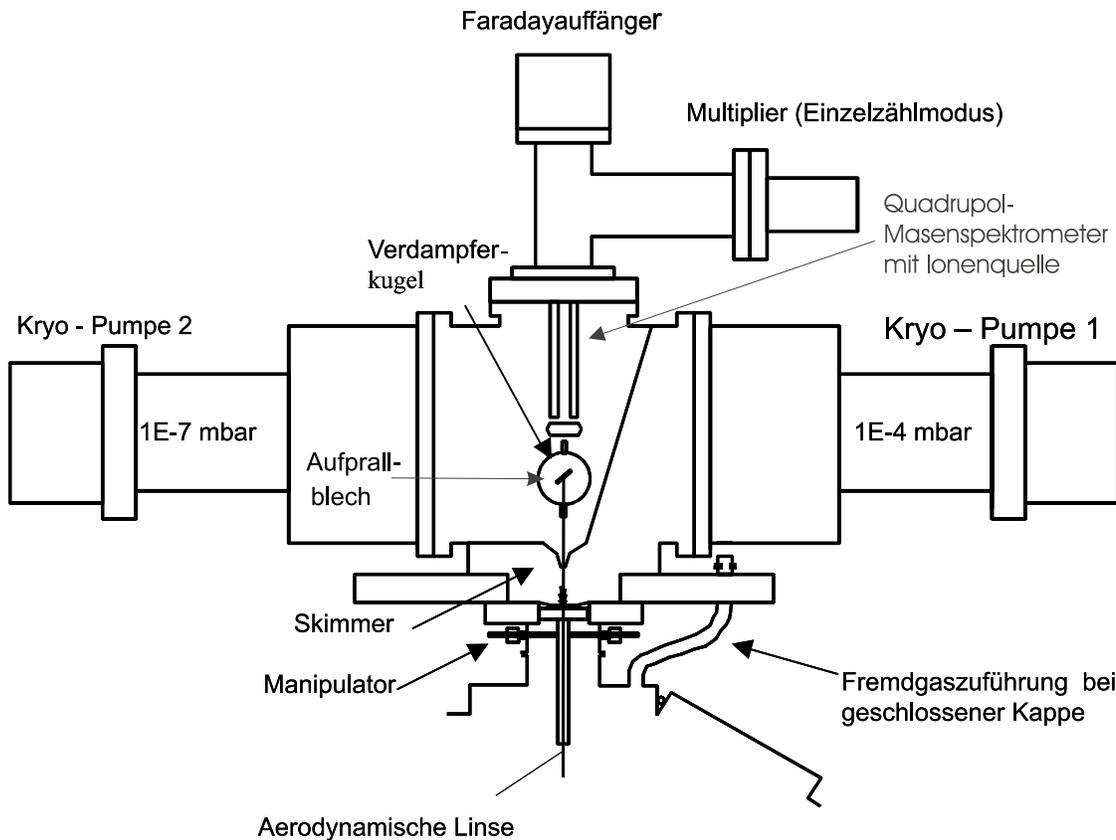


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aerosolstrahlmassenspektrometers ACMS.

Die aerodynamische Linse übernimmt die Aufgabe aus dem Inneren der Kammer, Gas und Aerosole anzusaugen und einen bestimmten Größenbereich zu einem feinen Strahl zu fokussieren. Durch geeignete Wahl der Größe der Skimmeröffnung, der Eintrittsöffnung in die 2.-te Kammer, kann bei niedrigen Gasphasenleitwerten

eine Teilchentransmission von über 90 % in die 2.-te Kammer erreicht werden, da die Kombination zweier Kryo-Pumpen ein schnelles Abpumpen der Gase ermöglicht. Somit können kondensierte Phase und Gasphase voneinander getrennt und ein Trennfaktor der Apparatur definiert werden. Er gibt an, in welchem Verhältnis die Anzahl der in der Verdampferkugel aus den Aerosolen erzeugten Gase zu den Luftteilchen, z.B. N_2 , stehen. Dieser lässt sich für optimale Einstellungen auf $3 \cdot 10^5$ abschätzen. Eine Veränderung der Teilchenzusammensetzung während Temperaturerniedrigungen, denen die Aerosole in einer adiabatischen Expansion bei dem Durchgang durch die Linse ausgesetzt werden, ist unter der vorliegenden Bedingungen sehr gut unterdrückt. Bei einem Gasfluss durch die Linse von 0,4 l/min ergibt sich eine ungefähre Aufenthaltsdauer der Teilchen in der Linse von 100 ms, sodass die Linsentemperatur keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Aersole haben kann, denn während der statischen Messphasen hat die gesamte Apparatur die gleiche Temperatur wie die AIDA Kammer. Dadurch werden die Teilchen beim Durchlauf durch die Linse keiner Temperaturschwankung ausgesetzt. Beim Verlassen der Linse werden die Teilchen durch Expansion auf Geschwindigkeiten beschleunigt, die im Mittel bei 150 m/s liegen. Dadurch beträgt die Flugzeit bis zu der Verdampferkugel Bruchteile einer Millisekunde. In dieser Zeit erfahren die Teilchen keine nennenswerte Änderung in ihrer Zusammensetzung [Voi].

Durch das differentielle Kammerpumpensystem wird schrittweise in der ersten Kammer die Gasphase bzw. in der Spektrometerkammer der Untergrund gesenkt. Beide Kammern werden von je einer Refrigerator-Kryopumpe der Firma Leybold be-pumpt. Sie haben eine N_2 -Saugleistung von 1500 l/s. Für einen AIDA-Kammerdruck von 180 mbar stellt sich in der ersten Kammer ein Druck von einigen 10^{-3} mbar und in der zweiten Kammer ein Druck von einigen 10^{-7} mbar ein. Durch den hohen Gasfluss in die erste Kammer belüftet sich die Kapazität der ersten und wichtigen Pumpe auf rund 16 Tage ununterbrochener Messzeit. Danach werden beide Pumpen abgeschaltet und die, während der Aufwärmphase der Pumpen freiwerdenden Gasflüsse mit Zusatzpumpen abgepumpt. Während einer Kampagne, die eine Dauer von 5-6 Wochen haben kann, wird die Dauer der effektiven Gasbelastung der ersten Pumpe zur Kontrolle aufgezeichnet. Die zuvor erwähnte Kapazität der rechten Kryopumpe (Abbildung 3.3) reicht für die Dauer der Kampagne nicht aus, sodass unabhängig von der momentanen Gasbelastung nach der Hälfte der Kampagne eine messfreie Zeit von einer Woche stattfindet, die der Gerätewartung dienen soll. Dabei werden auch die beiden Kryopumpen regeneriert.

In der Verdampferkugel werden die Teilchen von einem Aufprallblech am Weiterfliegen gehindert und verdampfen bei einer Temperatur von 100°C . Die Temperatur der Kugel und damit des Aufprallblechs ist durch die erzeugte Wärme in der darunter liegenden Ionenquelle, die einen Heizfaden enthält, bedingt. Die Kugel ist aus reinem Gold angefertigt und hat einen Innendurchmesser von 10 mm. Durch die Wahl der Kugelgeometrie verlassen die entstehenden Moleküle nach ca. 50 Wandstößen die Kugel vorzugsweise in Richtung Massenspektrometer. Als Analysegerät wird ein Quadrupolmassenspektrometer der Firma Balzers verwendet. Eine Ionenquelle mit einer sehr offenen Geometrie, um Memorieeffekte von leicht kondensierbaren Gasen

wie H_2SO_4 zu reduzieren, erzeugt Elektronen mit einer Energie von 70 eV, um die Moleküle zu ionisieren. Gleichzeitig tritt durch Elektronenstoß eine Fragmentation, der Moleküle auf. Eine genaue Beschreibung dieser Fragmentationsprozesse folgt in Kapitel 4.

Das Massenspektrometer besteht aus einem 8 mm Quadrupolstabsystems, welches die Ionen massenselektiert und anschließend an die beiden Nachweisinstrumente, ein Faradayauffänger oder ein Multiplier, leitet. Sie ergänzen sich gegenseitig in der Nachweiseffizienz, denn mit dem Faradayauffänger können größere Signale analog gemessen werden, während der Multiplier im Einzelzählmodus arbeitet. Der Betrieb mit leicht kondensierbaren Stoffen, wie H_2SO_4 , kann zu Ablagerungen auf den Oberflächen der Dynoden bis hin zu ihrer Zerstörung führen. Nach einer längeren Betriebszeit kann es daher zu Empfindlichkeitseinbußen kommen. Davon nicht betroffen sind die Messungen mit dem Faradayauffänger. Daher kann dieser für den gemeinsamen Signalbereich als Referenz genutzt werden, um jeweils die Empfindlichkeit des sehr viel empfindlicheren Multipliers zu bestimmen und auf einen konstanten Wert zu normieren. Dadurch können die Ergebnisse der Kalibration zur Auswertung der Messungen benutzt werden.

Mit Hilfe zweier mechanischer Manipulatoren, die von außerhalb der Kammer bedient werden, kann die Linse während einer Messung neu ausgerichtet werden, um eine höchstmögliche Signaleffizienz zu erreichen. Während einer Druckvariation kann der Aerosolstrahl leicht defokussiert werden und die Teilchen erreichen nicht mehr vollständig die Verdampferkugel. Für diesen Fall wird mit Hilfe dieser Manipulatoren die Linse nachjustiert. Durch ein sogenanntes "Verkippen" der Linse kann ein Messen der Signale der Gasphase ermöglicht werden, da der Aerosolstrahl von der Achse abgelenkt wird und die zweite Kammer nicht erreichen kann.

Zwischen den einzelnen Experimenten und während der Experimentvorbereitung wird das System mit Hilfe einer Verschlusskappe von der AIDA Kammer entkoppelt, um die Pumpkapazität der beiden Kryopumpen zu schonen. Eine Fremdgaszuführung erlaubt die Zugabe von Testgasen zu Kalibrationszwecken.

Mittels der dazu passenden Massenspektrometer-Ausleseprogramme können mit beiden Detektoren sowohl Massenspektren als auch Zeitmessungen aufgenommen werden. In Abbildung 3.4 sind zwei Multiplierspektren dargestellt. Der Messbereich der Massen liegt zwischen 5 und 105 amu. In beiden Beispielen sind im ausgefüllten Spektrum die Gasphase mit dem apparativen Untergrund dargestellt. Die Kammer war mit 180 mbar synthetischer Luft gefüllt und hatte bei einer Temperatur von 194 K Eis an den Wänden, sodas ein stratosphärischer Wasserpartialdruck vorlag. In den Spektren sind die Beiträge der synthetischen Luft auf den Massen 28 (N_2^+), 32 (O_2^+) und 40 (Ar^+) sowie 14 (N^+) und 16 (O^+) zu erkennen. Aus der Gasphase sind keine Beiträge auf den Massen 18 für Wasser und der Peakgruppe 48, 64, 80 und 98 für H_2SO_4 und der Peakgruppe 30, 46 und 63 für HNO_3 zu erwarten. Weitere Untergrundlinien, die stets im Restgasspektrum vorhanden sind, kommen von Kohlenwasserstoffen bzw. CO_2 (Masse 44), die jedoch für die Auswertung keine Bedeutung haben, da sie auf Massen liegen, die in die Auswertung nicht eingehen. Nach Einlass der Aerosole in die Kammer werden, wie in Abbildung 3.4 gezeigt,

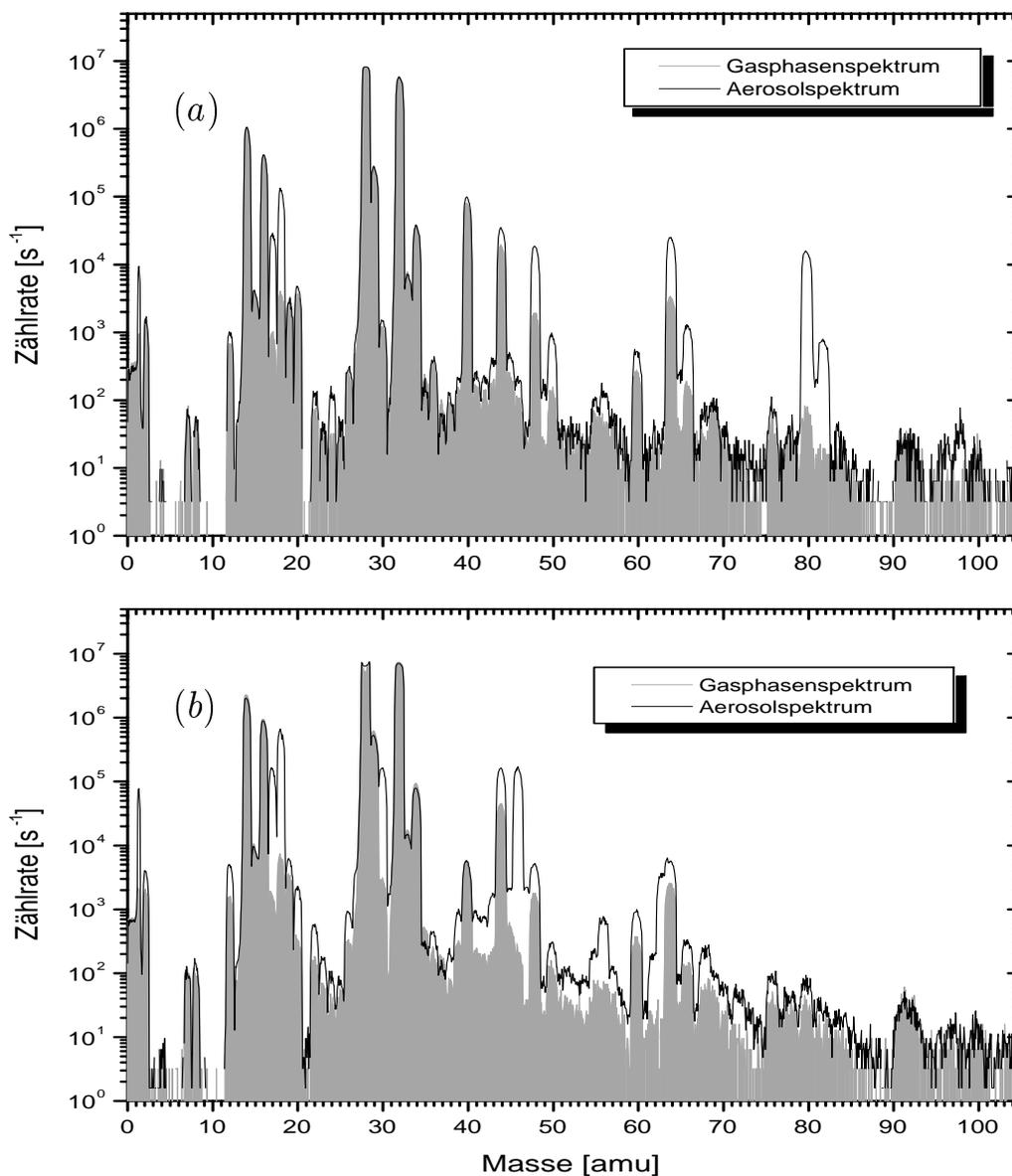


Abbildung 3.4: Massenspektrum eines binären H_2O/H_2SO_4 (a) und eines binären H_2O/HNO_3 (b) Systems mit Aerosolen (schwarze Linie) und ohne Aerosole (grau unterlegt) in der AIDA- Kammer bei 180 mbar und 194 K. Die grauen Massenpeaks zeigen die Gaszusammensetzung in der zweiten Pumpkammer des Massenspektrometers.

die Unterschiede zwischen kondensierter Phase und Gasphase im Spektrum deutlich sichtbar. Während die Signaturen der typischen Linien von Gasen der synthetischen

Luft und des apparativen Untergrundes unverändert bleiben, ist auf den Massen der beiden Peakgruppen, die H_2SO_4 und HNO_3 charakterisieren, ein Anstieg der Signale zu erkennen. Für die Analyse werden Messungen lediglich auf den wichtigsten Massen durchgeführt. Dazu gehören neben den erwähnten Aerosolpeaks von H_2SO_4 und HNO_3 das Wasser auf der Masse 18, und OH^+ auf der Masse 17, welches größtenteils durch Fragmentierung von H_2O in der Ionenquelle entsteht. Zu erkennen ist in Abbildung 3.4 in Spektrum (b) auch das isotopisch schwere Wasser (H_2^{18}O) auf der Masse 20.

Für H_2SO_4 liegt der ‘‘Mutterpeak‘‘ auf der Masse 98 und ist aufgrund der schnellen Umwandlung in die einzelnen Zerfallsprodukte nur schwer vom Untergrund zu unterscheiden. Die Zerfallsprodukte setzen sich zusammen aus (SO_3^+) mit der Masse 80, (SO_2^+) mit der Masse 64 und (SO^+) mit der Masse 48. Die Signaturen für HNO_3 sind der Mutterpeak auf Masse 63, die Masse 46 (NO_2^+) und die Masse 30 (NO^+). Diese können sowohl durch Dissoziation in der Verdampferkugel als auch durch Fragmentierung in der Ionenquelle entstehen.

Die Nachweisempfindlichkeit hängt sehr stark von der Sauberkeit des Systems ab, da vor allem H_2SO_4 und HNO_3 aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Innenwand der Verdampferkugel einen deutlichen Memorieffekt zeigen, bedingt durch vorhergehende Experimente. Die ermittelten Nachweisgrenzen für die einzelnen Substanzen in der kondensierten Phase liegen bei 200 pptv für H_2O , 20 pptv für H_2SO_4 und 10 pptv für HNO_3 und erlauben den Nachweis stratosphärischer Aerosolmengen. Anhand dieser hohen Nachweisempfindlichkeiten können Verunreinigungen wie z.B. Kohlenwasserstoffe in den Aerosolen und indirekt in der Gasphase, nachgewiesen werden. Für genaue Messungen ist es daher erforderlich, auf Reinheit in der Aerosolherzeugung und im Gasphasenuntergrund zu achten. Aus praktischen Überlegungen ist es sinnvoll, einen Kompromiss zwischen einer effektiven Ausnutzung der Messzeit und einer sehr hohen Nachweisempfindlichkeit zu finden. Wie schon erwähnt werden für die zeitabhängigen Messungen lediglich eine Auswahl von Massen verwendet. In diesem Modus werden die einzelnen Massen gezielt einprogrammiert und unterschiedlich lang eingestellt um für Peaks, auf denen niedrige Zählraten zu erwarten sind, eine genügend gute Statistik zu bekommen.

Die Messzeit für die einzelnen Massen kann bis auf 100 ms verkürzt werden. Dadurch kann eine sehr feinaufgelöste Darstellung der Zählraten erreicht werden.

In Abbildung 3.5 sind Zeitmessungen für ein binäres $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (a) und ein ternäres $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (b) System dargestellt. Diese dienen der Bestimmung der Teilchenzusammensetzungen im Gleichgewichtszustand bei konstanter Kammertemperatur und -druck. Durch ein geeignetes Kalibrationsverfahren können in beiden Fällen aus gemessenen Zählraten auf den einzelnen Massen die Teilchenzusammensetzung ermittelt werden.

Ein typischer Experimentablauf für das Aerosolstrahlmassenspektrometer an der AIDA-Kammer beginnt stets mit der Messung des apparativen Untergrundes, wenn die Linse verschlossen ist. Nach Öffnen der Verschlusskappe werden zunächst die Signale der Gasphase und nach Aerosoleinlass die der Aerosole gemessen. Für jeden dieser Abschnitte werden Spektren und geeignete Zeitmessungen aufgenommen.

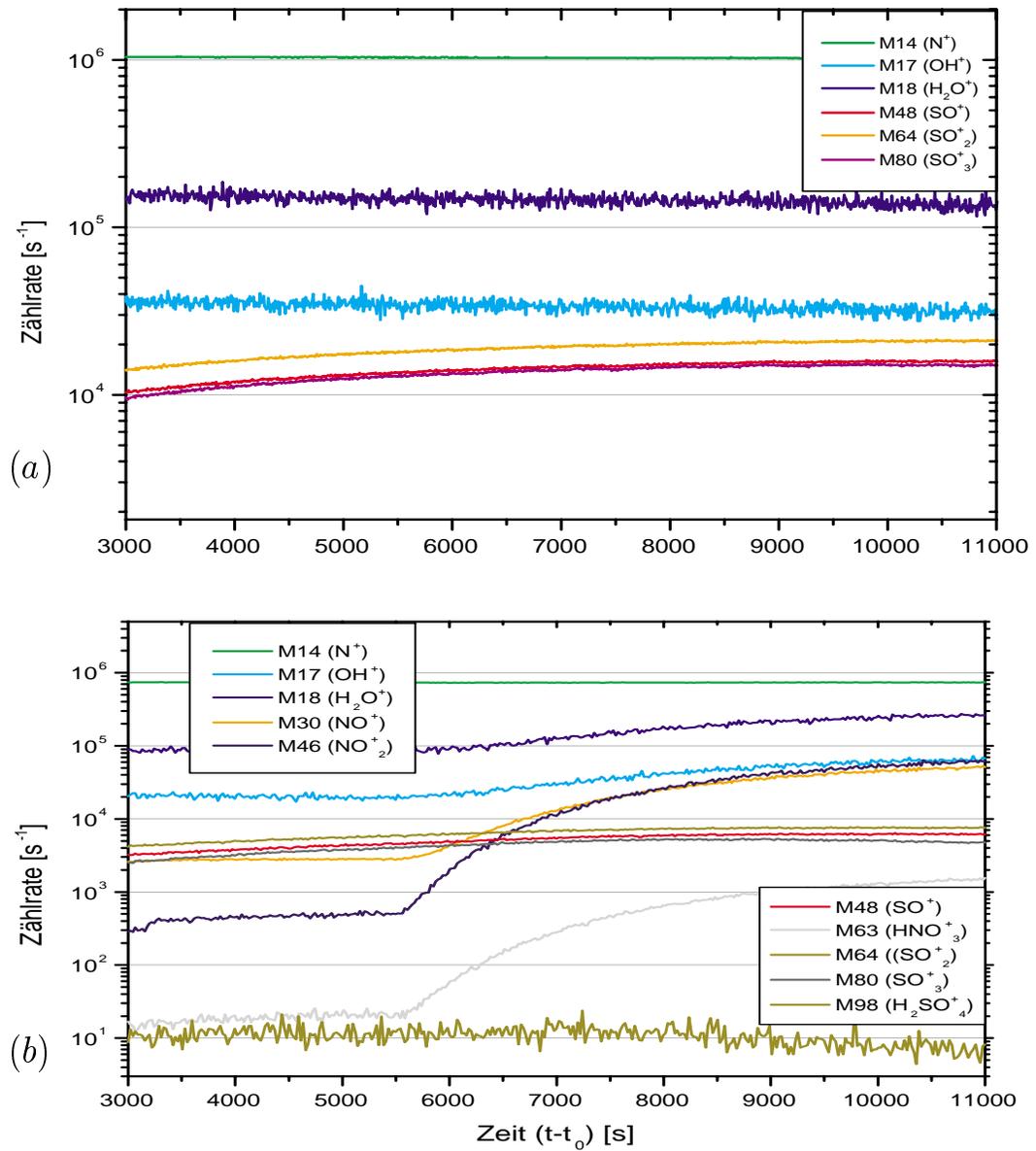


Abbildung 3.5: Beispiele einer Datenaufnahme für ein binäres H_2SO_4/H_2O (a) und ein ternäres $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ (b) System bei 180 mbar und 188 K (Experimente PSC5_8 bzw. PSC5_13 in Anhang B). Bild (b) zeigt die Zunahme von HNO_3 in den Aerosolen nach Einlass von NO_2 und O_3 .

Die Empfindlichkeitsbestimmung des Multipliers während der Kammerexperimente und die Kalibration vom Labor sowie ihre Normierung auf einen einheitlichen Bezugswert erlauben es, die gemessenen Zählraten auf den Aerosolpeaks über eine

gesamte Kampagne miteinander zu vergleichen.

3.3 Die aerodynamische Linse

Wie bereits erwähnt, wird eine aerodynamische Linse eingesetzt, um die kondensierte Phase von der Gasphase mittels Fokussierung der Aerosole zu trennen. Die Güte der Aerosolfokussierung und somit die Nachweiseffizienz der Aerosole hängt entscheidend von der Bestückung der Linse mit entsprechenden Lochblenden ab. Durch eine geeignete Kombination verschiedener Lochblenden ist es möglich, bei einem vorgegebenen Druck einen bestimmten Größenbereich an Teilchen zu fokussieren und damit der Messung zugänglich zu machen.

Ausgehend von einer Version für niedrige Drücke [Liu95a, Liu95b] wurde die Linse weiterentwickelt und den speziellen experimentellen Anforderungen angepasst. Einzelheiten zur Theorie und Arbeitsweise der Linsen sind in mehreren Veröffentlichungen wie z.B. bei Schreiner et al. [Sch98b, Sch99b] sowie in den Diplomarbeiten von Voigt [Voi97] und Schild [Sch98a] ausführlich beschrieben. Hier soll lediglich eine kurze Beschreibung der Funktionsweise sowie der Größen, die in der strömungsmechanischen Betrachtung der Teilchenfokussierung eine wichtige Rolle spielen, gegeben werden.

Aus den Erfahrungen der früheren Kampagnen [Zin00] zeigte es sich, dass es bei schnellen Druckvariationen zu Signalverlusten durch Strahldefokussierung kommen kann. Außerdem zeigte die Arbeitsweise der Linse vor dem Hintergrund eines relativ zur mittleren Gastemperatur warmen wandnahen Bereiches während einer schnellen Druckreduktion und der erwartungsgemäß größeren Teilchen, mit denen während dieser Kampagne experimentiert wurde, dass noch einige Verbesserungen erforderlich sind.

Als Bestandteil dieser Arbeit wurden für beide Kampagnen je eine Linse entwickelt und getestet, um die oben beschriebenen Nachteile in der Arbeitsweise der Linse zu beheben. Nach den Änderungen haben beide Linsen einen getesteten optimalen Arbeitsbereich für Teilchen mit einem Durchmesser von $0,3 - 5 \mu\text{m}$ und für einen Druckbereich zwischen $90 - 200 \text{ mbar}$. Während der Messungen an der AIDA Kammer zeigte es sich, dass diese guten Fokussiereigenschaften jeder Linse bis zu sehr niedrigen Drücken beibehalten werden. Ein Strahlverlust während einer Druckvariation würde zu Messlücken im gesamten Prozess führen. Daher ist es für die Entwicklung einer aerodynamischen Linse wichtig, alle hierfür relevanten Parameter genauestens aufeinander abzustimmen und die Linse gründlich zu testen.

In Abbildung 3.6 ist die Bestückung einer aerodynamischen Linse dargestellt. Diese setzt sich zusammen aus dem Edelstahlrohr, den einzelnen Lochblenden, den Distanzstücken und einer beschleunigenden Düse. Für die Fertigstellung der zweiten Linse wurde, im Vergleich zur ersten, ein längeres Strahlrohr verwendet. Damit wird mit dem längeren Rohr die Ansaugstelle der Linse aus dem wandnahen Bereich weiter ins Kammerinnere verlagert. In diese unterschiedlich langen Rohre werden 7 bzw. 9 Lochblenden eingesetzt werden. Beginnend mit der Ansaugstelle werden Blenden mit immer kleiner werdenden Innendurchmesser verwendet. Dies ermöglicht

eine stufenweise Fokussierung der unterschiedlich großen Teilchen beginnend mit den größeren Blenden für größere Teilchen bis hin zu den kleineren Blenden für kleinere Teilchen. Zwischen den Blenden werden Distanzstücke gelegt. Die Endöffnung übernimmt die Rolle einer beschleunigenden Düse. Durch ihre Form wird sie auch als Hutblende bezeichnet (siehe Anhang A).

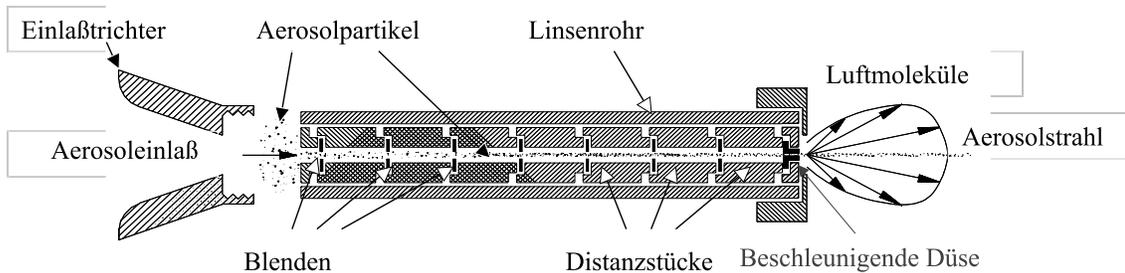


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung und Funktionsprinzip der aerodynamischen Linse [Ind].

Die benutzten Blenden wurden in den Werkstätten für Präzisionsmechanik G. Frey in Berlin angefertigt. Die Maße dieser Blenden sowie weitere Maße und Daten der einzelnen Linsenkomponenten sind in Anhang A zu finden. Die verwendeten Rohre wurden auf ihre Zentrizität ausgemessen und in Abhängigkeit davon sorgfältig ausgewählt.

Im Folgenden werden die Linsen mit LPSC5 und LPSC7 entsprechend den Kampagnen benannt, bei denen sie zum Einsatz kamen.

Die Anforderungen an eine Linse ergeben sich aus den Zielsetzungen für ein Experiment, wobei aus den Ergebnissen und Beobachtungen der Arbeitsweise einer Linse während vorangegangener Kampagnen wichtige Informationen gewonnen werden.

Die Verlängerung der zweiten Linse war notwendig, da Temperaturmessungen innerhalb der Kammer während der vorhergehenden Kampagne vor allem bei schnellen

Temperaturänderungen einen im Vergleich zur mittleren Gastemperatur T_g wärmeren wandnahen Bereich ergaben. Zusätzlich zum längeren Rohr wurde auch ein Einlasstrichter (s. Abbildung 3.6) angefertigt, der die Linse weiter verlängert und somit die Aerosole von außerhalb des warmen Bereiches ansaugen soll.

Die Druckvariation zur Leewellensimulation hat Auswirkungen auf die Intensität der Signale, da der Aerosolstrahl empfindlich vom Druck beeinflusst wird. Intensitätsschwankungen wirkten sich jedoch nicht auf die Bestimmung von Molverhältnissen aus, da diese eine relative Aussage darstellen. Nach der Linsenjustage mittels der beiden Manipulatoren, die zu einer maximalen Signalintensität führt, kann es während einer schnellen Druckänderung zu Signalschwankungen durch Defokussierung des Strahls kommen. In diesem Fall wird die Linse mittels der beiden Manipulatoren wieder in die richtige Stellung gebracht. Um druckabhängige Intensitätsschwankungen und den möglichen Extremfall eines Strahlverlustes zu vermeiden, sollte die Linse so bestückt sein, dass sie die Aerosole zu einem sehr dünnen Strahl fokussiert und über einen größeren Druckbereich stabil arbeitet.

Da durch die physikalisch-chemischen Prozesse, denen die Aerosole während einer Leewellensimulation unterworfen sind, wobei ein Quellen und Gefrieren der Aerosole zu erwarten ist, werden die Größenverteilungen der nachzuweisenden Aerosole zu größeren Durchmessern verschoben. Somit wird für die Bestückung der Linse mit geeigneten Blenden auch die Größe der Aerosole einen bestimmenden Einfluss haben. Die hier dargestellten Linsen wurden entsprechend diesen Anforderungen entwickelt und getestet. Für eine gute Arbeitsweise der Linse muss auch beim mechanischen Zusammenbau auf eine sehr hohe Passgenauigkeit der einzelnen Komponenten geachtet werden. Die Ergebnisse von Testmessungen sollen nun im weiteren Verlauf dargestellt werden.

3.3.1 Vermessung des Strahls

Die Messmethodik, mit der die Charakterisierung der Linseneigenschaften vorgenommen wurde, sowie eine ausführliche Beschreibung der Testanlage ist bei Schild [Sch98a] zu finden. Eine Schemazeichnung dieser Anlage ist in Anhang A dargestellt. Da wird der Strahldurchmesser des gausförmigen Profils, in dem sich 90% der Aerosole befinden, mit $2 \cdot \delta$ definiert. Der Mittelpunkt des Aerosolstrahls ist dann die 50 % Schwelle. Dieser wird angegeben, wenn von der absoluten Lage des Strahls die Rede ist. Mit dem gleichen Versuchsaufbau hat man auch die Möglichkeit, ein Strahlprofil in Abhängigkeit vom Vorkammerdruck der Linse und der Teilchengröße aufzunehmen. Die für diese Testmessungen notwendige Druckreduktion wurde durch zusätzliches Abpumpen in dem Bereich vor der Linse erreicht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Die Messungen am Teststand wurden mit vier verschiedenen Teilchengrößen durchgeführt: $0,3 \mu\text{m}$; $1,0 \mu\text{m}$; $3,0 \mu\text{m}$; $5 \mu\text{m}$. Die Begrenzung des Bereiches der Teilchendurchmesser ist durch den Aerosolgenerator MAG2000 vorgegeben. Dieser wurde von der Firma Pallas hergestellt. Die Messung der Größenverteilung und Anzahlkonzentration der Aerosole beruht auf der Methode der gleichzeitigen Streulichtmessung. Die dafür eingesetzten Photomultiplier wurden auch von der gleichen Firma hergestellt und in

ihrem Aufbau dieser speziellen Methodik der Unterdruckmessungen gegenüber Atmosphärendruck angepasst. Die mit einer Koronaentladeinheit positiv geladenen Tröpfchen können mit einer Strommessung nachgewiesen werden.

3.3.2 Strahldurchmesser

Die Messungen zur Bestimmung des Strahldurchmesser werden in einer Ebene auf zwei zueinander senkrecht stehenden Achsen durchgeführt. Somit können mögliche Exzentrizitäten des Strahlprofils ermittelt werden. Im Gegensatz zu den Eigenschaf-

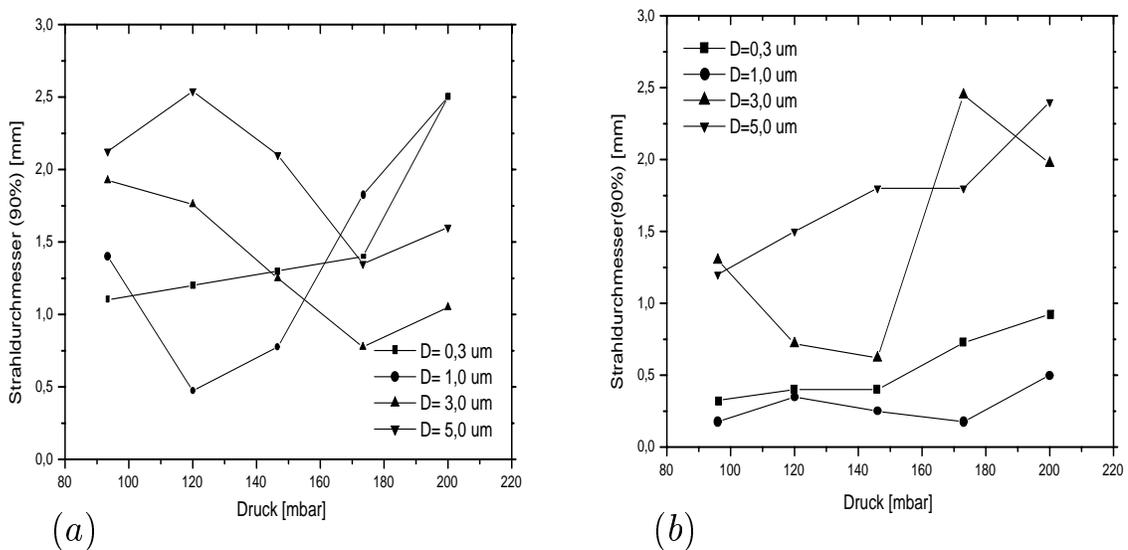


Abbildung 3.7: Strahldurchmesser für LPSC5 (a) LPSC7 (b) für verschiedene Teilchengrößen D in Abhängigkeit vom Druck.

ten der Linsen aus vorangegangenen Kampagnen zeichnen sich diese beiden Linsen für den gesamten Druckbereich durch Strahldurchmesser aus, die kleiner als 3 mm sind. Ähnliche Messungen zur Untersuchung des Strahlprofils der Linsen aus früheren Kampagnen zeigten einen oberen Grenzwert von 9 mm. Erwartungsgemäß verhalten sich Teilchen mit kleinerem Durchmesser anders als Teilchen mit größerem Durchmesser. Diesen Effekt kann man anhand strömungsmechanischer Betrachtungen erklären. Für eine gute Fokussierung hat jede Blende einen optimalen Arbeitsbereich. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass die Teilchen die Fähigkeit haben, den Stromlinien des Trägergases um ein Hindernis zu folgen. Die Größe, die diese Eigenschaft der Teilchen beschreibt, ist die Stokeszahl (s. Schild [Sch98a]) und ist u.a. abhängig von der Größe des Hindernisses. Im Falle großer Stokeszahlen behält das Teilchen seine ursprüngliche Bewegungsrichtung. Daher gibt es für eine bestimmte Geometrie auch einen "optimalen" Wert für die Stokeszahl. Sollte dieser Wert nun

für einige Blenden erreicht sein, werden die Teilchen hinter der Blende auf die zentrale Achse fokussiert. Sowohl kleinere Teilchendurchmesser als auch ein wachsender Druck würde eine Abweichung von diesem Optimum der Stokeszahl bedeuten und somit auch eine Vergrößerung des Strahldurchmessers verursachen.

Abbildung 3.7 zeigt die gemessenen Strahldurchmesser der beiden Linsen für verschiedene Teilchengrößen in Abhängigkeit vom Druck. Für beide Linsen beträgt die optimale Teilchengröße, die über einen sehr großen Druckbereich gut fokussiert wird, $1,0 \mu\text{m}$. Hier liegt die Stokeszahl für eine Vielzahl von mittelgroßen Blenden im Bereich des Optimum. Kleinere Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von $0,3 \mu\text{m}$ werden bei höheren Drücken schlechter und bei niedrigeren Drücken allerdings besser fokussiert, da sie sich im Bereich der optimalen Stokeszahl der kleineren Blenden befinden. Für die Blenden mit großem Durchmesser, wird die optimale Stokeszahl erst bei höheren Drücken erreicht. Hier werden größere Teilchen optimal fokussiert. Auf diese Teilchengröße haben allerdings die kleinen Blenden eine defokussierende Wirkung, sodass der ermittelte Strahldurchmesser dadurch etwas vergrößert wird. Ein ähnliches Strahlprofil erhält man für die andere Achse. Der Strahldurchmesser liegt für beide Linsen im gesamten Druckbereich unter 3 mm .

3.3.3 Strahlstabilität

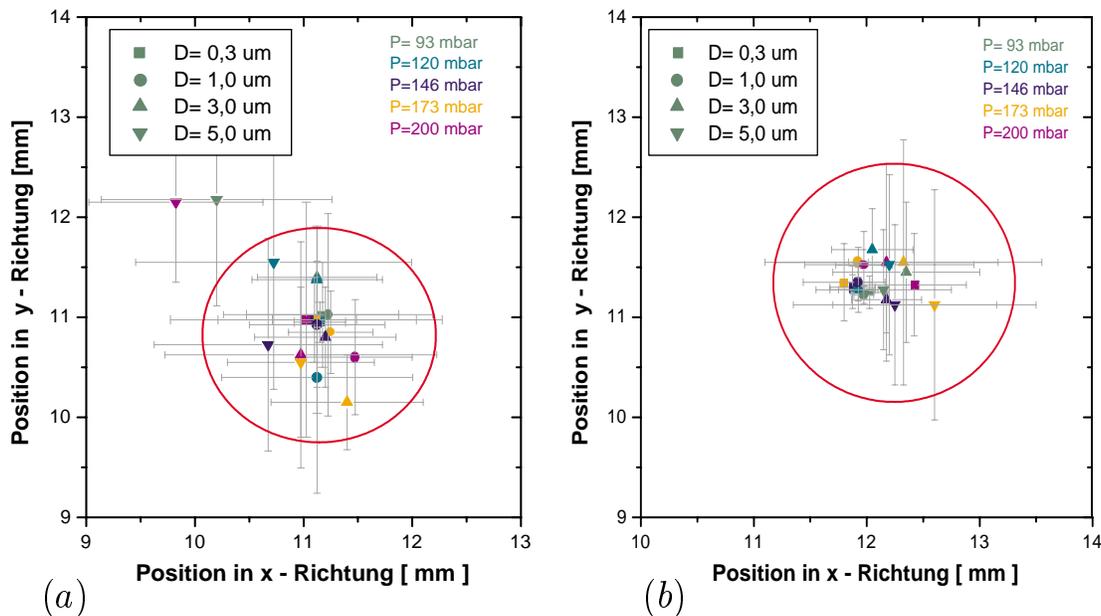


Abbildung 3.8: Positionen der Strahlmittelpunkte für LPSC5 (a) LPSC7 (b) für verschiedene Teilchendurchmesser D in Abhängigkeit vom Druck P . Der Kreis stellt die Öffnung der Verdampferkugel am Massenspektrometer dar.

Eine stabile Funktion der Linse und konstante Signalintensitäten sind gewährleistet, wenn während einer Druckvariation der Strahlmittelpunkt die eingezeichnete

Öffnung der Verdampferkugel nicht verlässt. Messungen hierzu wurden für beide Linsen durchgeführt und werden im Weiteren vorgestellt.

In Abbildung 3.8 sind die Strahlmittelpunkte für verschiedene Teilchengrößen in Abhängigkeit vom Druck für die Linsen LPSC5 (a) und LPSC7 (b) aufgetragen.

Die Kugelöffnung hat einen Durchmesser von 2,5 mm und ist in beiden Abbildungen als Kreis eingezeichnet. Die Strahlmittelpunkte sind für die unterschiedlichen Teilchengrößen (verschiedene Markerformen) bei verschiedenen Drücken (farblich gekennzeichnet) aufgetragen. Die Fehlerbalken stellen noch einmal den jeweiligen Strahldurchmesser $2 \cdot \delta$ dar. Es ist zu erkennen, dass alle Teilchengrößen jeweils zu einem stabilen Strahl fokussiert werden, der sich für den gesamten Druckbereich innerhalb der Fläche der Kugelöffnung befindet. So wird sichergestellt, dass es bei Messungen in diesem Druckbereich zu keinen Signalverlusten kommen wird. Im weiteren Verlauf wird gezeigt, dass dieser Druckbereich der stabilen Signale zu niederen Drücken sehr viel größer ist.

3.3.4 Linearitätsmessung der Linse

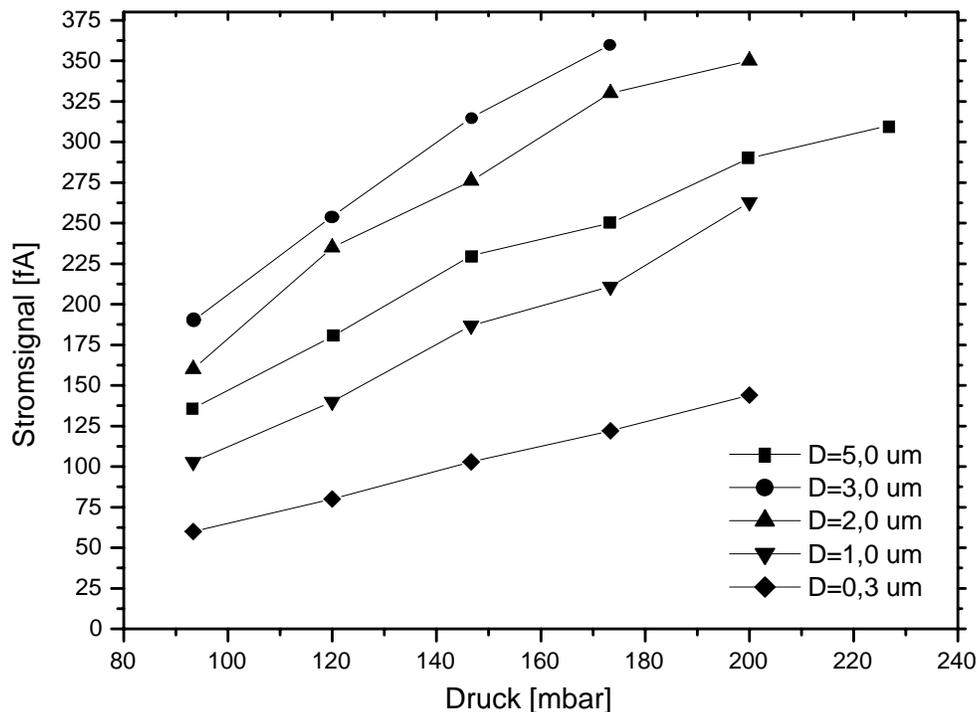


Abbildung 3.9: *Linearitätsmessung der AIDA-Linse LPSC5.*

Die Linearität einer Linse beschreibt die Fokussiereigenschaften in Abhängigkeit vom Druck und zeigt, dass die Anzahl der registrierten geladenen Tröpfchen proportional zum Druck ist. Es werden die nachgewiesenen Ströme der fokussierten und geladenen Aerosole bei verschiedenen Druckwerten aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messung für die Linse LPSC5 sind in Abbildung 3.9 gezeigt und werden hier beispielhaft auch für die Linse LPSC7 angeführt.

Ein direkter Vergleich der Ströme untereinander ist nicht möglich, da diese sehr empfindlich von den Einstellungen der verwendeten Flüsse an der Koronaentladeeinheit abhängig sind. Unveränderte Bedingungen hat man lediglich für den Verlauf einer Messreihe. Demnach sind diese Angaben nur als relative Größen zu bewerten. Verluste von Aerosolen auf dem Weg in und durch die Linse haben einen erheblichen Beitrag auf die Bestimmung der Aerosolströme bei Linearitätsmessungen. Dieser Effekt und dessen Ursachen werden von Schild [Sch98a] ausführlich behandelt. Eine nachweisbare Größenabhängigkeit des Maximalstroms ist durch das voneinander abweichende Verhalten von Teilchen unterschiedlicher Größe in der Linse gegeben. Die Ergebnisse der Linearitätsmessungen zeigen, dass für den dargestellten Druckbereich eine gute Funktionsweise der Linse gegeben ist. Weder für große noch für kleine Teilchen führen die Abweichungen von der optimalen Stokeszahl der einzelnen Blenden zu einer Strahldefokussierung und schließlich zu einem Einbruch der Stromsignale.

Kapitel 4

Kalibration und Aufbereitung der Daten

Das in Kapitel 3 beschriebene Aerosolstrahlmassenspektrometer misst Teilchendichten im Liniensprung-Verfahren. Dafür werden bestimmte Massenlinien ausgewählt und die Ionenströme bzw. ihre Zählraten registriert. Um aus diesen eine Größe abzuleiten, die die Zusammensetzung der Aerosole wiedergibt, muss das System kalibriert werden. Dafür wurden Methoden entwickelt, um genau die relevanten Gase und damit ihre Massenlinien zu kalibrieren. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ Aerosole können diese nicht mit der gleichen Methode kalibriert werden. Für das binäre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ werden dem System Teilchen bekannter Zusammensetzung zugeführt und das Verhältnis der Zählraten von Massenpeaks bestimmt, auf denen Wasser und Schwefelsäure gemessen werden. So erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen Teilchenzusammensetzung und den gemessenen Zählraten.

Anders wird bei dem binären System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ vorgegangen. Hier werden spezifische Empfindlichkeiten ermittelt, die sich aus den Partialdrücken der entsprechenden Substanzen in der Verdampferkugel ableiten lassen. Beide Methoden und ihre Ergebnisse werden in diesem Kapitel dargestellt und beschrieben. Selbst bei der Stabilität des Faradayauffängers muss die Empfindlichkeit des Gesamtsystems regelmäßig überprüft werden.

4.1 Dissoziation in der Verdampferkugel

Der erste Prozess, der für den Zerfall der Ausgangssubstanzen in chemisch stabile Endprodukte verantwortlich ist, findet in der Verdampferkugel statt. Der gebündelte Aerosolstrahl wird in der 100°C warmen Verdampferkugel durch ein Aufprallblech geblockt und die Aerosole verdampft.

Die so entstandenen Moleküle unterliegen molekularen Bedingungen bei denen Stoßwechselwirkungen lediglich mit der Kugelwand möglich sind. Anschließend verlassen sie die Kugel zu 60 % durch den Auslass zum Spektrometer. Die verbleibenden 40 % werden die Kugel durch die Eintrittsöffnung wieder verlassen.

Bei einer ausreichend hohen Aerosoldichte ergibt sich in der Kugel ein dynamisches Gleichgewicht zwischen eintreffenden Aerosolen und dem austretenden Gas.

4.2 Binäres System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

4.2.1 Dissoziation von H_2SO_4

Abbildung 4.1 zeigt für wässrige Schwefelsäureaerosole einen Vergleich von einem gemessenen Massenspektrum (roter Verlauf) mit Literaturwerten (graue Balken) bei gleichen Ionisierungsenergien in einem ausgewählten Ausschnitt des Massenbereichs. Bei Zink [Zin00] wurde gezeigt, dass ein Verdampfen der Aerosole direkt

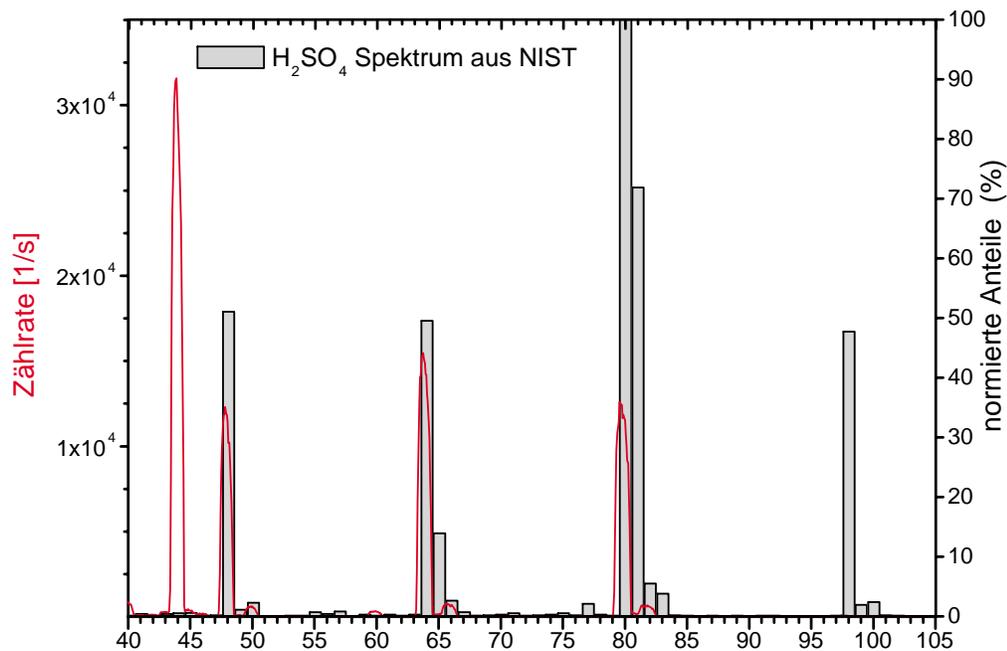


Abbildung 4.1: Vergleich von gemessenem H_2SO_4 -Spektrum mit Literaturwerten bei gleicher Ionisierungsenergie von 70 eV (entnommen aus NIST[NIS99]). Die Einträge in dem Vergleichsspektrum stellen auf den höchsten Peak auf Masse 80 normierte relative Häufigkeiten dar. Der Peak auf der Masse 44 weist auf CO_2 im Restgasspektrum hin.

in der Ionenquelle zum Fragmentationsmuster führt, ähnlich wie in der Literatur beschrieben. Hierbei sind die Signalintensitäten des Mutterpeaks auf der Masse 98

vergleichbar mit den Peaks auf den Massen 48, 64 und 80. Eine Abweichung, wie sie hier im Beispiel zu erkennen ist, deutet auf einen zusätzlichen Prozess, einer Dissoziation, in der Verdampferkugel hin. Dadurch wird nur ein Teil der gesamten H_2SO_4 die Ionenquelle erreichen. Für ein besseres Verständnis hierfür betrachtet man die Dissoziation von H_2SO_4 an den Kugelwänden gemäß



Sie läuft mit einer sehr hohen Effizienz ab, wie Berechnungen der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion mittels tabellierter Werte für Standardenthalpie und Standardentropie [Cha98] zeigen. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier nimmt der Dissoziationsgrad von H_2SO_4 mit abnehmender Aerosolmenge zu. Dadurch steigt der Anteil an dissoziiertem SO_3 , welches sich im weiteren Verlauf gemäß:



in die angeführten Produkte zersetzt.

Der zusätzliche Beitrag der Zersetzungsprodukte aus der Kugel muss für die Kalibration und anschließend bei der Kampagnenmessung berücksichtigt werden. Von großer Bedeutung ist hierbei der Beitrag des Wassers aus Reaktion (4.1) Es wird gleichzeitig mit dem Tröpfchenwasser auf der Masse 18 gemessen. Dieser zusätzliche Beitrag ist abhängig von der Aerosolmenge und muss vom gemessenen Signal der Masse 18 abgezogen werden. Die Bestimmung dieses Beitrags sowie die Berechnung der Gesamtschwefelsäure aus den Anteilen der Zersetzungsprodukte ist Ziel der Kalibration und wird benutzt zur Bestimmung von Molverhältnissen.

4.2.2 Methodik und Ergebnisse der H_2SO_4/H_2O -Kalibration

Für die Kalibration des Aerosolstrahlmassenspektrometers mit H_2SO_4/H_2O Tröpfchen wurde im Labor ein Messstand aufgebaut, der es ermöglicht, Aerosole vorgegebener Konzentration zu erzeugen und diese anschließend in das Massenspektrometer einzuleiten.

Einzelheiten über Aufbau und Messverfahren sind der Arbeit von Knopf [Kno99] zu entnehmen. Abweichend davon wurde als Bestandteil dieser Arbeit ein neuer Aerosolgenerator aufgebaut und optimiert, der durch seine Wirkungsweise ein hohes Maß an Sicherheit während der Messung und eine sehr gute Effizienz und Reproduzierbarkeit der Aerosolproduktion bietet [Bö00, Wie99].

In Abbildung 4.2 ist das Funktionsschema des neuen Aerosolgenerators dargestellt. Dieser Methode liegt die Idee zugrunde, Aerosole mittels homogener Nukleation zu erzeugen. In einem beheizbaren Kupferblock **Cu** befindet sich in einem Glasröhrchen ein kleiner Vorrat **S** an hochkonzentrierter Schwefelsäure. Der Röhrcheneinlass bzw. -auslass befindet sich außerhalb des Kupferblocks und hat somit Raumtemperatur. Bei regelbaren Temperaturen zwischen 110°C und 145°C wird durch einen Flussregler **Fc1** Stickstoff mit einem geringen Fluss in diesen Vorratsbehälter geleitet. Damit wird die über der Flüssigkeitsoberfläche befindliche gasförmige H_2SO_4 und H_2O zu

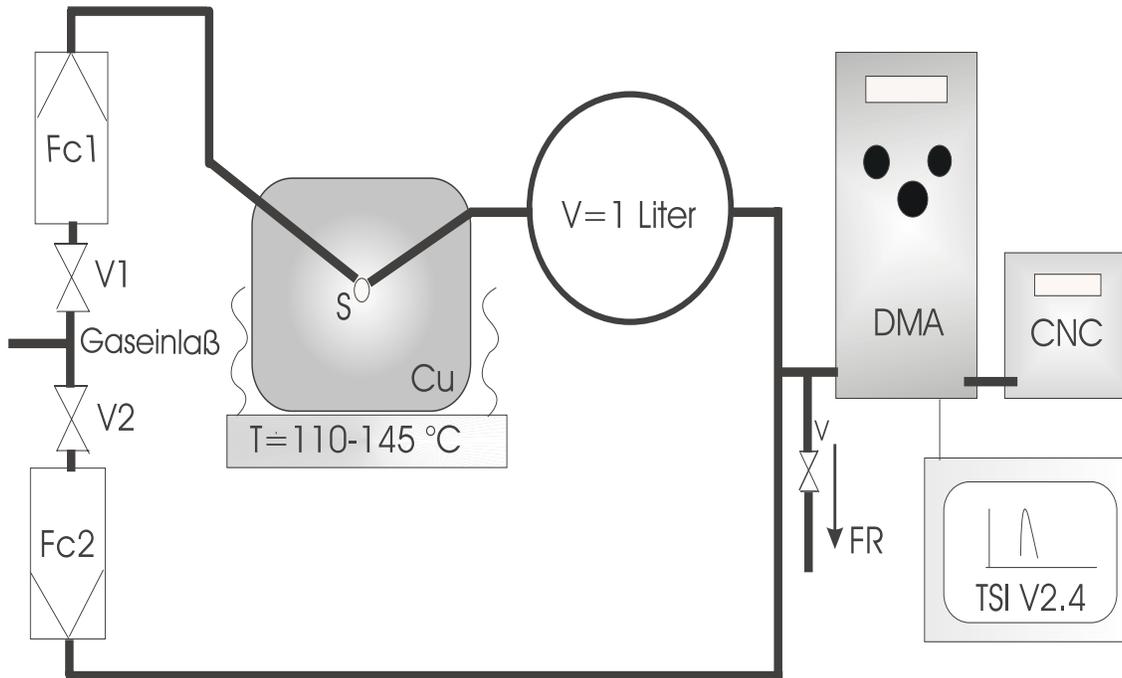


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Laboraufbaus zur Aerosolproduktion.

dem Röhrenauslass geführt. Hier wird aufgrund großer Temperaturgradienten homogene Nukleation auftreten. Die anschließende Verdünnungsstufe wird eingesetzt, um die hohe Anzahlkonzentration der erzeugten Aerosole auf einen Wert zu verringern, der mit der Anzahlkonzentration in der AIDA-Kammer vergleichbar ist. Damit können Aerosole mit einem mittleren Durchmesser von einigen 100 nm erzeugt werden. Abbildung 4.3 zeigt eine typische Größenverteilung bei entsprechender Anzahlkonzentration. Der Nachweis sowie das Zählen der Kerne wird mit einem differentiellen Mobilitätsanalysator **DMA** und einem in Folge geschalteten Kondensationskeimzähler durchgeführt. Die Auslese sowie die Ausgabe auf einen Bildschirm erfolgt mit einem PC und der von der Fa. TSI gelieferten Steuer- und Ausleseprogramme.

Die großen Vorteile dieser Methode liegen in der Möglichkeit der Erzeugung von sauberen Aerosolen mit einer gut definierten aber auch variierbaren Größenverteilung, die sehr gut reproduzierbar ist. Gleichzeitig wird mit diesem Aufbau zur Erzeugung von Schwefelsäureaerosolen auch der große Vorteil einer sehr kompakten und einfachen Anlage unter der Verwendung einer geringen Menge an hochkonzentrierter Schwefelsäure gegeben.

Die so erzeugten Teilchen werden in einen Flowreaktor **FR** eingeleitet. Hier werden sie durch das Schwefelsäurebad einer vorgegebenen Konzentration konditioniert. In Abbildung 4.4 ist das Schema dieses Flowreaktors dargestellt. Zu erkennen sind neben dem Schwefelsäurebad, der Aerosoleinlass, der Auslass mit der aerodynamischen Linse und der doppelwandige Kühlmantel. Das Strömungsrohr wird von einem

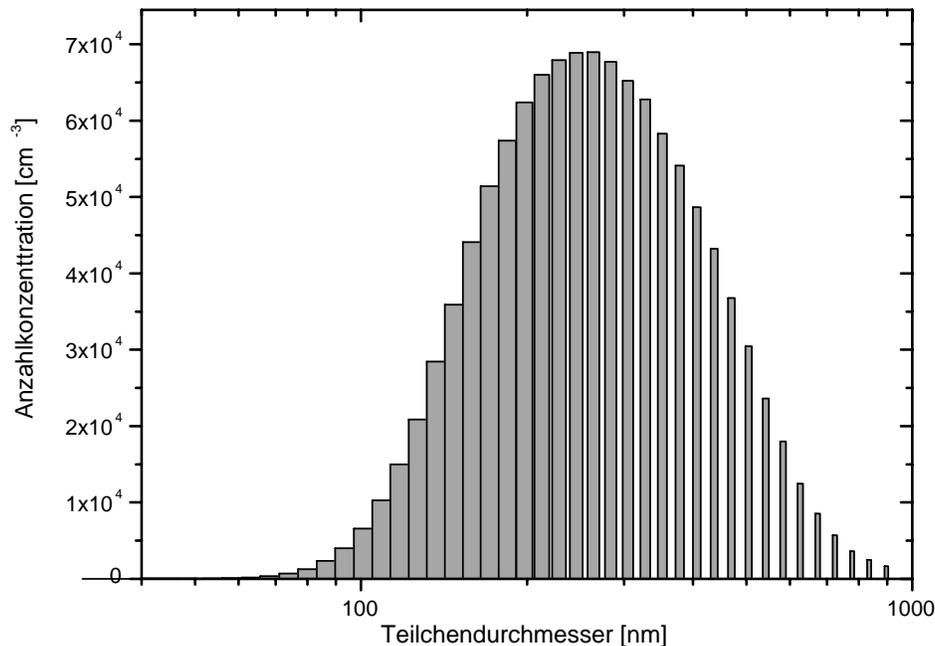


Abbildung 4.3: Bei Kalibrationsmessungen mit dem DMA aufgenommene Aerosolgrößenverteilung.

Kryostaten gekühlt, in dem wahlweise Ethanol oder Silikonöl in einem geschlossenen Kreislauf durchströmt wird. Eine ähnliche Anordnung wurde auch von Lovejoy und Hanson [Lov95] verwendet. Im Flowreaktor kontrolliert die Schwefelsäurelösung die H_2O -Gasphase und die Zusammensetzung der durchströmenden Teilchen. Aufgrund ihrer Größe ist der Kelvin-Effekt bei diesen Messungen zu vernachlässigen. Durch eine geeignete Dimensionierung des Flowreaktors und der Wahl der Lösung im Bad werden die Aerosole während ihrer Aufenthaltszeit im Strömungsrohr einen Gleichgewichtszustand mit dem Bad erreichen. Somit werden die Teilchen im Gleichgewicht die Zusammensetzung der Konditionierungslösung annehmen.

Die H_2O -Gasphase ist in großem Maß von der Temperatur abhängig. Ihr Dampfdruck bei Raumtemperatur beträgt einige Zehntel mbar. Dies bedeutet, dass unter Verwendung einer besonders wässrigen Konditionierlösung die Aerosolmessung trotz eines guten Trennfaktors zwischen kondensierter und gasförmiger Phase im System des Massenspektrometers durch den Beitrag des Wassers so beeinflusst wird, dass man das Wasser im Aerosol nicht genau genug messen kann. Nur bei hochkonzentrierter Schwefelsäure war der Wasserpartialdruck niedrig genug, um auch bei Raumtemperatur Messungen durchzuführen.

Die Ergebnisse der beiden Kalibrationsmessungen, die den einzelnen AIDA Mes-

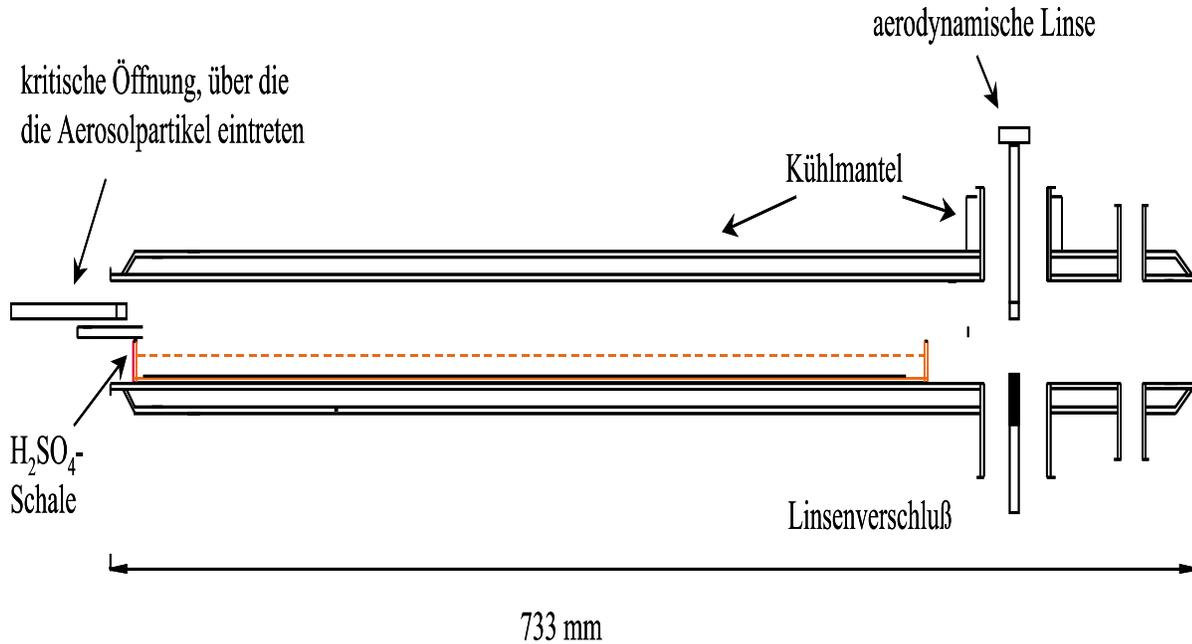


Abbildung 4.4: Schema des Flowreaktors, der zu Kalibrationszwecken im Labor verwendet wird. Entnommen aus [Kno99].

skampagnen vorangingen, sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Aus dieser Geraden lässt sich nun der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der gemessenen Zählraten auf der Masse 18 und der Summe der Schwefelsäurelinien und dem Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ableiten.

Aus den Punkten der ersten Kalibrationsmessungen (Abbildung 4.5, offene Symbole), die bei einer Temperatur von 253 K durchgeführt worden sind, ist zu erkennen, wie das Verhältnis der Zählraten bei wässrigen Lösungen, also höheren Molverhältnissen, abflacht. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt kann eine ungleichmäßige Kühlung und somit eine höhere Temperatur im Linsenbereich sein. Daher wurden mehrere Temperatursensoren entlang des Flowreaktors und der Linse angebracht und während der Kalibrationsmessungen ausgelesen. Die aufgezeichneten Temperaturprofile zeigten entlang des Flowreaktors eine gleichmäßige, durch die Kühlflüssigkeit vorgegebene Temperatur. Für den Linsenbereich (vgl. Abbildung 4.4) zeigten die Messungen eine um 1-2 Grad höhere Temperatur. Unter der Annahme einer linearen Funktionalität des Massenspektrometers deutet die Abflachung darauf hin, dass durch die um wenige Grade höhere Temperatur der Linse die wässrigen Lösungströpfchen einen Teil ihres Wassergehalts verlieren, was zu den kleineren Zählratenverhältnissen der Aerosole führt.

Die aufgetragene Gerade in Abbildung 4.5 wurde unter der Voraussetzung einer vollständigen Zersetzung von H_2SO_4 (siehe Abbildung 4.1) in der Verdampferkugel zusätzlich als Kalibrationsgerade bestimmt.

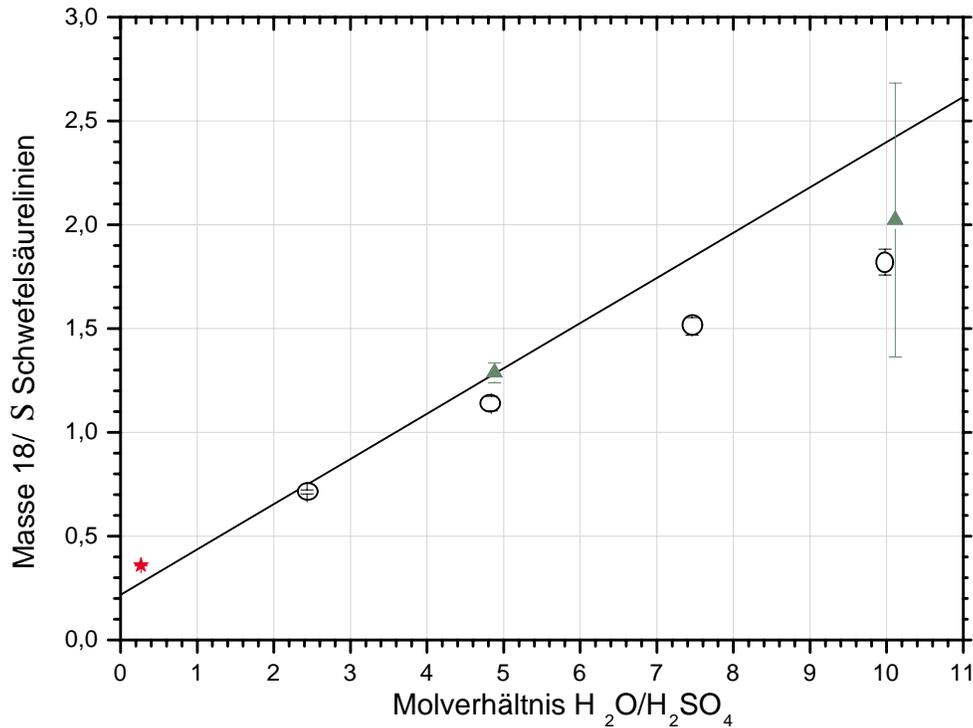


Abbildung 4.5: Kalibrationsgerade für binäre H_2SO_4/H_2O -Teilchen. Offene Symbole: erste Messreihe, geschlossen Symbole: zweite Messreihe. Diese Messungen wurden alle bei einer Temperatur von 253 K durchgeführt. Stern: Messung bei Raumtemperatur.

Dazu wurden Messungen an der AIDA mit H_2O/H_2SO_4 -Tröpfchen verwendet. Die tiefen Experimenttemperaturen unter 240 K konnten diesen Effekt der etwas wärmeren Linse bei Kalibrationsmessungen sehr gut unterdrücken, da hier eine einheitliche Temperaturverteilung vorgegeben ist. So wurde in den Bereichen mit gleichbleibender Teilchenzusammensetzung (konstanter Kammerdruck) ein Zählratenverhältnis des Wasserpeaks auf der Masse 18 und des "Mutterpeaks" der Schwefelsäure auf der Masse 98 bestimmt. Für die Beschreibung der Schwefelsäure wird deshalb die Masse 98 verwendet, da sie gegenüber den Zersetzungsprodukten, die erst gebildet werden müssen, einen sehr viel schnelleren Nachweis ermöglicht. Das bedeutet, dass eine rasche Änderung der Teilchenzusammensetzung in der Signatur der Masse 98 nachgewiesen werden kann. Aus Reaktion (4.1) geht hervor, dass bei der Zersetzung von H_2SO_4 ein Mol reiner H_2SO_4 ein Mol H_2O ergibt. Daher ergibt sich für die Umrechnung des Zählratenverhältnisses $\text{Signal } 18 / (\Sigma \text{ Schwefelsäurelinien})$ in Molverhältnisse und umgekehrt der Zusammenhang, dass der Achsenabschnitt gleich der Steigung ist.

Damit leitet sich für die Kalibrationsgerade ein allgemeiner Zusammenhang ab:

$$\frac{\text{Signal}_{18}}{\Sigma \text{Schwefels.} - \text{Linien}} = A \left(1 + \text{Molv.} \frac{H_2O}{H_2SO_4} \right) \quad (4.3)$$

wobei für den Koeffizienten A der Wert von

$$A = 0,218 \pm 5E - 3$$

ermittelt wird.

Ein Vergleich dieser Geraden mit den Messpunkten der Kalibration (offene Symbole) zeigt für den Bereich wasserarmer Aerosole (hochkonzentrierte Schwefelsäurelösungen im Bad) eine gute Übereinstimmung der Messungen mit der Geraden und für den Bereich wasserreicher Aerosole (wässrige Schwefelsäurelösungen) Abweichung der Messpunkte von dieser Geraden. Dadurch kann der Effekt der geringen Zählraten auf der Masse 18 auf den Verlust von Aerosolwasser durch die etwas höhere Linsentemperatur zurückgeführt werden.

Kalibrationsmessungen bei Raumtemperatur mit Teilchen bestehend aus hochkonzentrierter Schwefelsäure (Abbildung 4.5, Stern) zeigen die Gültigkeit der ermittelten Kalibrationsgerade für den Bereich wasserarmer Teilchen. Bei einer weiteren Kalibration, bei der auch auf eine zusätzliche Kühlung der Linse geachtet wurde, sollte für den neu eingesetzten Multiplier der Verlauf der Kalibration punktuell überprüft werden. Hier ergaben sich Schwierigkeiten sowohl bei den Messungen mit hochkonzentrierten (hier nicht aufgetragen) als auch mit wässrigen (großer Fehlerbalken) Lösungströpfchen (Abbildung 4.5, geschlossene Symbole). Für die Auswertung aller im weiteren Verlauf folgenden AIDA Messdaten wurde die hier dargestellte Kalibrationsgerade verwendet.

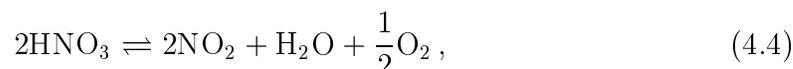
4.3 Binäres System HNO₃/H₂O

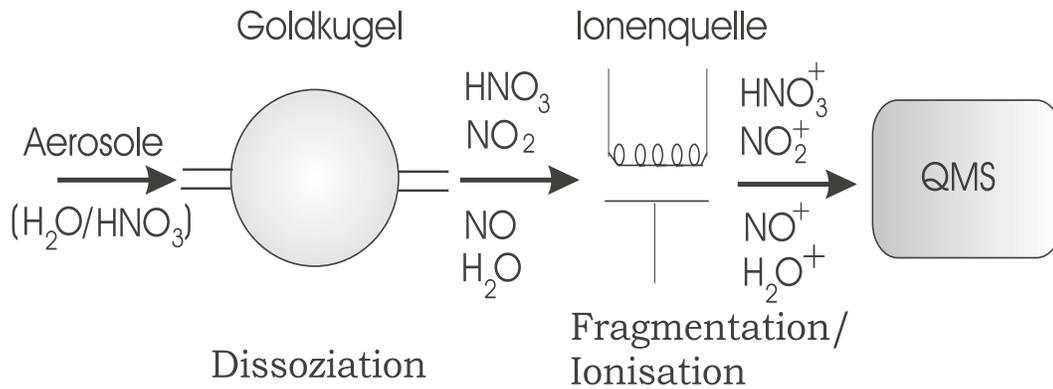
4.3.1 Nachweis von HNO₃ mit dem ACMS

Für die Messung von HNO₃ mit dem ACMS wurde eine Nachweismethode entwickelt, die sowohl die chemischen als auch die instrumentspezifischen Prozesse berücksichtigt. Der Nachweis von HNO₃ erfolgt, wie bereits erwähnt, auf den Massen 63 (HNO₃⁺), 46 (NO₂⁺) und 30 (NO⁺). Mit der Kenntnis dieser Massensignale kann die Gesamtmenge an HNO₃ in den Aerosolen mittels eines eigens dafür entwickelten Rechenverfahrens ermittelt werden [Koh00].

Abbildung 4.6 zeigt, welchen Prozessen die Gase, die durch das Verdampfen der Aerosolen entstehen, im System auf dem Weg bis zum Quadrupolmassenspektrometer ausgesetzt sind.

Beim Einlauf der HNO₃-haltigen Aerosole in die Kugel werden diese bei den hier herrschenden Bedingungen einer Temperatur von 100 K verdampft. Ähnlich wie im binären System H₂SO₄/H₂O, findet auch im vorliegenden Fall in der Verdampferkugel eine Dissoziation statt. HNO₃ zersetzt sich zum Teil gemäß :



Abbildung 4.6: *Bereiche der Dissoziation und Fragmentation der HNO_3 im ACMS.*

Diese Zersetzungsprodukte können nun in die Ionenquelle gelangen und werden hier über Stoßwechselwirkung mit dem Elektronenstrom ionisiert (Abbildung 4.6). Aufgrund dieser Wechselwirkung können die Stoffe HNO_3 (Masse 63) und NO_2 (Masse 46) weiter fragmentieren (Ionenquellenfragmentierung). Diese ist abhängig von den Einstellungen der Ionenquelle. In dem vorliegenden Fall wird mit 70 eV ionisiert. Jede andere angelegte Beschleunigungsspannung in der Ionenquelle ergibt ein eigenes Fragmentierungsmuster. Dies kann experimentell ermittelt werden. Erstmals wurde von A. Kohlmann unter Berücksichtigung von Literaturwerten für eine bestimmte Konfiguration am Massenspektrometer ein solches spezifisches Fragmentierungsmuster abgeleitet [Koh00]. Unter der Annahme, dass jeweils eine Substanz in die Ionenquelle gelangt, wurden in dieser Arbeit Fragmentierungsprozesse für reines HNO_3 und reines NO_2 untersucht und bestimmt. Aus dem Vergleich von Messdaten mit diesen Ergebnissen ist es möglich, Rückschlüsse über die Intensität der Dissoziationsprozesse in der Verdampferkugel zu ziehen. So zum Beispiel muss man bei einer Übereinstimmung mit dem Fragmentierungsmuster von reinem HNO_3 annehmen, dass HNO_3 unzersetzt die Kugel verlässt. Entsprechend verändern zusätzliches NO_2 und NO aus der Verdampferkugel dieses Profil.

4.3.2 Methodik der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration

Da die Methode der Kalibration mit Sulphataerosolen, wie bereits beschrieben wurde, für HNO_3 -haltige Tröpfchen aufgrund großer Verlusteffekte durch die Wände nicht anwendbar ist, hat A. Kohlmann im Rahmen seiner Doktorarbeit eine Apparatur entwickelt, bei der Gase und nicht Aerosole kalibriert werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Anlage, wie sie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, wird in der erwähnten Arbeit von A. Kohlmann gegeben. Hier soll lediglich das Prinzip dieser Kalibrationsmethode sowie ihre Anwendungsmöglichkeiten beschrieben werden.

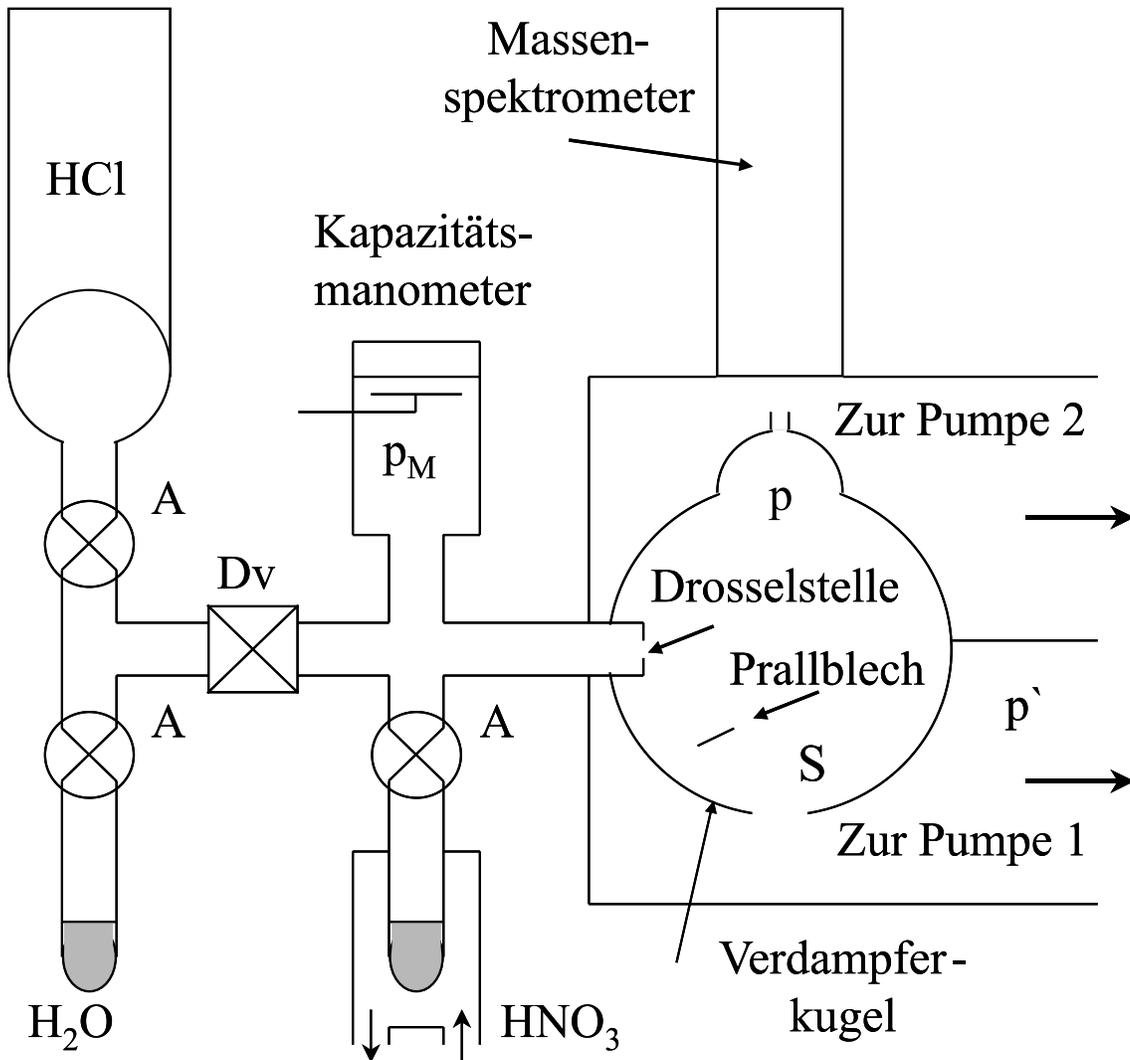


Abbildung 4.7: Funktionsschema der Kalibrationsanlage für H_2O , HNO_3 und HCl . Entnommen aus Kohlmann [Koh00].

Durch eine geeignete Konstruktion ermöglicht diese Apparatur die Kalibration des Quadrupolmassenspektrometers sowie der magnetischen Massenspektrometer, die für *in situ* Messungen in der Stratosphäre eingesetzt werden. Die montierten Anschlussvorrichtungen für Gasdruckflaschen lassen eine Kalibration mit Gasen wie z.B. HCl und N_2 zu. Gleichzeitig können auch Flüssigkeitsreservoirs angeschlossen werden, um eine Kalibration mit H_2O und HNO_3 durchzuführen. Anders als der Wasservorrat und die Druckflasche für HCl wird der Behälter für HNO_3 gekühlt und thermostatisiert und von der restlichen Anlage nur durch ein Absperrventil **A** getrennt.

Das Prinzip der Kalibration mit dieser Apparatur beruht auf der Methode, in der Verdampferkugel bekannte Partialdrücke p einer Substanz zu erzeugen. Dazu wird mittels eines Feindosierventils **Dv** ein zeitlich konstanter Gasfluss aus dem Vor-

ratsbehälter in dem Druckmessbereich eingestellt. Der Gasfluss aus diesem Bereich durch die folgende Drosselstelle in die Verdampferkugel führt zu einem dynamischen Gleichgewichtszustand, der durch einen bestimmten Partialdruck \mathbf{p}_M beschrieben wird. Dieser Druck wird als Absolutdruck von einem Kapazitätsmanometer mit einem oberen Messbereichsgrenze von einem Torr aufgenommen. Durch eine geeignete Dimensionierung der Drosselstellenöffnung und der Lochblende \mathbf{S} zur ersten Vakuumkammer lässt sich der Druck \mathbf{p} berechnen, der sich in der Verdampferkugel durch das einströmende Gas einstellt. Somit ist die wichtigste Regelgröße zur Bestimmung des Druckes in der Verdampferkugel der Druck \mathbf{p}_M . Beide Kammern werden von je einer mit flüssigem Helium betriebene Kryopumpe gepumpt. Das Prallblech aus Gold gewährleistet zusätzlich einen Beitrag zu einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle, in dem es diese daran hindert, stoßfrei von der Drosselstelle zur Vakuumpumpe zu fliegen.

Das Verhältnis von Zählrate und Partialdruck in der Verdampferkugel definiert die Empfindlichkeit des Systems. Zusammen mit dem ermittelten Stoffmengenfluss, der aus der Verdampferkugel in Richtung Ionenquelle strömt, können die Empfindlichkeiten auch als Zählrate pro Stoffmengenfluss ausgedrückt werden.

Das ACMS wurde an dieser Anlage bezüglich der Gase HNO_3 , H_2O und N_2 von A. Kohlmann kalibriert und die Ergebnisse dieser Kalibration wurden zur Bestimmung der Molverhältnisse der Messungen an der AIDA mit HNO_3 -haltigen Aerosolen verwendet. Eine Zusammenfassung der verwendeten Empfindlichkeiten wird in Tabelle 4.1 gegeben:

Betrachteter Massenbeitrag	Empfindlichkeit
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^{18}$	$(1,69 \pm 0,03) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{HNO}_3}^{63}$	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{HNO}_3}^{46}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{HNO}_3}^{30}$	$(10 \pm 2) \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{NO}_2}^{46}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$
$\lambda_{\text{NO}_2}^{30}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$
λ_{NO}^{30}	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der verwendeten Empfindlichkeiten des ACMS bezüglich H_2O und HNO_3 , wie sie bei der Kalibration von Kohlmann [Koh00] bestimmt wurden.

Mit diesen Empfindlichkeiten und den gemessenen Zählraten können Stoffmengenflüsse an HNO_3 , NO_2 und NO sowie H_2O aus der Verdampferkugel bestimmt werden. Dazu ist es notwendig die ermittelten Zählraten mit den Beiträgen der beschriebenen Zersetzungsprodukte auf den jeweiligen Massenpeaks sorgfältig zu berücksichtigen.

Kapitel 5

Homogene Eisnukleation im binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System

Experimente zur Untersuchung der homogenen Eisnukleation im binären System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ wurden in drei Messkampagnen PSC5 im November 2000, PSC6 und PSC7 im Juli bzw. im Oktober 2001 an der AIDA-Kammer im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 193 bis 230 K. Da die Kampagne PSC6 bei einem Experimentdruck von 1000 mbar stattfand, hat das ACMS nur an den Kampagnen PSC5 und PSC7 teilgenommen. Ergebnisse der ACMS-Messungen werden im folgenden Kapitel dargestellt.

5.1 Problemstellung

Für den Strahlungshaushalt der Erde, der sich aus der einfallenden Sonnenstrahlung und der infraroten Wärmeabstrahlung zusammensetzt, hat die Kenntnis der Albedo der Erde große Bedeutung. Einen großen Einfluss auf die Albedo haben in der Troposphäre die Zirruswolken (Eiswolken), die im Mittel eine Gesamtfläche von 20 – 30 % der Erdoberfläche bedecken. Im oberen Bereich der Troposphäre liefern die Teilchen der Zirruswolken Oberflächen für wichtige heterogene Reaktionen und spielen somit eine große Rolle auch in der Chemie der unteren Stratosphäre [Zon00]. *In situ* Messungen zeigen, dass Partikel in der oberen Troposphäre bis in die untere Stratosphäre im Wesentlichen (zu etwa 75 %) aus Sulphat bestehen. Binäre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole sind somit der Hauptbestandteil in diesen Bereichen und somit von entscheidender Bedeutung für die Bildung der Zirruswolken und in größeren Höhen der PSC's. Neuere Partikelanalysemethoden zeigen weitere chemische Komponenten, darunter organische Substanzen und Ruß [Mur98]. Die Prozesse, die zur Bildung fester Wolkenteilchen führen, sind das homogene Gefrieren zu Eis in einem wasserreichen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Aerosol. Dabei werden flüssige Aerosole unterkühlt und gegenüber Eis übersättigt. Die zu diesem Zeitpunkt eintretende homogene Nukleation führt zur Bildung eines Eisteilchens bzw. von Zirruswolkenteilchen. Es ist unklar, ob und wie die erwähnten, gelösten Spurenstoffe das Gefrierverhalten der Aerosolteilchen modifizieren. Gleichzeitig induzieren Ruß und mineralische Staubteilchen

heterogene Gefrierprozesse.

Die Kühlprozesse, die zu einer homogenen Eisnukleation im Aerosol führen, werden in der Atmosphäre durch adiabatisches Kühlen von aufsteigenden Luftmassen verursacht (s. Abbildung 2.7). Aufgrund solcher dynamischer Prozesse wird der Wassergehalt der Tröpfchen durch eine ansteigende relative Feuchte vergrößert.

Labormessungen zur homogenen Eisnukleation im binären H_2SO_4/H_2O -System wurden bisher von mehreren Gruppen durchgeführt. Die Messungen beruhen auf der Ermittlung eines sogenannten Eiseinsatzpunktes, der den Phasenübergang im System von Flüssig nach Fest beschreibt. Dieser Eiseinsatzpunkt ist an eine bestimmte Temperatur gekoppelt. Aus den Ergebnissen solcher Gefrierexperimente lässt sich eine kritische Eisübersättigung S_{eis} bestimmen, wie sie in Kapitel 2 definiert wurde. Anhand dieser experimentell ermittelten kritischen Eisübersättigungen können die theoretischen Vorhersagen aus der bereits vorgestellten Parametrisierung von Koop et al. [Koo00] überprüft werden.

Da die ermittelte Übersättigung von der Größe der Aerosoltröpfchen abhängt, liegt es nahe, bei Laborexperimenten die Aerosolgrößenverteilung an die Größenverteilung der Aerosole in der Atmosphäre anzupassen.

Da die Thematik der homogenen Nukleation im binären H_2O/H_2SO_4 -System bisher von mehreren Gruppen aufgegriffen und untersucht wurde, soll hier eine Zusammenfassung dieser Messungen gegeben werden.

Imre et al. [Imr97] konnte bei Untersuchungen an Einzelteilchen keine Gefrierereignisse feststellen. Ebenso hatten Martin et al. [Mar97] Experimente an makroskopischen Substraten ohne nachweisbare Nukleationsprozesse durchgeführt. In beiden Fällen konnten während der Messungen keine Bedingungen der Eisübersättigung erzeugt werden, was zu dem Ausbleiben beobachtbarer Gefrierereignisse geführt hat. Aus Untersuchungen in einem Strömungsrohr bei tiefen Temperaturen an Aerosolen im Submikrometerbereich konnten Bertram et al. [Ber96] Eisübersättigung nur für troposphärische Temperaturwerte in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmen. Zu ähnlichen Ergebnissen der Eisübersättigung wie bei Bertram et al. [Ber96] kam die Gruppe um Clapp et al. [Cla97] bei Gefrierexperimenten unter Verwendung eines FTIR-Spektrometers. Koop et al. [Koo98] fand bei Messungen mit einem optischen Mikroskop an binären Aerosolen mit einem Teilchendurchmesser größer als $1 \mu\text{m}$, generell tiefere Gefriertemperaturen als Bertram et al. [Ber96] für vergleichbare Schwefelsäurekonzentrationen. Bestätigt wurden diese Werte der Eisübersättigung durch die Analysen der Gruppe um Prenni et al. [Pre01], die mittels FTIR-Spektroskopie in einem Strömungsrohr die Eiseinsatzpunkte für das binäre System H_2SO_4/H_2O bestimmt haben. Noch tiefere Gefriertemperaturen als jene die von Koop et al. [Koo98] ermittelt wurden, fanden die Gruppen um Chen et al. [Che00] und Cziczo and Abbatt [Czi99].

Ergänzend zu diesen Messungen wurden Untersuchungen zum Gefrierverhalten des Systems $(NH_4)_2SO_4/H_2O$ durchgeführt. Die Bedeutung dieser Analysen und deren Ergebnisse für die Beschreibung der Bildungsprozesse der Zirren wird durch die Tatsache hervorgehoben, dass in dem Aerosol der oberen Troposphäre auch NH_4^+ vorhanden ist, was Messungen von Talbot et al. [Tal98] zeigen. Mit der gleichen

Technik der FTIR Spektroskopie konnte Prenni et al. [Pre01] auch für das System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Werte für die Eisübersättigung ermitteln. Hierzu ergaben sich Übereinstimmungen mit den vorhandenen Messdaten für das binäre Schwefelsäure-aerosol.

Bei den hier beschriebenen Experimenten handelt es sich um Untersuchungen von Gefrierereignissen an luftgetragenen Aerosolteilchen im Mikrometerbereich, bei simulierten Bedingungen der unteren Stratosphäre und der oberen Troposphäre in der Aerosol–Wolkenkammer AIDA. Deshalb wird ein Experimentieren unter stratosphärenähnlichen Bedingungen ermöglicht. Ziel der Arbeit war es, mit Experimenten bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen und unterschiedlichen Kühlraten, das Gefrierverhalten von Aerosolen verschiedener Konzentration zu untersuchen und daraus temperaturabhängige kritische Eisübersättigungen abzuleiten. Die Interpretation der ermittelten Ergebnisse und ihre Übertragung auf atmosphärische Bedingungen sowie ein Vergleich mit theoretischen Arbeiten sollen im weiteren Verlauf dargestellt werden. Eine Übersicht der einzelnen Experimente, der hier erwähnten Kampagnen, ist im Anhang B zu finden. Prozessmodellierungen auf der Basis experimenteller Daten wurden ebenfalls durchgeführt und sind bei Haag et al. [Haa02] näher beschrieben. Hier werden auch die Wechselwirkungen der Aerosole mit der Kammerwand sowie die Prozesse, die durch die Präsenz der Kammerwand ausgelöst werden, berücksichtigt.

5.2 Methodik und Ablauf der Experimente

Die Experimente zur Untersuchung von homogenen Eisnukleationsprozessen in binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Aerosolen wurden alle bei eisgesättigten Bedingungen durchgeführt, die durch das Eis an den Kammerwänden vorgegeben werden. Um den Zustand einer gleichmäßigen und einheitlichen Verteilung einer Eisschicht über die gesamte Kammerwand zu erreichen, wird die Kammer bei 273 K auf einen Druck von 0,01 mbar leergespült und mehrmals mit 5 mbar synthetischer Luft gespült. Die Zugabe von rund 210 ml reinstem Wasser läßt den Kammerdruck um 3 mbar ansteigen. Anschließend wird die Kammer mit synthetischer Luft auf 1000 mbar gefüllt. Nun kann die Kammer mit einer sehr geringen Kühlrate von 2 K/h, um Fremdkeimbildung zu verhindern, auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Der erwähnte Wasserdampfdruck von 3 mbar entspricht nach der Parametrisierung von Marti und Mauersberger [Mar93b] einer Sättigungstemperatur T_{eis} von 265 K. Sobald diese Temperatur unterschritten wird, setzt sich der überschüssige Wasserdampf in Form eines dünnen Eisfilms an den Kammerwänden ab. Nach dieser langen Vorbereitungszeit von 30 bis 35 Stunden wurden mit der einmal eisbeschichteten AIDA–Kammer mehrere Gefrierexperimente durchgeführt. Der Verlauf der Experimente zur homogenen Eisnukleation ist durch einen statischen Bereich, der bei konstanten T,p–Bedingungen der Aerosolcharakterisierung dient, und einem dynamischen Bereich charakterisiert, bei dem durch adiabatisches Abkühlen die Möglichkeit einer Leewellen–Simulation gegeben ist.

5.2.1 Experimentvorbereitung

Konzentrierte Schwefelsäuretröpfchen wurden in die eisgesättigte Kammer bei dem Experimentierdruck von 180 mbar eingeleitet. Diese haben eine Größenverteilung, wie in Kapitel 3 dargestellt wurde und decken somit den Bereich der stratosphärisch relevanten Aerosolgrößen ab. Der Aerosolgenerator wurde in Kapitel 3 beschrieben und besteht im Wesentlichen aus einem Zerstäuber und einer Trockenstufe. Durch die Vorgabe der Schwefelsäurekonzentration im Trockner können Aerosole unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt werden. Ihre Anzahlkonzentration beträgt rund 1000 cm^{-3} . In der Kammer werden die Aerosole ihre Zusammensetzung durch die Vorgabe einer bestimmten mittleren Gastemperatur und relativen Feuchte zugunsten eines Gleichgewichtszustandes ändern. Das Erreichen eines solchen Gleichgewichtszustands mit der dazugehörigen Teilchenzusammensetzung kann aus den Messungen mit dem ACMS nachgewiesen werden.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Experiment bei 202 K

Experimentparameter

Beim vorliegenden Beispiel handelt es sich um ein Experiment bei einer vorgegebenen Temperatur von 202 K und einem Druck von 180 mbar (Experiment PSC5_8 aus Anhang B). Diese und andere Experimentparameter sind in Abbildung 5.1 gegen die Zeit aufgetragen.

Der Experimentbeginn liegt bei Minute 0 und ist durch den Einleiteabschluss hochkonzentrierter H_2O/H_2SO_4 -Aerosole in die Kammer vorgegeben.

Das Profil der Druckmessung gibt den Bereich des statischen und des dynamischen Abschnitts wieder. Mit Beginn des Pumpens nach 230 Minuten mit einer Pumprate von $-7,0 \text{ mbar/min}$ wurde durch adiabatisches Abkühlen eine Leewelle simuliert. Im weiteren Verlauf wird nach einem Temperatúrausgleich durch die wärmere Kammerwand die Kammer stufenweise wieder auf die ursprünglichen 180 mbar befüllt. Dadurch wird der Druck in der Kammer erhöht und im System eine adiabatische Erwärmung erzeugt. Nach 470 Minuten wird ein zweiter Abpumpprozess mit einer höheren Pumprate von $-8,5 \text{ mbar/min}$ gestartet. Dieser beschließt das Experiment nach 530 Minuten, da ein Weiterexperimentieren durch eine sehr geringe Anzahlkonzentration der Aerosole, die aufgrund der mehrmaligen Abpumpprozesse in der Kammer noch vorhanden sind, schwierig ist. Die mittlere Gastemperatur setzt sich zusammen aus einem horizontalen und einem vertikalen Temperaturprofil in der Kammer und weist für den statischen Bereich Schwankungen von 0,3 K auf. Die Messgenauigkeit in der Temperaturbestimmung liegt bei 0,2 K. Durch den Temperatúrausgleich nach 270 Minuten kehrt die Gastemperatur durch Wärmetransport von den Wänden wieder zu ihrem ursprünglichen Wert von 202 K zurück. Der Temperaturanstieg nach 325 Minuten ist auf die oben beschriebene Druckerhöhung zurückzuführen. Ein nicht mehr erklärbarer Stop im Auffüllen lässt die Temperatur zwi-

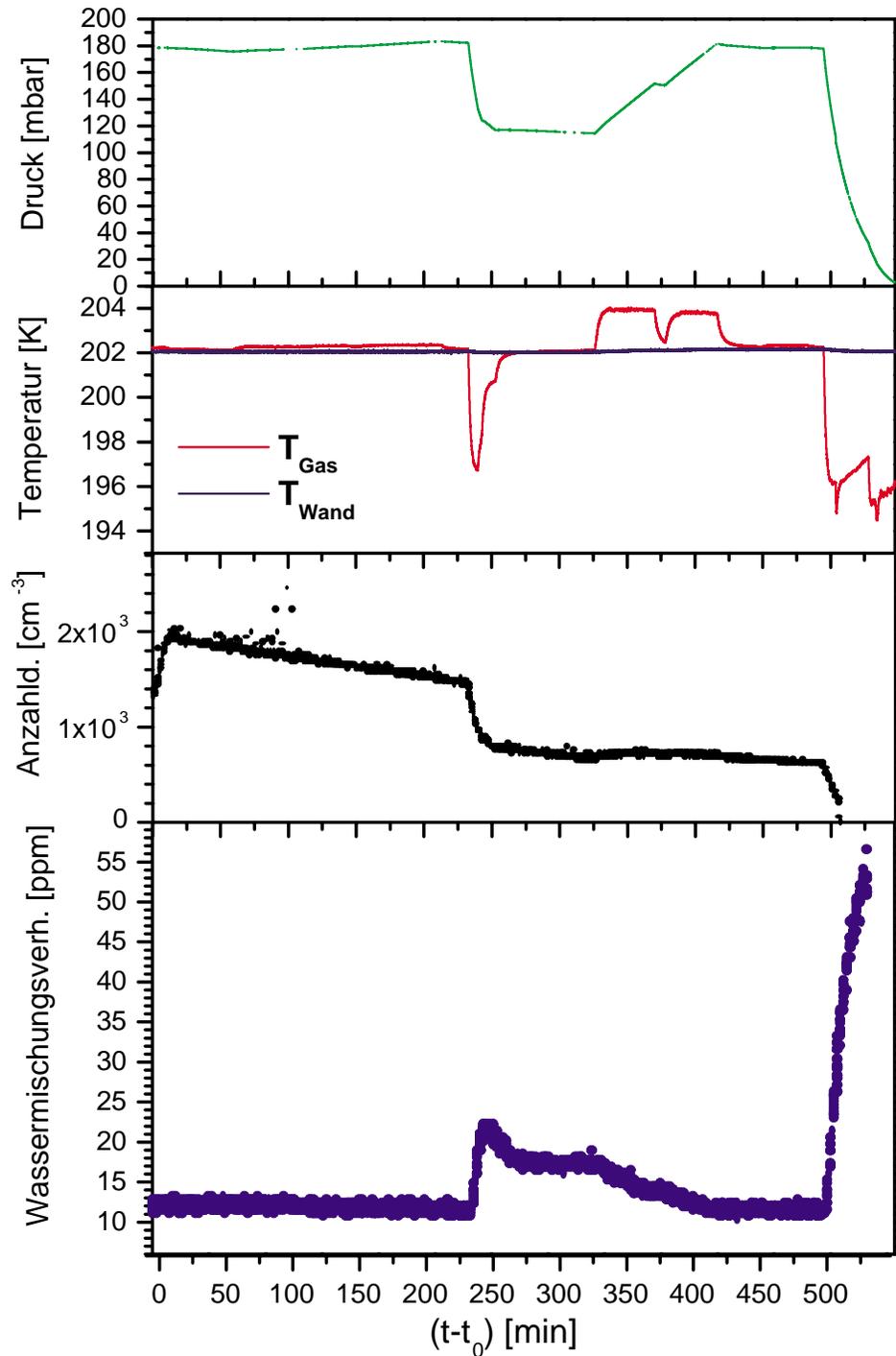


Abbildung 5.1: An der AIDA gemessene Parameter des binären Experimentes PSC5_8 bei 202 K, aufgetragen als Funktion der Zeit (Zeitnullpunkt: Ende des Aerosoleinlass). Gezeigt werden Kammerdruck, mittlere Gastemperatur und Wandtemperatur, Teilchenanzahldichte und Wassermischungsverhältnis.

schenzeitlich wieder auf den ursprünglichen Wert sinken. Für die letzte Abkühlphase sind die erreichten Temperaturunterschiede gemäß der höheren Kühlrate größer.

Zu dem Zeitnullpunkt, der durch den Einleiteabschluss der Aerosole gegeben wird, erreicht die Teilchenzahldichte ein Maximum von $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ und nimmt im Laufe der Messung durch Sedimentation und Diffusion zu den Kammerwänden ab. Durch das Pumpereignis wird eine Reduktion der Teilchenzahldichte entsprechend dem Verhältnis der Drücke bewirkt. Keinen Einfluss hat das Wiederbefüllen der Kammer auf die Teilchenzahldichte. Anhand von zusätzlichen Filtermessungen können aus den relativen Änderungen der Teilchenzahldichte für die Sulphatmenge ein zeitlicher Verlauf in der Kammer sowie ein Absolutbetrag ermittelt werden.

Mit der Fluoreszenzmethode [Zög99] wurde die Möglichkeit einer sehr empfindlichen und schnellen Messung des Gesamtwassers in der Kammer genutzt. Das Eis an den Wänden gibt in den statischen Phasen einen H_2O -Partialdruck vor, der sich aus der Wandtemperatur bestimmen lässt. Für die 180 mbar ergeben sich ein H_2O -Partialdruck von $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und ein Wassermischungsverhältnis von 12 ppm. Einen Wert von $12 \pm 1 \text{ ppm}$ zeigt auch die Messung des Wassermischungsverhältnisses zu Beginn des Experimentes. Die Gasphase wird zu diesem Zeitpunkt ausschließlich durch die eisbeschichteten Kammerwände kontrolliert. Der zeitliche Verlauf ist durch die dynamischen Prozesse in der Kammer vorgegeben. Durch adiabatisches Abkühlen wird Wasser von den eisbeschichteten Wänden in die Gasphase nachgeliefert, welches auf den vorhandenen Aerosolen aufkondensieren kann. So ist gleichzeitig mit dem Beginn des Pumpens nach 230 Minuten in der Messung des Wassermischungsverhältnisses ein Anstieg zu erkennen. Nach dem Durchschreiten eines Maximums bei Minute 240 nimmt der gemessene Wert durch den Temperaturrückgang wieder ab. Der erhöhte Wert nach dem Einsetzen des Pumpens ist auf einen erhöhten Wasserpartialdruck durch einen erhöhten Wassergehalt im Tröpfchen zurückzuführen.

Messungen der Zusammensetzung

Sowohl in den statischen als auch in den dynamischen Phasen eines Experimentes ist es wichtig, die Zusammensetzung der H_2SO_4/H_2O -Aerosole zu kennen. Daraus lassen sich Informationen, wie z.B. der Wassergehalt im Tröpfchen, ableiten. Die Teilchenzusammensetzung wird sich aufgrund von Temperatur- und H_2O -Partialdruckvariationen ändern.

Für das hier beschriebene Experiment ist die gemessene Zusammensetzung der Teilchen über die Experimentdauer aufgetragen und in Abbildung 5.2 dargestellt. Mit den gemessenen Zählraten auf den ausgewählten Massenlinien kann das Verhältnis aus Masse 18 und der Summe der Schwefelsäurelinien in ein Molverhältnis umgewandelt werden. Die hierzu notwendigen Kalibrationsmessungen für das binäre System H_2O/H_2SO_4 wurden im Labor durchgeführt und wurden in Abbildung 3.6 vorgestellt. Aus den ermittelten Molverhältnissen H_2O/H_2SO_4 lässt sich der Schwefelsäuregehalt im Tröpfchen, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, ableiten. Zum Vergleich ist der Verlauf der mittleren Gastemperatur mit eingezeichnet. Der Messfehler der Molverhältnisse liegt hier bei etwa 10 % und wird in der Abbildung aber nicht

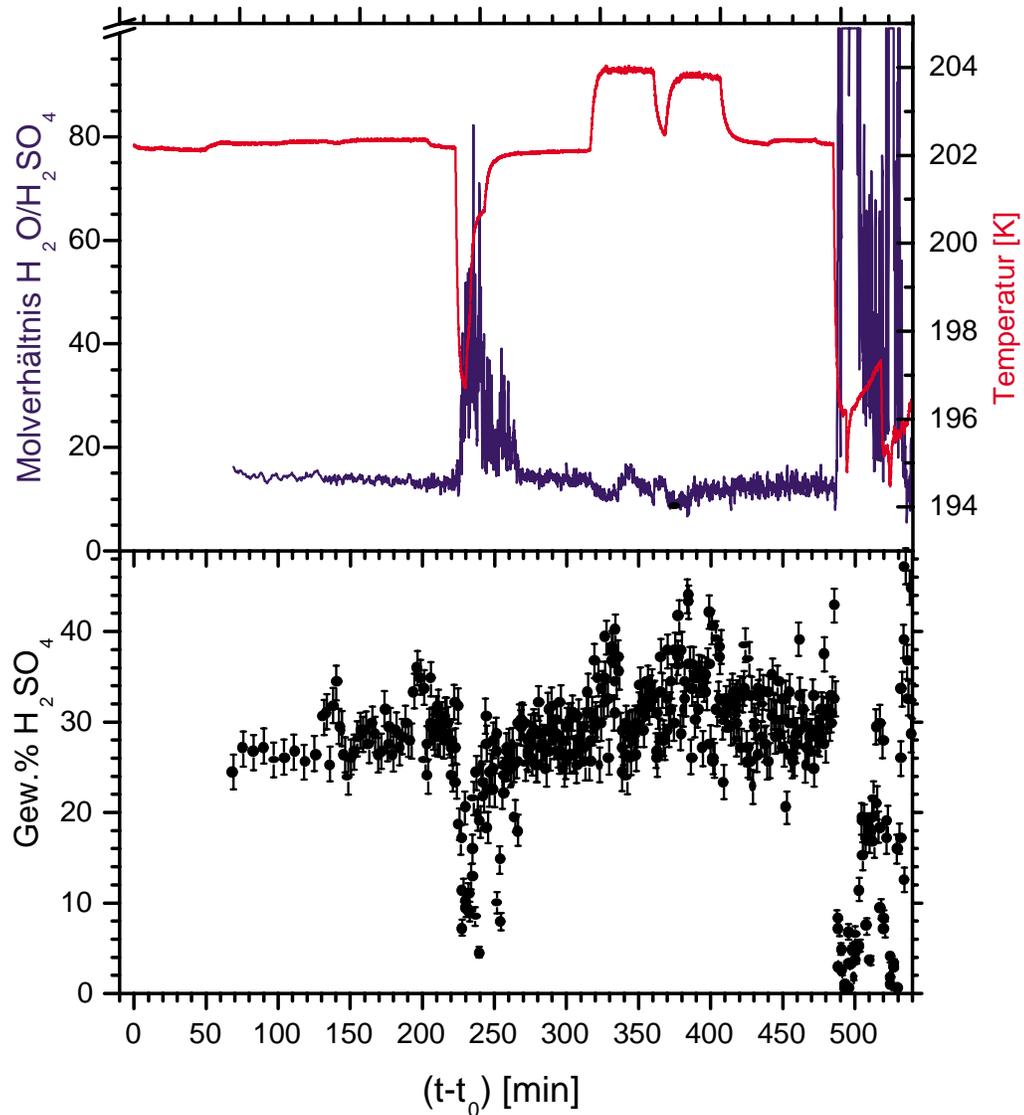


Abbildung 5.2: Messungen zur Kompositionsanalyse des Experimentes PSC5_8 bei 202 K. Aufgetragen gegen die Experimentzeit sind der Verlauf der Temperatur, die berechneten Molverhältnisse H_2O/H_2SO_4 und die daraus abgeleiteten Gewichtsanteile H_2SO_4 mit experimentellem Fehler.

gezeigt. Für die ermittelten Molverhältnisse ergaben sich zu Beginn des Experimentes Werte zwischen 10 und 15. Die Temperaturerniedrigung durch adiabatisches Pumpen führen das System in einen Zustand der Eisübersättigung. Daher werden

die Teilchen Wasser aufnehmen und quellen. Für diesen Bereich ist ein starker Anstieg im Molverhältnis zu verzeichnen, und der Gewichtsanteil der Schwefelsäure nimmt ab. Das Befüllen der Kammer und der daraus folgende Temperaturanstieg nach 320 Minuten lassen, durch die Wasserabgabe aus den Teilchen, auch den relativen Anteil von H_2SO_4 vorübergehend ansteigen. Jeder Temperaturrückgang führt auch das System in einen Zustand der Eissättigung und das Molverhältnis bzw. die Gewichtsanteile H_2SO_4 auf ihren ursprünglichen Wert. Die relativ geringen Anteile von H_2SO_4 zu Beginn des Experimentes zeigen, dass in der AIDA sehr wasserreiche Teilchen vorhanden waren.

5.4 Diskussion

5.4.1 Nachweis homogener Eisnukleation im binären H_2O/H_2SO_4 -System

Der Nachweis der homogenen Eisnukleation während einer adiabatischen Kühlung konnte mit vier unabhängigen Messmethoden gemacht werden. Zu den Nachweisgeräten gehören die optischen Messinstrumente, die aus Streulichtapparatur, FTIR-Spektrometer und einem optischen Teilchenzähler bestanden sowie das ACMS. Eine Beschreibung der Nachweismethode mit dem ACMS sowie ein Vergleich mit den Depolarisationsmessungen der Streulichtapparatur soll im Folgenden dargestellt werden.

Aerosol Kompositions Massenspektrometer

Das Massenspektrometer wird für die Leewellensimulationen im sogenannten Linien-sprung-Verfahren mit einer Auflösung von 100 ms betrieben. Dabei werden ausgewählte Massen nacheinander eingestellt und die gemessenen Zählraten ausgelesen. In einem Zyklus werden die Massen mehrfach ausgelesen, um eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit zu erreichen und gleichzeitig Instrumenteigenschaften wie z.B. das Ausgasverhalten der Verdampferkugel zu beschreiben. Die Ergebnisse der ersten Leewellen-Simulation im Experiment bei 202 K sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei sind die gemessenen Zählraten auf der Masse 18 im untersten Bild (f) aufgetragen. Der Zeitnullpunkt ist hier durch den Pumpbeginn gegeben. Druckvariationen während einer Leewellensimulation hatten in früheren Kampagnen starke Auswirkungen auf die Intensität der Signale. Diese Schwankungen wurden durch die neu entwickelte Linse weitgehend reduziert. Leichte Schwankungen sind auch hier nach Pumpbeginn festzustellen. Der konstante Verlauf der gemessenen Zählraten entspricht einer Vielzahl flüssiger H_2O/H_2SO_4 -Tröpfchen, die in der Verdampferkugel einen konstanten Druck erzeugen. Diesen überlagern sich zu einem bestimmten Zeitpunkt die sogenannten Einzeleinschläge (*engl.*: spikes). Dies sind Signale, die von sehr wasserreichen Teilchen kommen. Es können daher nur große Eisteilchen sein. Somit markiert das Einsetzen solcher Einschläge den Phasenübergang, der im System stattgefunden hat, und der Zeitpunkt des ersten nachgewiesenen Eisteil-

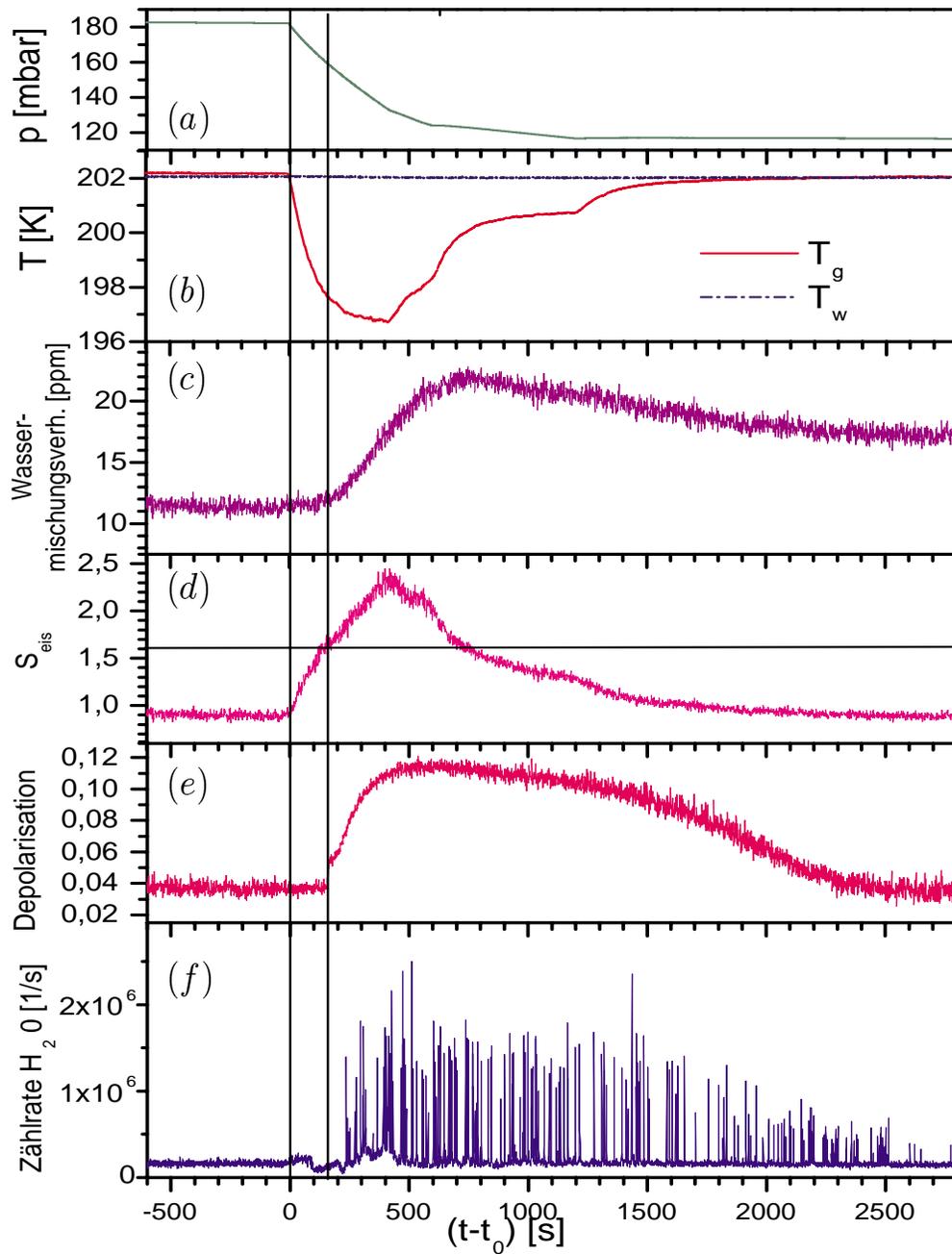


Abbildung 5.3: An der AIDA gemessene Parameter während des ersten adiabatischen Kühlprozesses des Beispielerperimentes bei einer Temperatur von 202 K, aufgetragen über die Experimentzeit. Der Zeitnullpunkt ist hier durch den Pumpbeginn (senkrechte Nulllinie) gegeben. Der Eiseinsatzpunkt ist durch den Nachweis von Eisteilchen gegeben (zweite senkrechte Linie). Der Schnittpunkt dieser Linie mit dem Verlauf der Eissättigung liefert die kritische Eisübersättigung (waagerechte Linie).

chens gibt den Eiseinsatzpunkt. Nach wie vor werden auch die flüssigen Tröpfchen registriert. Durch den späteren Anstieg der Temperatur nach 400 s zu ihrem ursprünglichen Wert steigt der Wasserdampfdruck über Eis und ein Verdampfen der Eisteilchen setzt ein. Die Anzahldichte der registrierten Eisteilchen nimmt mit der Zeit ab.

Das Wassermischungsverhältnis in Abbildung 5.3 (c) gibt das gemessene Gesamtwasser in der Kammer wieder. Dies entspricht einem Wasserpartialdruck, der verglichen mit dem Wasserdampfdruck über Eis die Eisübersättigung beschreibt. Der Verlauf, der so berechneten Eissättigung, ist in Abbildung 5.3 (d) dargestellt. Da für die Bestimmung der Eissättigung nur das Gasphasenwasser entscheidend ist, aber die FISH-Messungen die Gesamtmenge Wasser, bestehend aus Gasphase und kondensierter Phase, bestimmt, muss noch ein Abzug des Tröpfchenwassers vorgenommen werden. Die Korrektur des Tröpfchenwassers wurde für die Darstellung in Abbildung 5.3 nicht durchgeführt. Der Anteil dieser Wassermenge im Tröpfchen zum Zeitpunkt des Eisgefrierens wurde mit dem ACMS bestimmt und kann auch anhand von Berechnungen mit dem Gleichgewichtsmodell von Clegg et al. [Cle] bestimmt werden. Es folgt, dass der Anteil des Tröpfchenwassers gegenüber dem Gesamtwasser klein ist und im Bereich von einigen Prozenten liegt. Mit der Bestimmung des Eiseinsatzpunktes kann nun aus dem Verlauf der Eissättigung aus Abbildung 5.3 die kritische Eisübersättigung zum Zeitpunkt des Phasenüberganges im unterkühlten H_2O/H_2SO_4 -System abgelesen werden. Diese beträgt mit der entsprechenden Ablesegenauigkeit in diesem Fall $S_{eis} = 1,6 \pm 0,1$. Der Nachweis der homogenen Eisnukleation mit dem ACMS hat den Nachteil, den Phasenübergang nicht *in situ* messen zu können. Durch die Flugzeit der Teilchen zur Linse und die existierende Totzeit von maximal 8 s im Ausleseverfahren des ACMS ergeben sich systematische Verzögerungen gegenüber den optischen *in situ* Nachweisinstrumenten. Ein Vergleich aller Methoden ergab für die Bestimmung des Eiseinsatzpunktes aus den Messungen der Depolarisation der Teilchen genaue Ergebnisse. Der Phasenübergang in den Teilchen wird durch einen Anstieg im Depolarisationssignal registriert. Dies ist in Abbildung 5.3 (e) dargestellt. Ein Phasenübergang bedeutet für die Depolarisationsmessungen einen Übergang des Partikels aus einer sphärischen in eine asphärische Form. Ein Vergleich der gemessenen Eiseinsatzpunkte der beiden Messinstrumente ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Negative Zeitdifferenzen ($T_A - T_D$) lassen sich durch eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung des ersten Einzeleinschlages erklären.

5.4.2 Die kritische Übersättigung bezüglich Eis

Aus den gemessenen Größen wie Wassermischungsverhältnis des Gesamtwassers q_t , Aerosolwassergehalt q_{ae} , dem Kammerdruck p , der mittleren Gastemperatur T_g und dem Sättigungsdampfdruck über Eis $p_{w,eis}$ lassen sich zu jedem Zeitpunkt Übersättigungen gegenüber Eis ableiten. Anhand der oben ermittelten Eiseinsatzpunkte können die kritischen Eisübersättigungen zu diesem Zeitpunkt ermittelt werden. Eine graphische Bestimmungsmöglichkeit ist in Abbildung 5.3 dargestellt, die

Aktivierung	Experiment	Start Pumpen	T _{ACMS}	T _{Depol}	T _A -T _D (sek)
1	PSC5_1_1	22:00:06	-	22:14:41	-
2	PSC5_1_2	2:00:06	-	2:05:25	-
4	PSC5_2_1	18:54:58	-	18:57:27	-
5	PSC5_2_2	20:11:00	-	-	-
6	PSC5_3_1	18:14:04	18:17:48	18:17:50	-2
7	PSC5_3_2	21:21:00	21:33:42	21:34:54	18
9	PSC5_4_1	15:21:00	15:29:18	15:26:34	164
10	PSC5_4_2	18:49:00	18:55:30	18:54:22	68
12	PSC5_5_1	13:30:00	13:35:06	13:34:40	26
13	PSC5_5_2	17:48:00	17:49:48	17:51:26	98
15	PSC5_6_1	17:45:02	17:46:58	17:46:47	11
16	PSC5_6_2	20:47:00	20:57:01	20:56:26	35
17	PSC5_7_1	13:22:00	13:23:45	13:24:16	30
18	PSC5_7_2	17:08:00	17:13:15	17:13:14	1
19	PSC5_8_1	12:53:00	12:56:27	12:55:40	47
20	PSC5_8_2	17:15:00	17:17:09	17:16:53	16

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der gemessenen Eiseinsatzpunkte mit dem Massenspektrometer und der Streulichtapparatur im binären System H_2O/H_2SO_4 .

aufgrund von Ableseunsicherheiten zu ungenauen Ergebnissen führt. Genauer ist da die Berechnung der kritischen Eisübersättigung aus den oben angeführten Größen zu dem Zeitpunkt der homogenen Nukleation. Unter der Voraussetzung eines Gleichgewichtszustandes zu diesem Zeitpunkt werden die Größen in folgende Formel eingesetzt:

$$S_{\text{eis}} = \frac{p_w}{p_{w,\text{eis}}} = \frac{(q_t - q_{\text{ae}}) \cdot p}{p_{w,\text{eis}}}. \quad (5.1)$$

Diese Formel gibt die Übersättigung des Wassergehalts in der Gasphase gegenüber dem Zustand der Eissättigung wieder. Bedingt durch die Temperaturerniedrigung während einer adiabatischen Kühlung von -4 bis -5 K, wird auch die Frostpunktemperatur um $1,5$ bis 2 K gesenkt. Dadurch ergibt sich eine geringere Unterkühlung flüssiger Tröpfchen gegenüber dem Sättigungszustand von Eis. Da nun die FISH-Messungen Informationen zum Gesamtwasser q_t liefern, muss hier der erwähnte geringe Beitrag des Aerosolwassers q_{ae} abgezogen werden.

Für den zeitlichen Verlauf des H_2O -Partialdrucks während einer adiabatischen Kühlung ist der gegenseitige Einfluss von Abpumpen auf der einen und H_2O -Diffusion von den eisbeschichteten Kammerwänden auf der anderen Seite von großer Bedeutung. Erste Abschätzungen sind bei Zink [Zin00] zu finden. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf von berechneten Eisübersättigungen für die erste Leewellensimulation des hier beschriebenen Experimentes. Die in Blau und Grün dargestellten Kurven der Eissättigung beziehen sich auf den Prozess der H_2O -Nachlieferung von den Wänden in die Gasphase und beschreiben zwei Extremfälle für das System während einer Leewellensimulation. Mit Blau dargestellt wird der Fall unendlich schneller Nach-

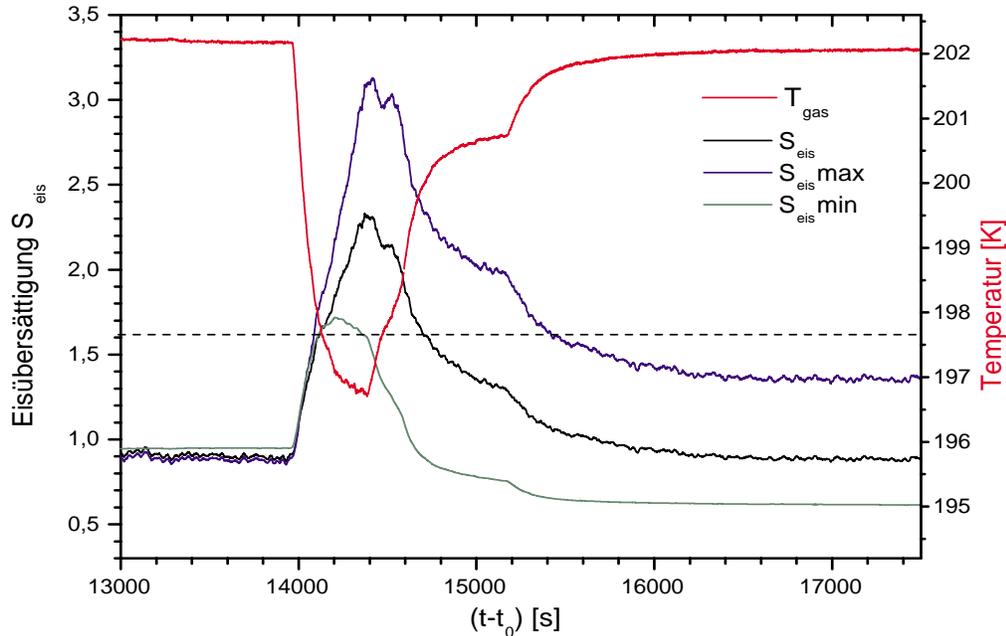


Abbildung 5.4: Berechnete Eissättigung in der ersten Abkühlphase des Beispielerperimentes PSC5_8 bei einer Temperatur von 202 K. Blau: Annahme unendlich schneller H_2O -Nachlieferung von den Kammerwänden. Grün: Annahme fehlender H_2O -Nachlieferung von den Kammerwänden. Schwarz: Bei tiefer Temperatur von 202 K gemessene Eissättigung. Gestrichelte Linie: ermittelte kritische Eisübersättigung von 1,63 bei einer Temperatur von 197,6 K. Zum Vergleich ist in rot die mittlere Gastemperatur eingezeichnet.

lieferung beschrieben, bei dem der H_2O -Partialdruck unverändert bleibt und die Eissättigung errechnet sich aus dem Verhältnis dieses Partialdrucks und mit der mittleren Gastemperatur berechneten Dampfdrucks über Eis. Hiermit handelt es sich um die maximal mögliche Obergrenze der Eisübersättigung. Der grün dargestellte Verlauf beschreibt eine mögliche Untergrenze und ergibt sich aus dem Fall unendlich langsamer H_2O -Nachlieferung. Somit bleibt das H_2O -Mischungsverhältnis unverändert und der Partialdruck wird durch die Druckvariation vorgegeben. Die Eisübersättigung ist dann das Verhältnis aus Partialdruck und Dampfdruck über Eis. Die so bestimmten Grenzwerte der Eisübersättigung können in der Realität niemals erreicht werden, da auf jeden Fall eine H_2O -Diffusion stattfindet. Daher liegt der schwarz dargestellte Verlauf der wirklichen Eisübersättigung erwartungsgemäß zwischen diesen Randwerten. Im Verlauf aller hier dargestellten Eisübersättigungen sind Stufen zu erkennen, die auf Veränderung der Pumprate während des Pumperignisses zurückzuführen sind. Zum Vergleich ist in Rot die mittlere Gastemperatur eingezeichnet. Die erwähnten hohen Kühlraten führen zu größeren Temperaturreduktionen vom Anfangswert von 5 bis 6 K und somit zu höheren Eisübersättigungen.

Die gestrichelte Linie zeigt die für den experimentell ermittelten Eiseinsatzpunkt bestimmte kritische Eisübersättigung von 1,63 bei einer Temperatur von 197,6 K und liegt somit sehr nahe beim unteren Grenzwert der grün dargestellten Kurve. Daher liegt es nahe zu diesem Zeitpunkt, von einer verzögerten H_2O -Diffusion von dem Kammerwänden auszugehen.

Eine Darstellung aller ermittelten kritischen Eisübersättigungen aus dieser Kampagne ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Einen Überblick der Ergebnisse aus allen Messkampagnen ist bei Möhler et al. [Möh02] zu finden. Die ermittelten Eisübersätti-

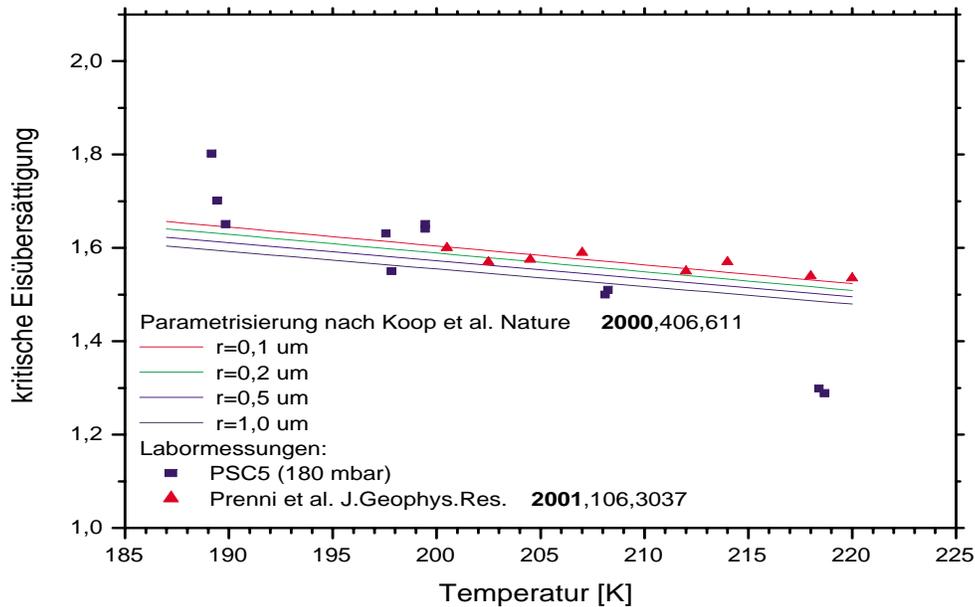


Abbildung 5.5: Berechnete kritische Eisübersättigungen (Quadrate) zu den ermittelten Eiseinsatzpunkten als Funktion der Temperatur T_g für das binäre System $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Vergleich mit Messdaten von Prenni et al. [Pre01] und der Parametrisierung der homogenen Nukleation von Koop et al. [Koo00].

gungen weisen eine Temperaturabhängigkeit auf, die mit der Parametrisierung der homogenen Nukleation von Koop et al. [Koo00] gut beschrieben werden kann. Ihre physikalische Bedeutung wurde schon in Kapitel 2 erwähnt. Hier soll lediglich ihre Anwendung für atmosphärisch relevante Betrachtungen behandelt werden. So können die kritischen Eisübersättigungen unabhängig von der Teilchenkomposition nur als Funktion der gemessenen mittleren Gastemperatur zum Eiseinsatzpunkt für eine feste Nukleationsrate beschrieben werden. Die Abweichung der Messdaten bei hohen Temperaturen von den theoretischen Vorhersagen sind möglicherweise auf heterogene Artefakte zurückzuführen. Durch das Vorhandensein von Nukleationskeimen in der Kammer laufen die Gefrierprozesse schon bei einer geringeren Unterkühlung der flüssigen Tröpfchen ab. Dadurch wird auch die Übersättigung

bei dieser Temperatur erniedrigt. Die Quelle dieser heterogenen Nukleationskeime wurde noch nicht eindeutig identifiziert, kann aber dem Mischventilator in der Kammer zugeschrieben werden. Nachmessungen mit dem DMA ergaben einen Anstieg der Teilchenkonzentration im Untergrund von 10 cm^{-3} bei einer Betriebsdauer des Ventilators von 10 Stunden. Deshalb wurde dieser in folgenden Kampagnen nur unmittelbar vor Beginn einer Leewellen-Simulation eingeschaltet. Ein Nachweis dieser Fremdteilchen mit dem ACMS war bislang nicht möglich.

5.4.3 Darstellung im Phasendiagramm

Der gemessene H_2O -Partialdruck lässt sich nun in Abhängigkeit von der Temperatur auftragen und in die Darstellung des binären H_2O/H_2SO_4 -Phasendiagramms aufnehmen. Damit können mögliche thermodynamische Phasenübergänge beschrieben und die Unterkühlung der flüssigen Tröpfchen gegenüber festen Phasen erfasst werden. Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf der H_2O -Gasphase für die erste Leewellen-Simulation des hier beschriebenen Beispielexperimentes bei einer Temperatur von 202 K. Während im blauen Verlauf der adiabatische Kühlprozess dargestellt ist, zeigt der rote Verlauf den Bereich des Aufwärmens durch Temperaturlausgleich und Befüllen der Kammer. Die eingezeichneten Phasengrenzlinien wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95a] berechnet und geben die H_2O -Gleichgewichtspartialdrücke des binären Systems beim Phasenübergang zwischen Flüssig und Fest wieder. Für die Bereiche innerhalb der gestrichelten Linien sind metastabile Zustände des Systems zu erwarten.

Unmittelbar vor dem Pumpereignis hat das System die mittlere Gastemperatur T_g und befindet sich durch die Vorgabe der Eissättigung im Phasendiagramm erwartungsgemäß auf der Eis-Koexistenzlinie. Die H_2O -Gasphase und somit der Wasserpartialdruck wird hier durch die eisbeschichteten Kammerwände vorgegeben. Die eingeleitete adiabatische Kühlung verlagert das System im Phasendiagramm in den Bereich der Existenz von Eis und führt zur beschriebenen Übersättigung gegenüber Eis. Der eintretende Phasenübergang wurde experimentell nachgewiesen und ist durch den ermittelten Eiseinsatzpunkt bei der Temperatur T_{eis} gekennzeichnet. Durch die Temperaturdifferenz zwischen der unverändert gebliebenen Wandtemperatur und der erniedrigten mittleren Gastemperatur zu diesem Zeitpunkt findet ein Temperaturlausgleich statt, der das System, wie im roten Verlauf gezeigt wird, aus dem Existenzbereich von Eis hin zu der Eiskoexistenzlinie verschiebt. In diesem Abschnitt war auch ein Rückgang der nachgewiesenen Eisteilchen zu erkennen. Durch einen weiteren Temperaturanstieg als Folge der Wiederbefüllung der Kammer mit synthetischer Luft, erreicht die Gasphase einen Zustand außerhalb der Existenzbereichs von Eis. Über weite Zeitbereiche verläuft die Gasphase auch im Bereich des Hemi-Hexahydrats (SAH) sowie stellenweise auch im Bereich des Tetrahydrats (SAT). Dadurch wäre die Bildung dieser Hydrate an der Kammerwand möglich und vorstellbar.

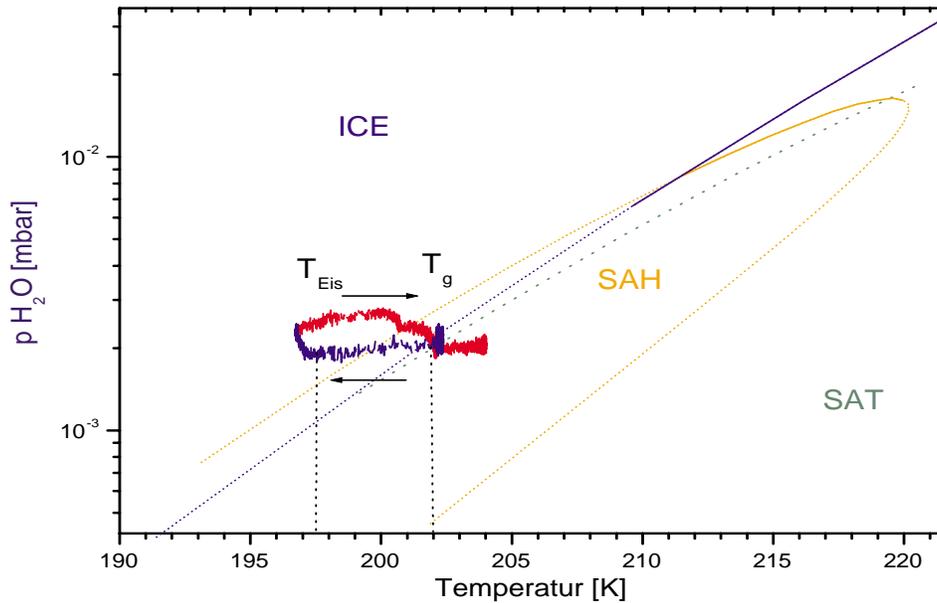


Abbildung 5.6: Verlauf des gemessenen Wasserpartialdrucks p_{H_2O} gegenüber der mittleren Gastemperatur T_g für die erste Leewellensimulation des Experimentes PSC5_13 bei 202K. Blau: adiabatische Kühlphase, rot: Aufwärmphasen durch Temperaturausgleich und Wiederbefüllen. Zum Vergleich sind die Gleichgewichtspartialdrücke der flüssigen Lösung aufgetragen, die mit den angegebenen festen Phasen im Gleichgewicht stehen. Die Phasengrenzzlinien (hier nur ein Ausschnitt) und die Partialdrücke wurden von Koop et al. [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95a] berechnet. Die metastabilen Bereiche sind gepunktet. Die beiden Temperaturen sind T_g die mittlere Gastemperatur und T_{eis} die Temperatur zum Eiseinsatzpunkt.

5.5 Zusammenfassung

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand führt der wahrscheinlichste Weg zur Bildung fester Phasen in der Stratosphäre über die homogene Eiskernung, ausgelöst durch Übersättigung, wie *in situ* Messungen in der Atmosphäre dies bestätigt haben [Koo00]. Für die Bildung der Eisteilchen in den Zirruswolken wird der gleiche Prozess verantwortlich gemacht. Daher ist es von großer Bedeutung, Untersuchungen unter atmosphärisch relevanten Bedingungen zu machen, die den Prozess des homogenen Gefrierens besser simulieren. Demnach erfordert das Messen unter diesen Bedingungen einen sehr gut entwickelten Instrumentenapparat, um die Aerosole und ihre Umgebung in all ihren Parametern zu beschreiben. Dazu zählen neben der Zusammensetzung, die Teilchendichte, Größenverteilung, Temperatur, Phase und relative Feuchte. Die AIDA-Instrumentierung ermöglicht es, umfangreiche und genaue Messungen durchzuführen. In einem ersten Satz von Experimenten wurde während der

PSC5 Kampagne kritische Eisübersättigungen für das binäre System H_2O/H_2SO_4 ermittelt. Dazu wurde das homogene Eisgefrieren durch den sogenannten Eiseinsatzpunkt mit vier unabhängigen Methoden nachgewiesen. Der Nachweis dieses Eiseinsatzpunkts konnte in Abhängigkeit von der mittleren Gastemperatur, der Eissättigung, der Kühlrate und der Zusammensetzung der Tröpfchen untersucht werden. Die Ergebnisse der ermittelten kritischen Eisübersättigungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden hier dargestellt. Eine Zusammenfassung der Daten auch aus den Folgekampagnen ist bei Möhler et al. [Möh02] zu finden. Im direkten Vergleich ist für höhere Temperaturen eine gute Übereinstimmung dieser Daten mit Ergebnissen von Prenni et al. [Pre01] gegeben. Die hier gemessenen Datensätze zeigen, dass unter ähnlichen Bedingungen der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre, wie niedrige Temperaturen und luftgetragene Aerosole mit vorgegebener Zusammensetzung, im Rahmen der Messungenauigkeiten eine Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen der Parametrisierung von Koop et al. [Koo00] gegeben ist. Die zu niedrigen Eisübersättigungen bei hohen Temperaturen haben ihre mögliche Ursache in der Existenz von heterogenen Keimen. Gleichzeitig wurden von Haag et al. [Haa02] Prozessmodellrechnung zu der homogenen Eisnukleation im binären System durchgeführt.

Kapitel 6

Homogene Eisnukleation im ternären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System

Ähnlich wie in Kapitel 5 werden hier Experimente und Ergebnisse zur Untersuchung der homogenen Eisnukleation in Systemen von Aerosolen mit stratosphärisch relevanter Zusammensetzung beschrieben. Da sich in der Stratosphäre HNO_3 als Endprodukt aus den vorhandenen Stickoxyden und Ozon (NO_x -Zyklus) [Voi00a] bildet, wird hier zusätzlich zu den reinen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen in der unteren Stratosphäre die Bildung von stratosphärisch relevanten Teilchen wie PSC's untersucht.

Für die Messungen mit dem ACMS während der Kampagne PSC5 im November 2000 an der AIDA-Aerosolkammer werden hier die Ergebnisse sowie ihre Bedeutung für die Problematik der offenen Fragestellungen in der Stratosphäre dargestellt.

6.1 Problemstellung

Das Wissen über den Prozessablauf der homogenen Eisnukleation im binären System $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ führt zu einem besseren Verständnis der Zirrenbildung. Damit erhält der Prozess der homogenen Eisnukleation im ternären System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ eine große Bedeutung für die Bildung fester Hydrate in den stratosphärischen Wolken.

Mit der Untersuchung der verschiedenen chemischen und meteorologischen Bedingungen können mehrere mögliche Bildungsprozesse für die PSC's in Betracht gezogen werden, die auf zahlreichen atmosphärischen *in situ* Messungen, Labormessungen und Modellrechnungen beruhen. Für den wahrscheinlichsten Bildungsmechanismus von festen Hydraten in der Stratosphäre wird die Existenz von Eiskeimen gefordert. Die Nukleation eines solchen Eiskeimes konnte für eine Unterkühlung der Lösungströpfchen bezüglich des Frostpunktes von bis zu 3 K weder theoretisch [Tab97c, Tab97b] begründet noch experimentell [Car98a, Car98b] beobachtet werden. Lediglich im Verlauf einer Leewelle (s. Kapitel 2 Abbildung 2.7) können Un-

terkühlungen erreicht werden, die diesen Wert überschreiten. Experimentell bestätigte Modellrechnungen ergaben für diese Unterkühlung der flüssigen Phase bezüglich des Frostpunktes einen Wert von 4 K [Car98a, Car98b, Car99, Wir99]. Bei den flüssigen Lösungsströpfchen führt zunächst eine Temperaturerniedrigung zu einem Quellen der Tröpfchen durch Aufnahme von HNO_3 und H_2O und der Partialdruck der umgebenden Gasphase ist somit nicht mehr im Gleichgewicht mit der kondensierten Phase. Zum Zeitpunkt der homogenen Eisnukleation ist es daher schwierig, die genaue Zusammensetzung der Teilchen zu bestimmen. Messungen mit dem Massenspektrometer an der AIDA-Aerosolkammer geben einen ersten Versuch zur Bestimmung der Teilchenkomposition zum Zeitpunkt der homogenen Eisnukleation. Dieser Zeitpunkt wird auch in den Experimenten mit ternären $H_2O/HNO_3/H_2SO_4$ -Aerosolen als Eiseinsatzpunkt bezeichnet. Die damit gekoppelte Temperatur T_{eis} führt zu der Temperaturabhängigkeit der kritischen Eisübersättigung S_{eis} im System.

Bei theoretischer Betrachtung des ternären Systems bei zunächst gebildeten Eiskeimen (s. Abbildung 2.7(e)) können für die Entwicklung dieser Mischung aus Eis und flüssiger Phase ((e)-(g)) mehrere Wachstumsmöglichkeiten eintreten, die von der Kinetik und dem Mechanismus des Nukleationsprozesses und der Art des Gleichgewichts zwischen gasförmiger und kondensierter Phase abhängig sind. In einem ersten Fall wird ein Gleichgewichtszustand zwischen der flüssigen, der festen und der gasförmigen Phase angenommen. Dabei werden dem Eiskeim zugewandte H_2O -Moleküle auf dessen Oberfläche ausfrieren, diesen zum Wachsen bringen und gleichzeitig den Wassergehalt der flüssigen Phase senken. Für die Aufrechterhaltung des angenommenen Gleichgewichts werden dadurch weitere H_2O -Moleküle aus der Gasphase im Tröpfchen aufgenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Kinetik dieser Prozesse wird die Eiswachstumsrate kleiner angenommen als die Rate der eindringenden Wassermoleküle durch die Flüssigkeitsoberfläche. Damit wird das Wachstum des Eiskeimes bis zum Erreichen einer Gleichgewichtsgröße beschrieben. Diese wird durch das Volumen der flüssigen Phase vor der Eisnukleation vorgegeben. In einem zweiten Fall kann die umgebende flüssige Phase und der Eiskeim sich nicht im Gleichgewicht befinden und der Eiswachstumprozess ist stärker als die Wasseraufnahme in die Tröpfchen. Dadurch vergrößert sich die Konzentration an HNO_3 in der umgebenden flüssigen Phase. Eine Nukleation von NAT/NAD kann dabei zu einem bestimmten konzentrationsabhängigen Zeitpunkt eintreten und zu einem Aerosol führen, das aus einem Hydrat NAD oder NAT, einem Eiskeim besteht, der von einem flüssigen Lösungsfilm umgeben ist [Pre98, Ber98]. Daraus kann auch das Hydrat der Schwefelsäure SAT gebildet werden. Ein dritter und letzter Fall ist unabhängig von möglichen Gleichgewichtszuständen und bezieht sich auf die Möglichkeit der heterogenen Nukleation in der flüssigen Phase von HNO_3 -haltigen Hydraten an der Oberfläche der Eiskeime. Gleichzeitig wird auch das Wachstum des Eiskeimes durch Wassermoleküle begünstigt. Auch hier wäre eine anschließende Bildung von SAT denkbar. Eine ausführliche Beschreibung dieser und weiterer möglichen Szenarien ist bei Zondlo et al. [Zon00] zu finden.

Den Versuch einer weiterführenden Interpretation der hier vorgestellten Messdaten vor dem Hintergrund dieser Theorien soll im abschließenden Diskussionska-

pitel gegeben werden. Bei den durchgeführten Experimenten handelt es sich um Gefrierereignisse an luftgetragenen Aerosolen im Mikrometerbereich bei simulierten stratosphärischen Bedingungen. Ziel der Experimente war es, bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen und unterschiedlichen Kühlraten das Gefrierverhalten von Aerosolen verschiedener Konzentrationen zu untersuchen und daraus temperaturabhängige kritische Eisübersättigungen abzuleiten. Eine Interpretation sowie ein Vergleich mit theoretischen Vorhersagen sollen im weiteren Verlauf dargestellt werden. Eine Übersicht dieser Experimente wird im Anhang B gegeben.

6.2 Methodik und Ablauf der Experimente

Ähnlich wie in Kapitel 5 werden die Experimente zur Untersuchung der homogenen Eisnukleation im ternären $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System bei eisgesättigten Bedingungen durchgeführt. Dieser Zustand der Sättigung wird durch die eisbeschichteten Kammerwände erreicht. Das Verfahren zur Beschichtung der Wände mit einem dünnen Eisfilm wurde in Kapitel 5 beschrieben. Der Ablauf der Experimente ist identisch mit jenem in Kapitel 5. Ein statischer Bereich bei konstanten T, p -Bedingungen dient der Aerosolcharakterisierung, gefolgt von einem dynamischen Bereich mit adiabatischen Druckvariationen. Dadurch können leewellenähnliche Prozesse in der Kammer simuliert werden.

Aerosolherzeugung

Die Erzeugung der binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole wurde in den Kapitel 3 und 5 erläutert. Eine ausführliche Beschreibung des Aerosolgenerators und der charakteristischen Merkmale der Lösungströpfchen ist in Kapitel 3 zu finden. Ihre Anzahlkonzentration beträgt auch hier rund 1000 cm^{-3} .

Erfahrungen aus früheren Kampagnen bei der Produktion ternärer Aerosolsysteme [Tie00] zeigten, dass Kammerwände eine starke Senke für HNO_3 darstellen und dadurch den HNO_3 -Partialdruck in der Kammer senken. Gasförmig eingeleitetes HNO_3 führt zu einer lokalen Übersättigung im Einlassbereich und damit kommt es zu einer unerwünschten Teilchenbildung durch homogene Nukleation.

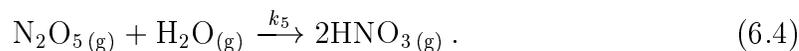
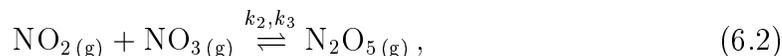
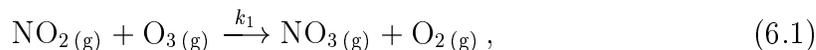
Modellrechnungen von Naumann [Nau] für die vorgegebenen Experimentbedingungen führten zur Methode nach der HNO_3 *in situ* aus der Gasphase über die Teilchenoberfläche erzeugt wird. Diese wird im weiteren Verlauf näher beschrieben. Die Ausgangskomponenten dafür sind die Gase Stickstoffdioxid NO_2 und Ozon O_3 . Beide Substanzen werden nacheinander direkt in die Kammer eingeleitet. Die Zeitpunkte, der während den Experimenten PSC5_9 und PSC5_13 eingeleiteten Gase NO_2 und O_3 , sowie die Dauer des Einleitens und die Anzahlkonzentration der eingeleiteten Gase sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Unterschiedliche Einleitereihenfolgen wurden ausprobiert und führten zum gleichen Ergebnis. Lediglich für die Messungen mit dem ACMS ergaben sich kurzzeitig nachweisliche Unterschiede für die Reihenfolge von NO_2 vor O_3 . Allerdings führt die

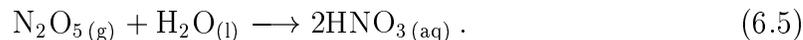
Experiment	Gasart	Zeitpunkt (t-t ₀) [min]	Einleitedauer [s]	Eingeleitet [N/cm ³]
PSC5_9	O ₃	-145	50	3,72·10 ¹³
PSC5_9	NO ₂	-122	141	3,49·10 ¹²
PSC5_9	NO ₂	154	141	3,49·10 ¹²
PSC5_9	O ₃	329	60	4,46·10 ¹³
PSC5_9	NO ₂	339	141	3,49·10 ¹²
PSC5_13	NO ₂	52	80	1,98·10 ¹²
PSC5_13	O ₃	92	93	6,91·10 ¹³
PSC5_13	NO ₂	302	40	9,92·10 ¹¹
PSC5_13	NO ₂	306	kont.	-
PSC5_13	NO ₂	610	kont.	-

Tabelle 6.1: *Zeitpunkt, Dauer und Konzentration der in die Kammer eingeleiteten Gase für die hier beschriebenen Experimente PSC5_9 und PSC5_13.*

Zugabe des zweiten Gases dann auch zu dem gleichen Ergebnis. Stickstoffdioxid oder Ozon reagieren nur in Anwesenheit des anderen Gases. Die Reaktionen dieser beiden Stoffe finden ausschließlich in der Gasphase statt und sind im Folgenden dargestellt:



Ein weiterer bekannter Reaktionsweg von N_2O_5 zu HNO_3 ist mit 2 H_2O -Molekülen [Fin00], der hier aber nicht näher erläutert wird. Durch Hydrolyse an der Oberfläche der flüssigen Sulphataerosole, die zu diesem Zeitpunkt bereits in der Kammer vorhanden sind, findet eine Konversion von N_2O_5 zu HNO_3 statt:



Die Ratenkoeffizienten (k_1 - k_5), welche den Ablauf der hier dargestellten Reaktionen beschreiben, können nach Atkinson et al. [Atk97] in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (s. Tabelle 6.1) ermittelt werden. Sie sind in Tabelle 6.2 für die vorliegenden Experimentbedingungen zusammengefasst.

Die Werte der in Tabelle 6.2 angeführten Ratenkoeffizienten k_i zeigen, dass die Reaktionen (6.1)-(6.4) unterschiedlich schnell ablaufen. Zusammen mit der Anzahlkonzentration der eingeleiteten Gase können daraus die Lebensdauern ($1/e$ -Werte) der entsprechenden Komponenten bestimmt werden. So errechnet sich für das eingeleitete NO_2 bezüglich Reaktion (6.1) mit O_3 für das Experiment PSC5_9 eine Lebensdauer von ca. 11 h, während bei der gleichen Temperatur die Lebensdauer

i	Reaktion	Druck [mbar]	Ratenkoeffizienten k_i [cm^3s^{-1}]	
			202 K	188 K
1	6.1	180	$6,8 \cdot 10^{-19}$	$2,7 \cdot 10^{-19}$
2	6.2	180	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,53 \cdot 10^{-12}$
3	6.2	180	$3,6 \cdot 10^{-19}$	$6,6 \cdot 10^{-21}$
4	6.3	180	$1,0 \cdot 10^{-17}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
5	6.4	180	$2,6 \cdot 10^{-22}$	$2,6 \cdot 10^{-22}$

Tabelle 6.2: Berechnete Ratenkoeffizienten k_i der angeführten Reaktionen für die Experimente PSC5_9 bei 202K und PSC5_13 bei 188K.

von NO_3 bezüglich Reaktion (6.2) mit NO_2 weniger als 1 s beträgt. Dies bedeutet, dass jedes neu gebildete NO_3 -Molekül sofort mit einem vorhandenen NO_2 Molekül reagiert. Unter der Voraussetzung, daß kein NO_3 aus Reaktion (6.2) rückgebildet wird, reagieren in der Summenreaktion (6.1-6.2) reagieren zwei Moleküle NO_2 zu einem Molekül N_2O_5 . Damit verkürzt sich die effektive Lebensdauer des NO_2 um einen Faktor 2 gegenüber dem vorher angegebenen Wert.

Für die Rückreaktion (6.2) errechnet sich aus dem Reaktionskoeffizienten k_3 für N_2O_5 eine Lebensdauer, die im Bereich von einigen Tagen liegt. Damit ist für diese Gleichung die Hinreaktion wesentlich schneller als die Rückreaktion und das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite des N_2O_5 . Die in Reaktion (6.3) beschriebene Rückbildung von NO_2 aus NO_3 ist unter den vorherrschenden Bedingungen wesentlich langsamer als die Hinreaktion (6.1) und daher vernachlässigbar.

In der Gasphase beträgt die Lebensdauer von N_2O_5 bezüglich Reaktion (6.4) mit H_2O mehrere Tage. Damit wird der Ablauf dieser Reaktion fast vollständig unterdrückt.

Mit der Reaktion (6.5) wird die Konversion von N_2O_5 zu HNO_3 an der Tröpfchenoberfläche und damit eine heterogene Reaktion beschrieben. Für diese Reaktion liegt die Lebensdauer von N_2O_5 bezüglich des H_2O im Bereich von 1 – 2 h [Wah98]. Summarisch betrachtet ist der zeitlich bestimmende Schritt für den Ablauf der hier dargestellten Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit aus (6.1).

Ähnlich wie bei den Experimenten zur Analyse der homogenen Eisnukleation im binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System teilt sich ein Experiment auch hier in Abschnitte mit und ohne adiabatischen Temperaturänderungen. Im Gleichgewichtszustand der Aerosole, der sich für das System in den Phasen ohne Temperaturvariationen einstellt, wird eine Charakterisierung der Aerosole durchgeführt. Die anschließende schnelle Temperatursenkung führt zu einem Nichtgleichgewichtszustand, in dem es zu Gefrierprozessen kommen kann. Es sollen nun die Methodik der Aerosolproduktion, die Charakterisierung des Aerosolsystems und die nachgewiesenen Gefrierprozesse beschrieben werden.

6.3 Ergebnisse

Die Experimente wurden alle bei stratosphärischen Feuchten, bei denen ein Wassermischungsverhältnis im Bereich von einigen ppm vorliegt, und tiefen Temperaturen durchgeführt. Der Druck wurde auf einem Anfangswert von 180 mbar eingestellt und während der Pumpvorgänge stufenweise gesenkt. Im Folgenden werden die Experimente PSC5_9 und PSC5_13 (s. Anhang B) bei typisch stratosphärischen Temperaturen 202 K und 188 K beschrieben, in denen abwechselnd Ozon bzw. Stickstoffdioxid als erstes Gas eingeleitet wurde.

6.3.1 Experiment bei 202 K

Experimentparameter

Die an der AIDA gemessenen Parameter des Experimentes PSC5_9 bei 202 K sind in Abbildung 6.1 als Funktion der Experimentzeit dargestellt. Der Zeitnullpunkt, der durch das Ende des Aerosoleinlasses gegeben ist, stellt den Beginn des Experimentes dar und ist in Abbildung 6.1 nicht aufgetragen. Das Experiment wurde bei einem Druck von 180 mbar begonnen. Dieser wird durch den Pumpvorgang nach 260 Minuten auf einen Wert von 110 mbar gesenkt. Nach 420 Minuten wird die Kammer befüllt, wodurch der Druck seinen ursprünglichen Wert annimmt. Ein zweiter Pumpvorgang folgt nach 620 Minuten und führt schließlich zu dem Experimentabschluss. Durch diese Pumpszenarien werden adiabatische Abkühlprozesse in einer Leewelle simuliert. Die Abnahme der mittleren Gastemperatur aufgrund der beiden Pumpvorgänge beträgt ca. 6 K bzw. 8 K. Die unterschiedlichen Werte sind auf die unterschiedlichen Kühlraten zurückzuführen. Diese betragen $-0,6$ K/min bzw. $-0,9$ K/min. Die Wandtemperatur bleibt über den ganzen Bereich unverändert und bewirkt dadurch einen Rückgang der mittleren Gastemperatur nach dem Abkühlen zu ihrem Ausgangswert. Eine adiabatische Erwärmung wird durch den Druckanstieg nach 420 Minuten ausgelöst. Auch hier führen Wärmeaustauschprozesse mit der Wand zu einem Rückgang der mittleren Gastemperatur zu ihrem ursprünglichen Wert.

Der zeitliche Verlauf der Teilchenzahldichte nimmt aufgrund von Koagulation, Sedimentation und Diffusion zu den Kammerwänden im Laufe der Zeit ab. Die Abnahme der Teilchenzahldichte infolge der Pumpvorgänge steht in direktem Verhältnis zur Druckänderung. Beim Wiederbefüllen blieb diese volumenbezogene Menge unverändert. Aus den Filterproben ermittelte Sulphatmengen und dem Verlauf der Teilchenzahldichte lässt sich unter der Annahme, dass sich die Größenverteilung der Sulphatkerne während des Experimentes nicht ändert, für die Sulphatmenge eine relative Änderung mit der Zeit bestimmen.

Die Ergebnisse der gemessenen HNO_3 -Mischungsverhältnisse in der Gasphase liegen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor. Das dargestellte Wassermischungsverhältnis im unteren Bild wurde mit der Fluoreszenzmethode [Zög99] der Gruppe aus Jülich gemessen. Das Eis an den Wänden gibt in den statischen Phasen einen H_2O -Partialdruck vor, der sich aus der Parametrisierung von Marti und Mauersberger

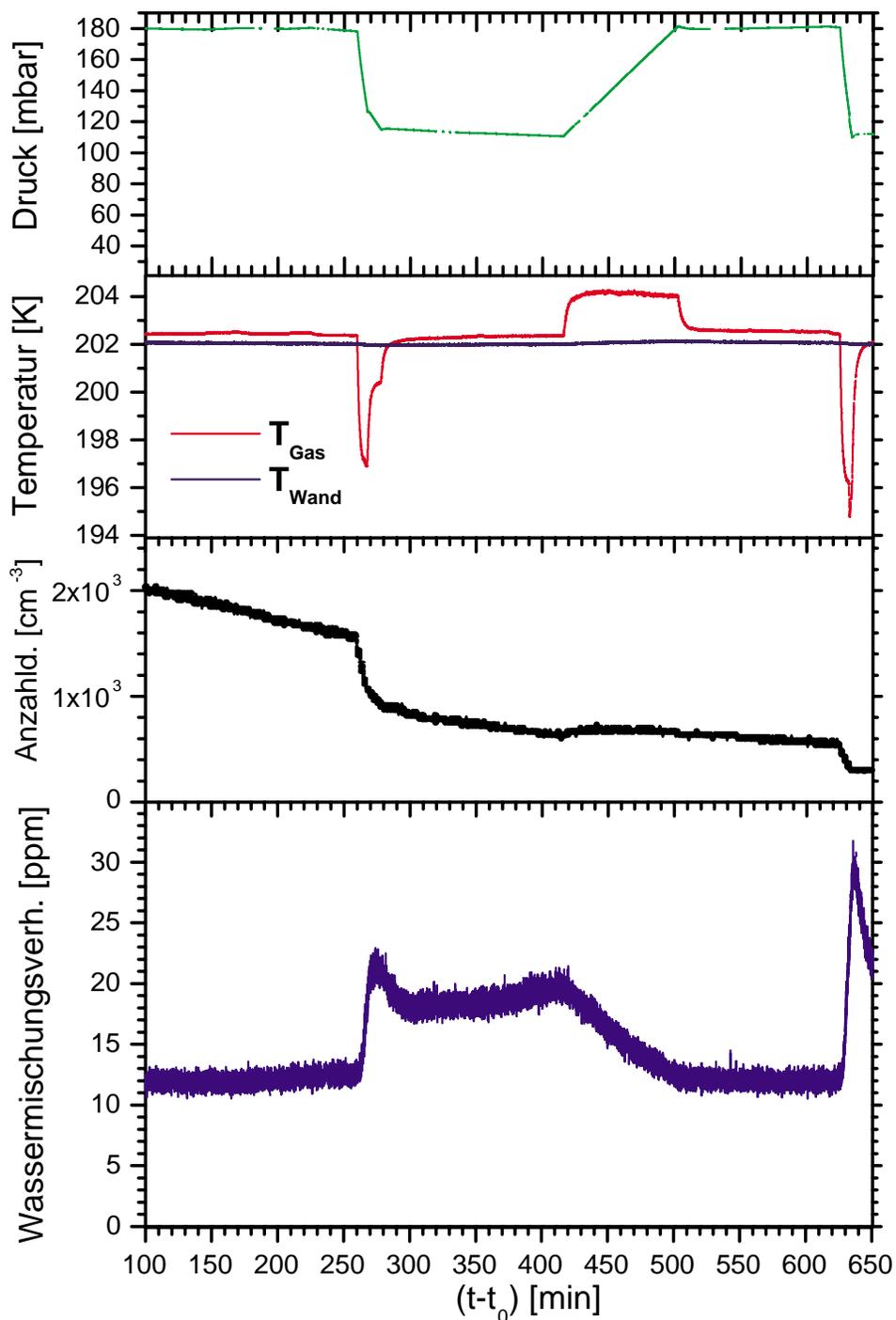


Abbildung 6.1: An der AIDA gemessene Experimentparameter des Experimentes PSC5_9 mit ternären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ Aerosolen bei 202 K, aufgetragen als Funktion der Messzeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlass): Druck, mittlere Gastemperatur (rot) und Wandtemperatur (dunkel), Teilchenzahldichte, Wassermischungsverhältnis.

[Mar93b] und der Wandtemperatur bestimmen lässt. Für die 180 mbar ergibt sich somit ein Wassermischungsverhältnis von 12 ppm. Einen ähnlichen Wert liefern auch die Messungen zu Beginn des Experimentes. Die Gasphase wird zu diesem Zeitpunkt ausschließlich durch die eisbeschichteten Kammerwände kontrolliert. Während der dynamischen Phasen des Pumpens und des Befüllens führen die Abweichungen der gegebenen Temperaturen zu einer Störung des Gleichgewichtszustandes zwischen Gas und Kammerwand. Durch den Pumpvorgang wird die mittlere Gastemperatur und dadurch auch der H_2O -Partialdruck gesenkt und eine Eisübersättigung baut sich auf. Gleichzeitig findet aber auch eine Reduktion der H_2O -Menge im Gas durch Kondensation auf den Teilchen statt. Durch die eisbeschichteten Wände wird aber, wie erwähnt, Wasser ins Gas nachgeliefert. Das gemessene Wassermischungsverhältnis in Abbildung 6.1 zeigt das Quellen der Teilchen durch Kondensation von Wasser zum Zeitpunkt des Pumpbeginns. Das Wassermischungsverhältnis nimmt mit Beginn des Temperatúrausgleichs nach 270 Minuten als Folge der Wasserabgabe aus den Tröpfchen ab. Nach dem Temperatúrausgleich führt ein erhöhter Wassergehalt im Tröpfchen zu einem höheren Wassermischungsverhältnis gegenüber dem ursprünglichen Wert. Ein Rückgang des Aerosolwassers und damit des Wassermischungsverhältnisses ist nach dem Temperaturanstieg nach 420 Minuten festzustellen.

Eine weiterführende Untersuchung dieser Parameter und ihrer gegenseitigen Einflüsse wird im weiteren Verlauf dargestellt.

Messungen zur Kompositionsbestimmung

Im Folgenden wird das Verhalten ternärer $H_2O/H_2SO_4/HNO_3$ Aerosole bei Temperatur- und HNO_3 -Variation analysiert. Die gleichzeitig untersuchten Nukleationsprozesse folgen später.

Die Messungen zur Kompositionsanalyse der Aerosolteilchen mit dem Massenspektrometer wurden alle mit dem Liniensprung-Verfahren durchgeführt. Dabei wurden die Massen in den dynamischen Bereichen hochaufgelöst ausgelesen und für die Bestimmung der Molverhältnisse gemittelt, um somit den statistischen Messfehler zu verringern. Die Auslesezeit einer Masse beträgt hier 100 ms. Die Bereiche vor dem Abpumpen dienen der vollständigen Charakterisierung des Systems und wurden für das Massenspektrometer für Konditionierungsprozesse in der Verdampferkugel und eine genauen Bestimmung der Teilchenzusammensetzung durch eine genügend hohe Statistik verwendet. Hier erfolgt die Auslesezeit einer Masse im Schnitt ca. alle 2 s. Die Ergebnisse sind über der Experimentzeit aufgetragen und in Abbildung 6.2 dargestellt. Zum Zeitpunkt 0 des Experimentes war O_3 und NO_2 in der Kammer vorgegeben (s. Tabelle 6.1). Die gemessenen Zählraten auf den relevanten Massen (H_2O^+), 46 (NO_2^+) und 63 (HNO_3^+) nehmen ab und erreichen nach 150 Minuten ein Minimum. Die Zählraten auf den Massen 18, 46 und 63 haben hohe Anfangswerte, die auf eine Konversion von N_2O_5 zu HNO_3 auf der Oberfläche, der zum Zeitnullpunkt eingeleiteten binären H_2O/H_2SO_4 Aerosole zurückzuführen sind. Die ermittelten Molverhältnisse HNO_3/H_2SO_4 und die daraus abgeleiteten Gewichtsanteile HNO_3 zeigen in diesem ersten Experimentabschnitt ein ähnliches Verhalten.

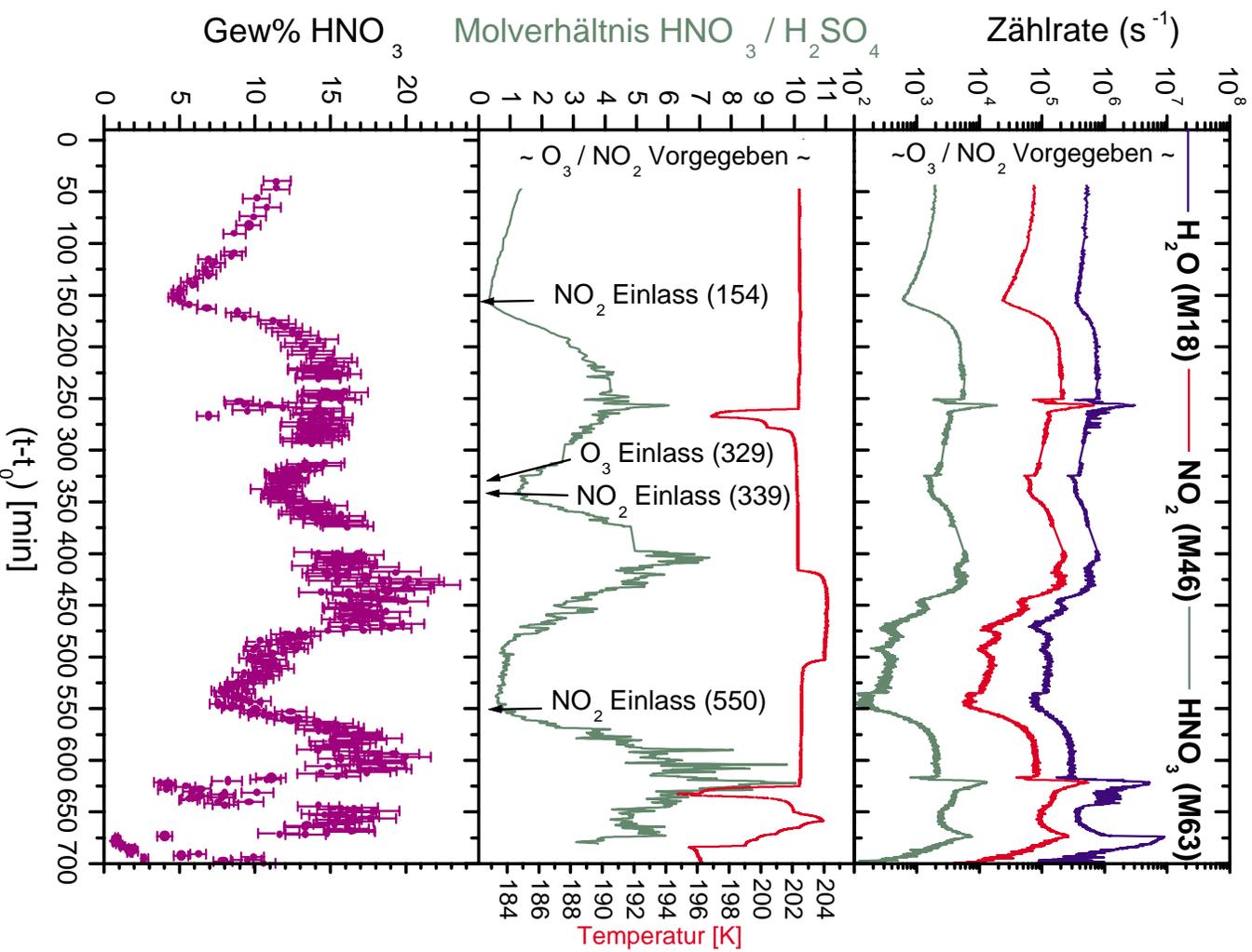


Abbildung 6.2: Ergebnisse der Messungen mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer für das ternäre Experiment PSC5-9 mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen aufgetragenen über der Experimentzeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlass). Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 46 (rot) und 63 (grün). Resultierende Molverhältnisse $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ und die vorliegende Experimenttemperatur. Ermittelte Gewichtsanteile von HNO_3 mit experimentellem Fehler. Reihenfolge und Zeitpunkte der Gaszufuhr sind mit aufgetragen.

Die Zugabe von NO_2 nach 150 Minuten führt zu den eingangs beschriebenen Reaktionen in der Gasphase und schließlich zur Hydrolyse von N_2O_5 zu HNO_3 auf den Oberflächen der Tröpfchen. Die HNO_3 -Aufnahme in den Tröpfchen nach diesem ersten Gaseinlass wird auch durch das Verhalten der gemessenen Zählraten sowie der daraus abgeleiteten Molverhältnisse HNO_3/H_2SO_4 und der Gewichtsanteile HNO_3 gezeigt. Um aus der Darstellungen der Molverhältnisse das Verhalten der HNO_3 -Aufnahme in den Tröpfchen zu beschreiben, wurde die gleichbleibenden Menge H_2SO_4 im Tröpfchen als Bezug gewählt. Die HNO_3 -Menge in den Tröpfchen ist durch die Menge der eingeleiteten Gasmengen begrenzt und das Erreichen eines Maximums kann am konstanten Verlauf der Zählraten erkannt werden. Berechnungen zur Hydrolyse von N_2O_5 zu HNO_3 sind von Naumann [Nau] durchgeführt worden und wurden bereits beschrieben (s. Tabelle 6.2). Das nach 250 Minuten eingeleitete adiabatische Kühlen führt zu einer Variation der Molverhältnisse und der daraus resultierenden Gewichtsanteile HNO_3 . Nach dem Temperatenausgleich geben die Tröpfchen in gleichem Maß Wasser und HNO_3 ab, was am Molverhältnis und den Gewichtsanteilen zu erkennen ist. Nach Zugabe von O_3 und NO_2 nach 350 Minuten findet eine weitere HNO_3 -Zunahme in den Tröpfchen statt. Für die Zeitspanne des Wiederbefüllens der Kammer, das nach 470 Minuten abgeschlossen ist, kann eine schnelle Abgabe von HNO_3 aus den Tröpfchen festgestellt werden. Eine Signalreduktion auf allen Massen ist mit dem Wiederbefüllen der Kammer zu erwarten und anhand der gemessenen Zählraten auch festzustellen. Für diesen Bereich nimmt der Gewichtsanteil HNO_3 zunächst zu und fällt mit Ende des Wiederbefüllens auf einen sehr niedrigen Wert. Somit bewirkt das Wiederbefüllen und der damit verbundene Aufwärmprozess eine deutliche Reduktion von HNO_3 im Aerosol. Diese Menge an HNO_3 wird über Transportprozesse zur Kammerwand geführt. Nach weiterer Zugabe von NO_2 reagiert dieses mit dem restlichen O_3 und führt zu einer erneuten HNO_3 -Aufnahme in den Teilchen. Die Merkmale der Kompositionsanalyse weisen hier ein ähnliches Verhalten wie bei den vorangegangenen Einleiteprozessen auf. Weitere Druckvariationen nach 600 und 630 Minuten werden durch größere Pumpraten bestimmt. Entsprechend stärker ist dadurch die Aufnahme von Wasser in den Tröpfchen. Alle Druckvariationen wirken sich zwar auf die Signalintensität der gemessenen Zählraten, aber nicht auf die ermittelten Molverhältnisse aus, da es sich hiermit um eine relative Größe handelt.

6.3.2 Experiment bei 188 K

Experimentparameter

Ein ähnliches Experiment (PSC5_13) zur Untersuchung der homogenen Eisnukleation im ternären $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ System wurde bei einer Temperatur von 188K und einem Wassermischungsverhältnis von 1,3 ppm durchgeführt. Abweichend vom vorhin beschriebenen Experiment PSC5_9 wurde hier die Reihenfolge der zugeleiteten Gase geändert. Es wurde NO_2 vor O_3 eingeleitet (s. Tabelle 6.1), um die Bildungsprozesse von HNO_3 in Abhängigkeit der NO_2 , O_3 Einlassfolge zu prüfen. Das Ende des Aerosoleinlasses markiert wieder den Zeitnullpunkt des Experiments,

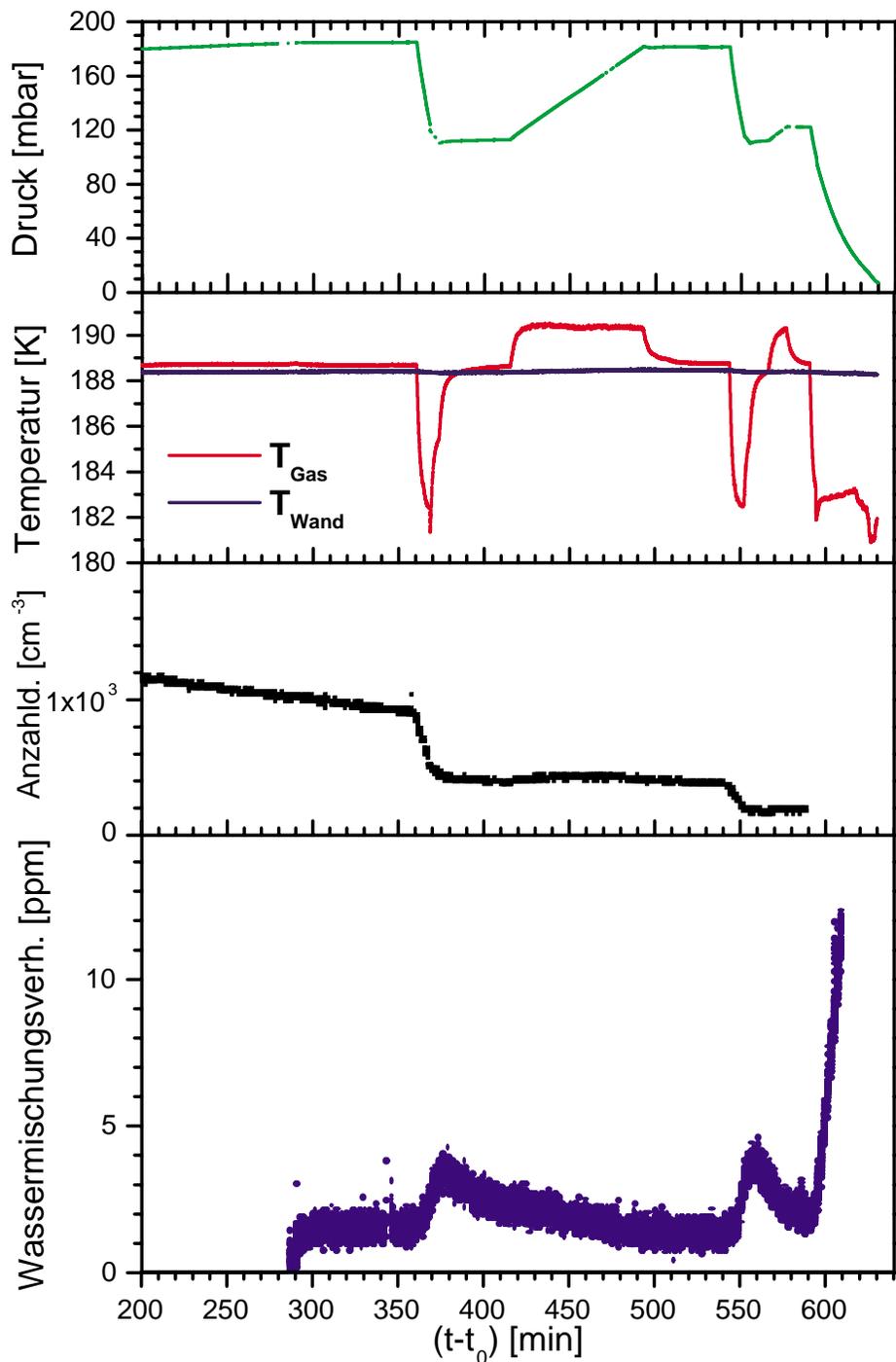


Abbildung 6.3: An der AIDA gemessene Parameter des Experimentes PSC5_13 mit ternären Aerosolen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei 188 K. Über der Zeit aufgetragen sind: Druck, mittlere Gastemperatur und Wandtemperatur, Teilchenzahldichte, Wassermischungsverhältnis (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlass).

welcher in dieser Darstellung nicht gezeigt wird. Die gemessenen Parameter zu diesem Experiment sind in Abbildung 6.3 als Funktion der Zeit dargestellt. Für den Druck wurde der gleiche Wert von 180 mbar vorgegeben und im Laufe des Experimentes nach 360 bzw. 560 Minuten auf 110 mbar durch adiabatisches Abkühlen gesenkt. Ein dritter Pumpprozess nach 600 Minuten senkt weiterhin den Druck und beendet das Experiment. Nach 440 Minuten wird der Kammer trockene Luft zugeleitet und somit ein adiabatisches Erwärmen des Gases in der Kammer erzwungen. Das zeitliche Verhalten der mittleren Gastemperatur zeigt die Auswirkungen dieser adiabatischen Abkühl- bzw. Aufwärmprozesse. Das Verhalten der Wandtemperatur bleibt über die gesamte Dauer des Experiments unverändert. Der Verlauf der Teilchenzahldichte erreicht nach Beenden des Aerosoleinlasses ein Maximum und nimmt bis zum ersten Pumpprozeß aufgrund von Koagulation und Sedimentation ab. Die Abnahme während der beiden Pumpvorgänge ist proportional zu dem Verhältnis der Drücke. Aufgrund der geringen Teilchenzahldichten nach 580 Minuten konnten im weiteren Verlauf keine Messungen gemacht werden. Wie auch im ersten Beispiel liegen die HNO_3 -Mischungsverhältnisse in dem Gas auch für dieses Experiment nicht vor. Für das Wassermischungsverhältnis zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf wie im vorangegangenen Beispiel ab. Adiabatisches Kühlen führt zu einem Quellen der Teilchen durch Kondensation von Wasser aus dem Gas. Aus technischen Gründen konnte mit dem FISH-Messgerät nicht die ganze Experimentdauer abgedeckt werden.

Messungen zur Kompositionsbestimmung

Ähnlich wie bei dem ersten Experiment werden auch im vorliegenden Fall die Massen in den dynamischen Experimentabschnitten hochaufgelöst ausgelesen und für die Bestimmung der Molverhältnisse gemittelt. Dies führt gleichzeitig auch zu einer Verringerung des statistischen Messfehlers. Zusammen mit einer Charakterisierung der Aerosole in einem vorangegangenen statischen Abschnitt wurde ein vollständiger Satz von Parametern zur Beschreibung des Systems während des gesamten Experimentes gemessen. Die Ergebnisse der Messungen mit dem Massenspektrometer sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Der Verlauf der mittleren Gastemperatur ist zum Vergleich mit aufgetragen. Im Gegensatz zum ersten Beispiel wurde hier, wie erwähnt, die Reihenfolge der Gaszufuhr geändert. So war zum Zeitnullpunkt, dem Ende des Aerosoleinlasses, keines der beiden Gase vorgegeben. Nach 52 Minuten wurde NO_2 und schließlich O_3 nach 92 Minuten eingeleitet (s. Tabelle 6.1). Die Positionen dieser Einleitprozesse können im Verlauf der gemessenen Zählraten deutlich erkannt werden. Durch das Vorhandensein einer kondensierten Phase aus Sulphataerosolen in der Kammer ist der Verlauf der Zählrate auf der Masse 18 zu Beginn wesentlich höher als die gemessenen Zählraten auf den Massen 63 und 46 im gleichen Zeitabschnitt. Nach 52 Minuten ist zunächst das Einleiten von NO_2 im Zählratenverlauf der Masse 46 zu sehen und nach 92 Minuten schließlich ein Anstieg aller HNO_3 -Linien als Folge der Bildung von HNO_3 aus der Gasphase unter Zugabe von O_3 . Konditionierungsprozesse in der Verdampferkugel und die begrenzten Mengen von NO_2 und O_3 in der Kammer bestimmen den weiteren Verlauf der Zählraten bis

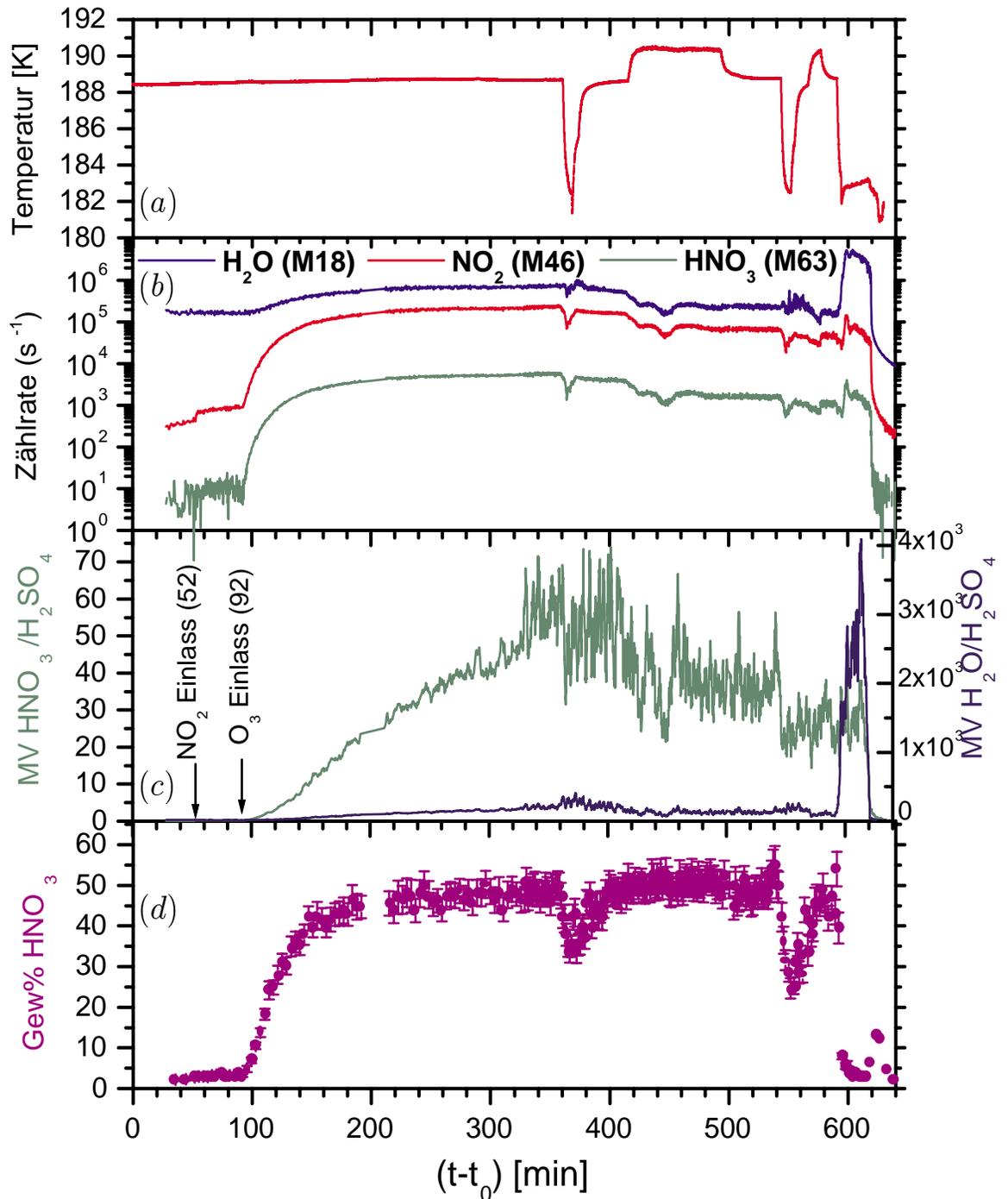


Abbildung 6.4: Ergebnisse der Messungen mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer für das ternäre Experiment PSC5_13 mit $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ -Teilchen bei 188 K als Funktion der Experimentzeit. Zeitnullpunkt ist Ende Aerosoleinlass. (a) Temperaturverlauf. (b) Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 46 (rot) und 63 (grün). (c) Resultierende Molverhältnisse HNO_3/H_2SO_4 und H_2O/H_2SO_4 . (d) Abgeleitete Gewichtsanteile HNO_3 mit experimentellem Fehler.

schließlich ein Bereich stabiler Signale dieser gemessenen Zählraten erreicht wird. Aus dem gesamten Verlauf der gemessenen Zählraten (Abbildung 6.4 (b)) der ausgewählten Massen lassen sich Molverhältnisse ermitteln, welche in Abbildung 6.4 (c) dargestellt sind. Für den Vergleich von HNO_3 mit H_2SO_4 ergibt sich der grüne und für H_2O mit H_2SO_4 der lilafarbene Verlauf. Mit dieser Darstellung wird verdeutlicht, wie sich die aufgenommenen Mengen von HNO_3 auf der einen und H_2O auf der anderen Seite gegenüber H_2SO_4 -Menge im Aerosol verhalten. Die Aufnahme von Wasser in den Tröpfchen scheint hier früher abgeschlossen zu sein als die Aufnahme von HNO_3 . Geringe Zählraten auf den Peaks der Massenlinien der Schwefelsäure führen nach 300 Minuten zu großen Unsicherheiten in der Bestimmung der Molverhältnisse. Adiabatisches Kühlen nach 370 Minuten führt zu einer weiteren Aufnahme von H_2O und HNO_3 in den Tröpfchen. Dies steht im Einklang mit der im Kapitel 2 beschriebenen theoretischen Forderungen. Gleichzeitig wird durch die einsetzende homogene Eisnukleation das Molverhältnis erheblich beeinflusst. Das Befüllen der Kammer mit trockener, synthetischer Luft reduziert die Mengen an H_2O und HNO_3 und entsprechend auch den weiteren Verlauf der beiden Molverhältnisse. Der abschließende übermäßig große Anstieg im Molverhältnis H_2O/H_2SO_4 bei gleichbleibendem HNO_3/H_2SO_4 -Molverhältnis während der dritten und letzten adiabatischen Kühlung ist auf den geringen Anteil von Aerosolen in der Kammer zu diesem Zeitpunkt zurückzuführen. Die große Menge an homogen gebildeten Eisteilchen bewirkt damit diesen Anstieg. Für den Verlauf der HNO_3 -Gewichtsanteil im unteren Bild sind die experimentellen Fehler mit aufgetragen. Auch hier lässt sich die Bildung von HNO_3 aus der Gasphase zum Zeitpunkt des Einleitens des zweiten Gases und die Einflüsse der adiabatischen Druckvariationen auf die Zusammensetzung im Tröpfchen deutlich ausmachen. Mit dem Rückgang der Temperatur nach dem ersten Kühlereignis auf ihren ursprünglichen Wert ist auch ein Rückgang der Gewichtsanteile zum ursprünglichen Wert zu verzeichnen. Das ist ein Zeichen dafür, dass der Anteil der nachgewiesenen Eisteilchen im System abgenommen hat. Für die dritte Leewellensimulation lassen sich nur schwer die Gewichtsanteile ermitteln, sodass sie hier nicht aufgetragen sind.

6.3.3 Modellvergleich der Teilchenzusammensetzung

Ein Vergleich der gemessenen Molverhältnisse H_2O/HNO_3 mit Modellrechnungen (Clegg et al. [Cle]) bezieht sich auf relativ kurze Bereiche unmittelbar vor Pumpbeginn und ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Hier befindet sich das System im Gleichgewicht und eine Untersuchung vom Standpunkt der Gleichgewichtsmodelle ist daher gewährleistet. Die gemessenen Molverhältnisse werden in dem erwähnten Bereich gemittelt und sind in Abbildung 6.5 mit Quadraten dargestellt. Ein Anstieg der Molverhältnisse mit steigender Temperatur ist zu erkennen. Einerseits kann hier der relative Anteil an Tröpfchenwasser gestiegen sein oder andererseits kann der relative Anteil an HNO_3 zu gering sein. Die hohen Temperaturen würden im ersten Fall eher für geringere Anteile an Tröpfchenwasser sprechen, sodass nur noch der Fall der geringen HNO_3 -Mengen in Frage kommt. In diesem Fall werden Verluste

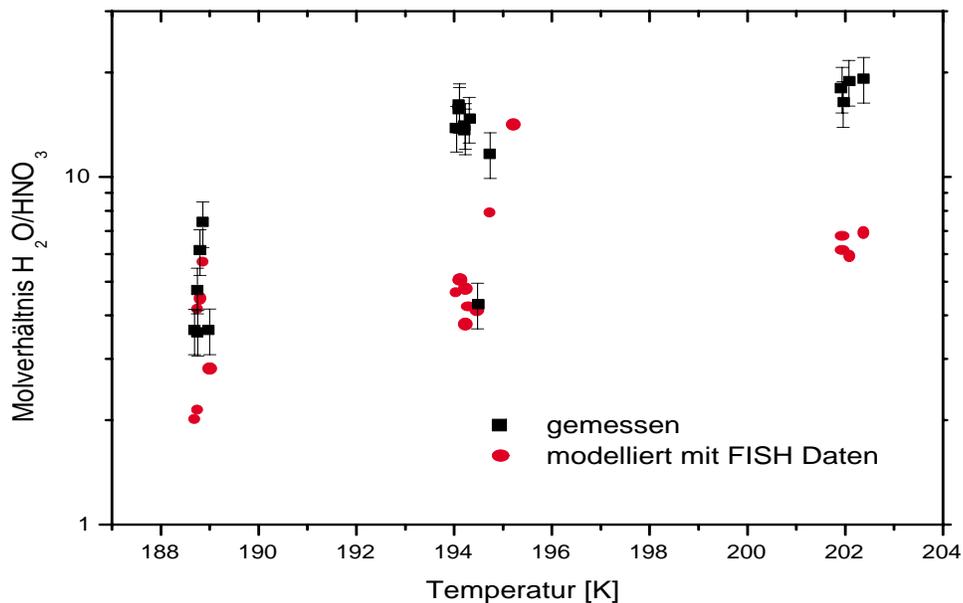


Abbildung 6.5: Vergleich von gemessenen (Quadrate) und modellierten (Kreise) Molverhältnissen in Abhängigkeit von der Temperatur für den Bereich unmittelbar vor Pumpbeginn. Die Modellrechnungen wurden mit dem Gleichgewichtsmodell von Clegg et al. [Cle] durchgeführt.

der HNO_3 Menge im Tröpfchen durch den Einfluss der warmen Randbereiche der Kammer, in der sich auch der Linseneinlass befindet, verantwortlich gemacht. Bei tieferen Temperaturen hat dieser Effekt einen viel kleineren Einfluss. Modellrechnungen belegen das Ansteigen der Molverhältnisse H_2O/HNO_3 mit zunehmender Temperatur. Für die Bestimmung der Molverhältnisse mit dem Modell von Clegg et al. [Cle] wurde neben Druck und Temperatur, der Sulphat- und Nitratmenge im Aerosol, das Wassermischungsverhältnis, welches aus den FISH-Messungen hervorgeht, als Ausgangspunkt der Berechnungen festgesetzt. Die Ergebnisse sind mit roten Symbolen aufgetragen. Ausgeprägte Abweichungen der berechneten Molverhältnisse zu den gemessenen sind somit bei hohen Temperaturen festzustellen. Daher werden diese Bereiche kritisch betrachtet. Fälle, bei denen das Tröpfchenwasser größer als das gemessene Gesamtwasser ist, wurden hier nicht berücksichtigt.

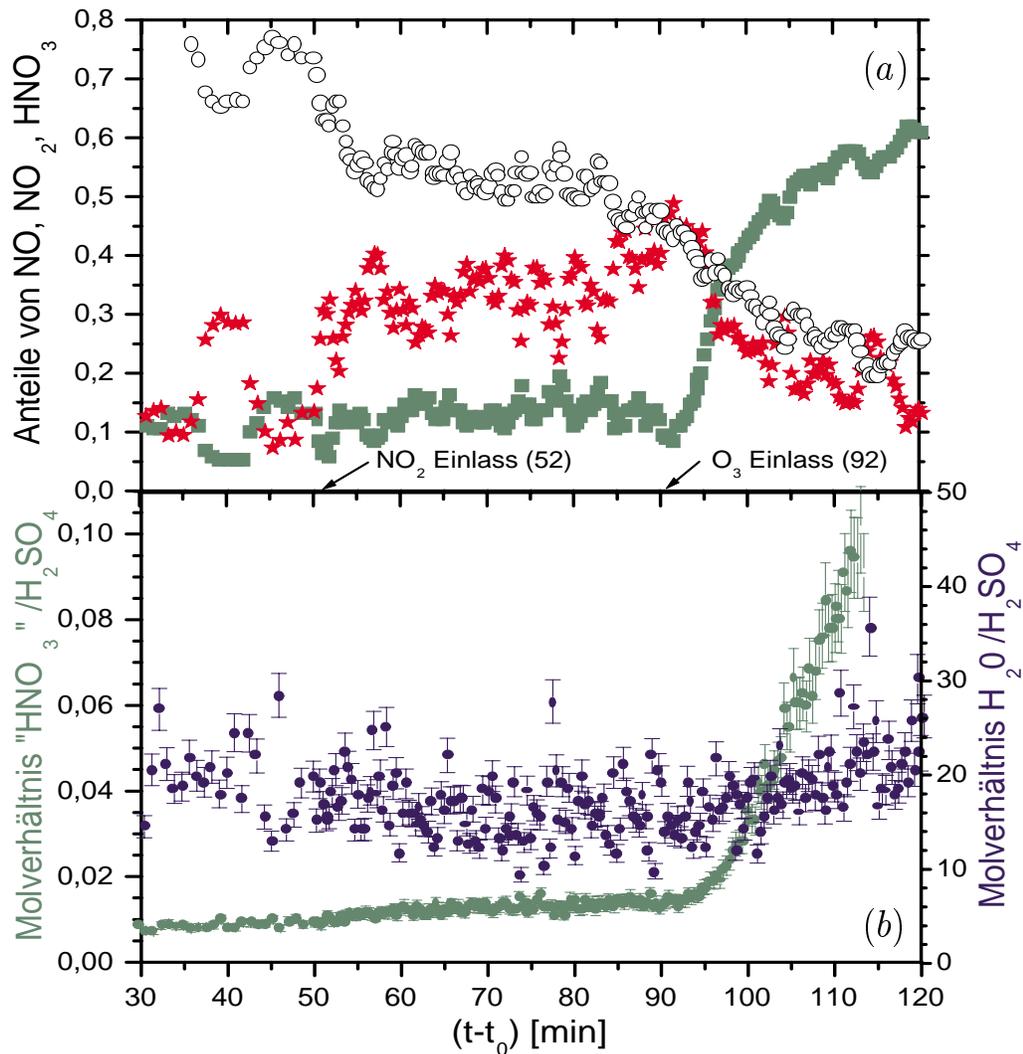


Abbildung 6.6: (a) Errechnete Anteile von NO (offene Kreise), NO_2 (Sterne) und HNO_3 (ausgefüllte Quadrate) an der Gesamtsumme des HNO_3 Flusses aus der Kugel, die zu den ermittelten Molverhältnissen (b) " HNO_3 " / H_2SO_4 und H_2O / H_2SO_4 führt. Eingeleitet wurde NO_2 nach 52 bzw. O_3 nach 92 Minuten.

6.4 Diskussion

6.4.1 *In situ* Produktion von HNO_3

Das Verfahren, HNO_3 *in situ* zu produzieren, wurde bereits beschrieben. Die Reihenfolge, mit der die Gase in die Kammer eingeleitet wurden, wirkt sich auf den Produktionsprozess von HNO_3 nicht aus. Lediglich mit dem Massenspektrometer

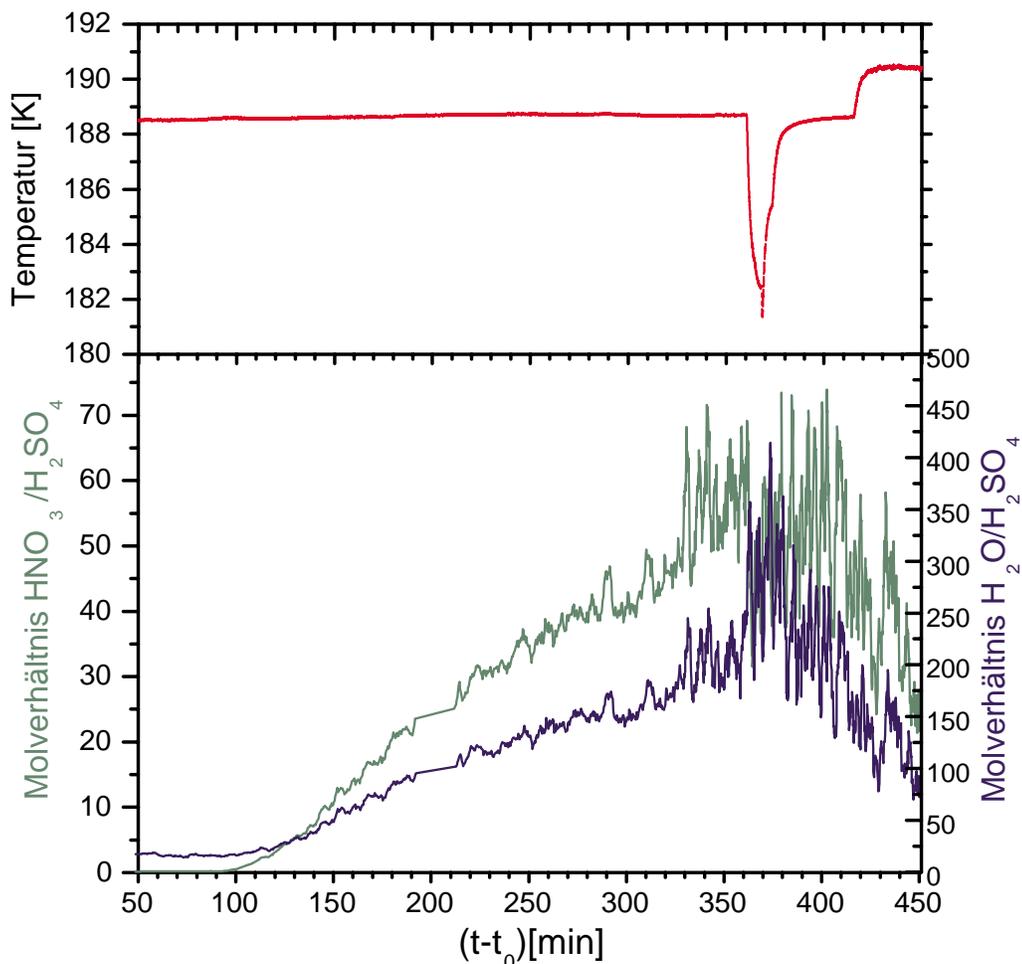


Abbildung 6.7: Ermittelte Molverhältnisse $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ für das Experiment PSC5_13 bei einer Temperatur von 188 K.

können Unterschiede in der Wahl der Reihenfolge nachgewiesen werden. Der Fall, bei dem zuerst O_3 und anschließend NO_2 eingeleitet wurde, ist anhand des Experimentes PSC5_9 bei 202 K dargestellt. Ozon verhält sich chemisch neutral und die Konversion findet erst nach Zugabe von NO_2 statt. In umgekehrter Reihenfolge wird das gasförmige NO_2 mit dem Massenspektrometer im Restgas registriert und die Zufuhr von O_3 führt zur Aufnahme von HNO_3 in die kondensierte Phase (s. Tabelle 6.1). Messergebnisse für diesen Fall wurden im Experiment PSC5_13 bei einer Temperatur von 188 K gezeigt und sind in einem Ausschnitt für die Zeitpunkte der Gaszufuhr in Abbildung 6.6 vergrößert dargestellt.

Die spezifischen Prozesse im Massenspektrometer bewirken eine Dissoziation und

eine Fragmentation des HNO_3 in die Produkte NO_2 (Masse 46) und NO (Masse 30). Daher muss bei der Bestimmung des ursprünglich unzersetzten HNO_3 in den Aerosolen nach den Zersetzungsprodukten differenziert werden. Deshalb werden alle Signale auf diesen Massen ausgelesen und zu einer Gesamtmenge HNO_3 zurückgerechnet.

Dadurch wird das gasförmig eingeleitete NO_2 auch als HNO_3 -Zersetzungsprodukt nachgewiesen.

Durch die Zugabe von NO_2 nach 52 Minuten ist ein Anstieg im NO_2 -Anteil zu erkennen. Aus dem Le Chatelierschen Prinzip ergibt sich, dass ein zunehmender Partialdruck zu einer geringeren Zersetzung führt. Dadurch verringert sich zunächst der Anteil an NO . Der Beitrag der HNO_3 bleibt im Bereich des Untergrundes zunächst unverändert. Nach 92 Minuten wird O_3 eingeleitet und ein sofortiger Anstieg im HNO_3 -Anteil ist zu erkennen. Durch den ansteigenden Partialdruck von HNO_3 in der Verdampferkugel verschiebt sich nun erneut das Gleichgewicht der Zersetzung und eine Abnahme der Anteile der Zersetzungsprodukte von HNO_3 ist zu erwarten und in Abbildung 6.6 auch zu erkennen. Die ermittelten Molverhältnisse HNO_3/H_2O weisen einen leichten NO_2 bedingten Anstieg nach 52 Minuten auf. Die eintretende Hydrolyse von N_2O_5 zu HNO_3 an den Tröpfchenoberflächen lassen die Molverhältnisse ansteigen. Währenddessen bleiben die Molverhältnisse H_2O/H_2SO_4 unverändert. Eine Zunahme der HNO_3 -Menge in den Tröpfchen bewirkt auch eine starke Zunahme des Wassergehaltes und dadurch einen Anstieg der Molverhältnisse H_2O/H_2SO_4 . Dies Verhalten ist in Abbildung 6.7 am Beispiel des Experimentes PSC5_13 bei 188 K zu erkennen. Dies wirkt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes im Tröpfchen aus und hat einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserkorrektur, die zur Bestimmung der kritischen Eisübersättigung S_{eis} verwendet wird.

6.4.2 Nachweis homogener Eisnukleation im ternären System.

Der Nachweis der homogenen Eisnukleation während einer adiabatischen Kühlung wurde auch hier mit den in Kapitel 5 beschriebenen Messmethoden zu denen auch das Aerosolstrahlmassenspektrometer gehört, durchgeführt und die Grundlage für die Bestimmung der genauen Eiseinsatzpunkte stellen auch hier die Messungen mit der Streulichtapparatur dar.

Aerosol Kompositions-Massenspektrometer

Die Ergebnisse der ersten Leewellen-Simulation im ersten Experiment bei 202 K sind in Abbildung 6.8 beispielhaft für alle Experimente dargestellt. Mit Beginn des adiabatischen Kühlprozesses, der durch den Verlauf der Parameter p, T zu erkennen ist, werden die Teilchen H_2O aufnehmen. Dies Verhalten wird durch den Verlauf des dargestellten Wassermischungsverhältnisses beschrieben. Für die daraus ermittelte und aufgetragene Eisübersättigung wurde die Korrektur des Tröpfchenwassers noch

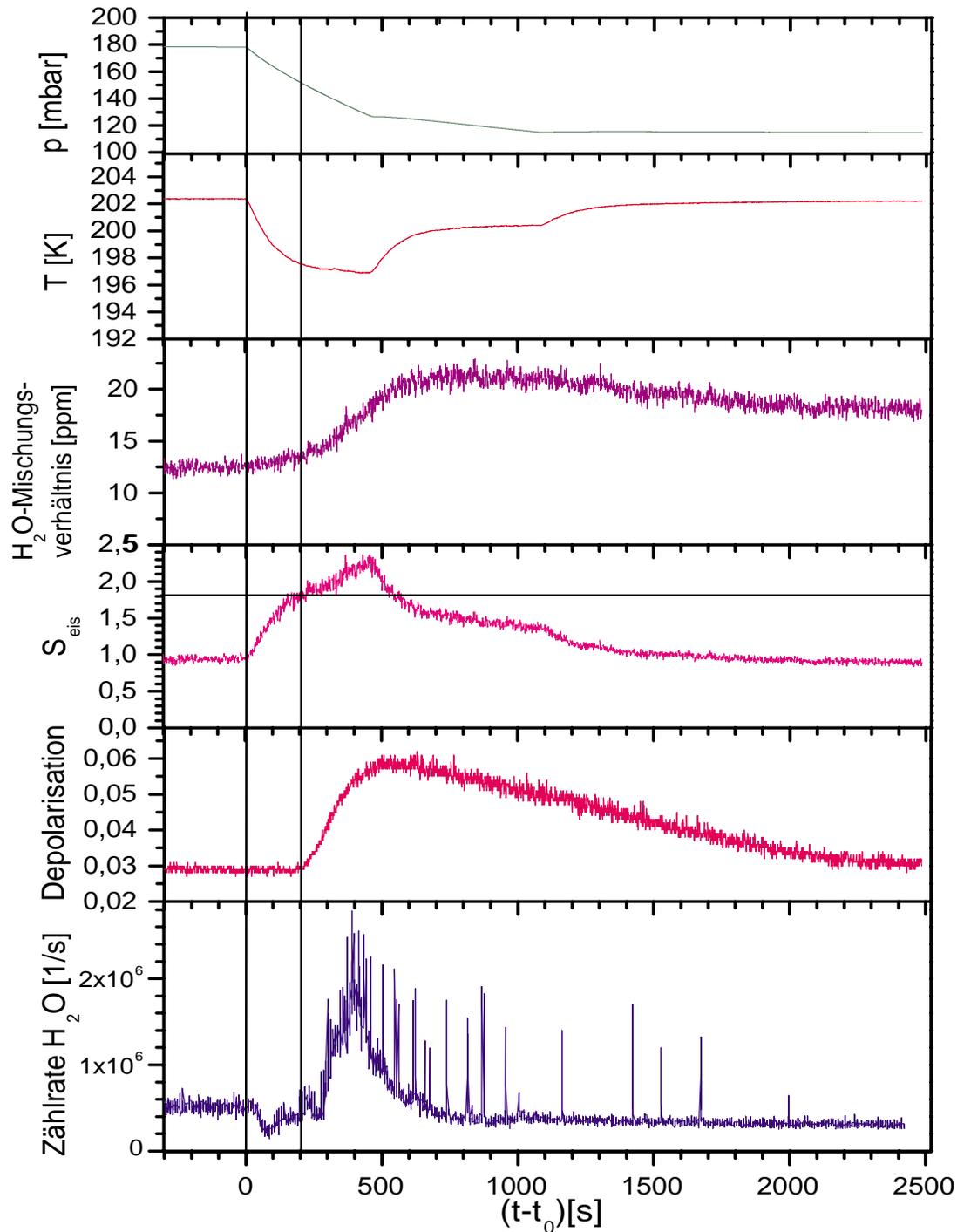


Abbildung 6.8: An der AIDA gemessene Parameter während des ersten adiabatischen Kühlprozesses von Experiment PSC5_9 als Funktion der Experimentzeit. Der Zeitnullpunkt ist hier durch den Pumpbeginn (senkrechte Nulllinie) gegeben. Der Eiseinsatzpunkt ist durch den Nachweis von Eisteilchen gegeben (zweite senkrechte Linie).

Aktivierung	Experiment	Start Pumpen	T _{ACMS}	T _{Depol}	T _A -T _D (sek)
22	PSC5_9_1	16:44:00	16:44:35	16:43:33	62
23	PSC5_9_2	22:45:00	-	22:47:08	-
24	PSC5_9_3	23:25:00	-	23:43:18	-
25	PSC5_10_1	15:19:00	15:26:07	15:25:23	44
26	PSC5_10_2	18:00:00	18:03:21	18:02:20	61
27	PSC5_10_3	18:34:00	-	18:48:59	-
28	PSC5_11_1	19:09:00	19:19:58	19:19:58	0
29	PSC5_11_2	22:55:00	22:59:12	-	-
30	PSC5_11_3	0:13:30	0:16:30	-	-
31	PSC5_12_1	14:16:00	-	14:20:11	-
32	PSC5_12_2	18:05:00	18:09:16	18:08:05	71
33	PSC5_12_3	19:15:00	19:18:00	19:17:11	49
34	PSC5_13_1	16:00:30	16:06:54	16:06:30	24
35	PSC5_13_2	19:03:30	19:07:41	19:06:59	42
36	PSC5_13_3	19:50:30	19:54:57	19:53:45	72
38	PSC5_14_1	14:30:00	14:35:16	14:33:36	100
39	PSC5_14_2	17:25:00	17:28:39	17:27:32	67
40	PSC5_14_3	18:11:00	18:13:59	18:13:28	31
42	PSC5_15_1	14:00:00	14:04:22	14:02:29	113
43	PSC5_15_2	17:13:00	17:16:30	17:15:21	69
44	PSC5_15_3	18:29:00	18:30:36	18:32:57	141

Tabelle 6.3: Gegenüberstellung der gemessenen Eiseinsatzpunkte im ternären System mit dem Massenspektrometer und der Streulichtapparatur.

nicht durchgeführt, sodass gemäß Gleichung (6.6) die tatsächliche Eisübersättigung zum Zeitpunkt des Gefrierens kleiner ist, als die graphisch ermittelte.

Das Verfahren zur Bestimmung der Eiseinsatzpunkte mit dem Massenspektrometer wurde in Kapitel 5 ausführlich beschrieben. Entscheidend hierzu ist der Nachweis des Phasenübergangs von Flüssig nach Fest anhand der Zählratenmessung auf der Masse 18 und das Ermitteln eines kurzzeitig stark ansteigenden Signals, einem sogenannten "Spike", der sich deutlich vom breiten Band der Signale der flüssigen Tröpfchen abhebt. Diese hohen Signale sind schließlich auf die Existenz von Eisteilchen zurückzuführen. Aus dem Zeitpunkt des ersten Einschlages wird für das Massenspektrometer der Eiseinsatzpunkt bestimmt. Die Nachteile dieser Messung gegenüber den optischen *in situ* Messungen ist die Zeitverzögerung, die durch die Flugzeit der Aerosole zum Linseneinlass und der Ausleseprogramme bedingt ist. Ein Vergleich, ähnlich wie in Kapitel 5, soll die gemessenen Eiseinsatzpunkte des Massenspektrometers jenen der Streulichtmessungen gegenüberstellen. Dieser Vergleich ist in Tabelle 6.3 dargestellt.

6.4.3 Die kritische Übersättigung bezüglich Eis

Für das ternäre System lässt sich eine Eisübersättigung zum Zeitpunkt des Phasenüberganges bestimmen. Die Größen, die in die Bestimmung der Eisübersättigung eingehen, sind in der folgenden Formel dargestellt,

$$S_{\text{eis}} = \frac{p_{\text{w}}}{p_{\text{w,eis}}} = \frac{(q_{\text{t}} - q_{\text{ae}}) \cdot p}{p_{\text{w,eis}}}, \quad (6.6)$$

und können direkt gemessen werden.

Für das Verhalten der ternären Lösungströpfchen während einer schnellen Temperaturreduktion wurde gezeigt, dass eine starke Aufnahme von HNO_3 und H_2O zu verzeichnen ist. Somit ist der Beitrag des Tröpfchenwasser q_{ae} zum gemessenen Gesamtwasser q_{t} von entscheidender Bedeutung. Die Korrektur, die gemacht werden muss, um das reine Gasphasenwasser zu erfassen, hängt somit von der genauen Bestimmung der Molverhältnisse zum Zeitpunkt des Eisgefrierens ab. Da es sich hierbei um einen dynamischen Prozess handelt, gibt es eine Reihe von Faktoren, die sehr empfindlich in die Bestimmung der Molverhältnisse eingehen. Das dynamische Verhalten der gemessenen Zählraten auf den Massen 18 für H_2O , 98 für H_2SO_4 und 63 für HNO_3 während einer Leewellensimulation muss daher mit der gleichen Zeitskala beschrieben werden können. Zeitliche Verzögerungen im Ausleseprozess einer Masse könnten zu kleineren Molverhältnissen führen. Die Zeitskalen sind durch die Pumpraten und den ermittelten Eiseinsatzpunkten vorgegeben. Die Änderung der Teilchenzusammensetzung wird wiederum durch eine andere Zeitskala beschrieben und lässt die Frage nach der genauen Komposition zu dem Zeitpunkt des Phasenüberganges zunächst offen. Ausgehend von einem Gleichgewichtszustand der Teilchen unmittelbar vor Pumpbeginn kann mit dem Modell von Clegg et al. [Cle] der Gleichgewichts-Partialdruck von HNO_3 zum gleichen Zeitpunkt berechnet werden, da der Gesamtwassergehalt von Gasphase und Aerosol vom FISH gemessen wurde.

Das Verhalten der Teilchen in einer Leewelle, die Auswirkungen der adiabatischen Temperatursenkung auf die Teilchenzusammensetzung und ihre Relevanz für die PSC-Bildung war Gegenstand sehr umfangreicher Modellrechnungen, die von Meilinger et al. [Mei95] durchgeführt worden sind. Sie berechnen eine Relaxationszeit τ , nach der die Tröpfchen einen Gleichgewichtszustand gegenüber einer Substanz erreichen können. Diese sind abhängig von der Teilchengröße und betragen für stratosphärische Bedingungen (5 ppmv H_2O , 10 ppbv HNO_3) und einen Teilchendurchmesser von $4 \mu\text{m}$ für HNO_3 $\tau_{\text{HNO}_3} \approx 7 \text{ h}$ bzw. für H_2O $\tau_{\text{H}_2\text{O}} \approx 29 \text{ s}$. Somit liegt der Zeitbereich, nachdem ein Tröpfchen einen Gleichgewichtszustand bezüglich H_2O und HNO_3 erreichen kann, in der Größenordnung von Sekunden bzw. Stunden. Eine Abschätzung der Zeitskalen bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bezüglich Wasser, für die hier beschriebenen Experimente, kann mit dem Wissen der Gleichgewichtszusammensetzung unmittelbar vor dem Pumpstart und der daraus abgeleiteten Partialdrücke durchgeführt werden. Dazu wurden Teilchengrößen mit einem Durchmesser zwischen 1 und $8 \mu\text{m}$ betrachtet und mit der Zeitspanne zwischen Pumpstart und Eiseinsatzpunkt verglichen.

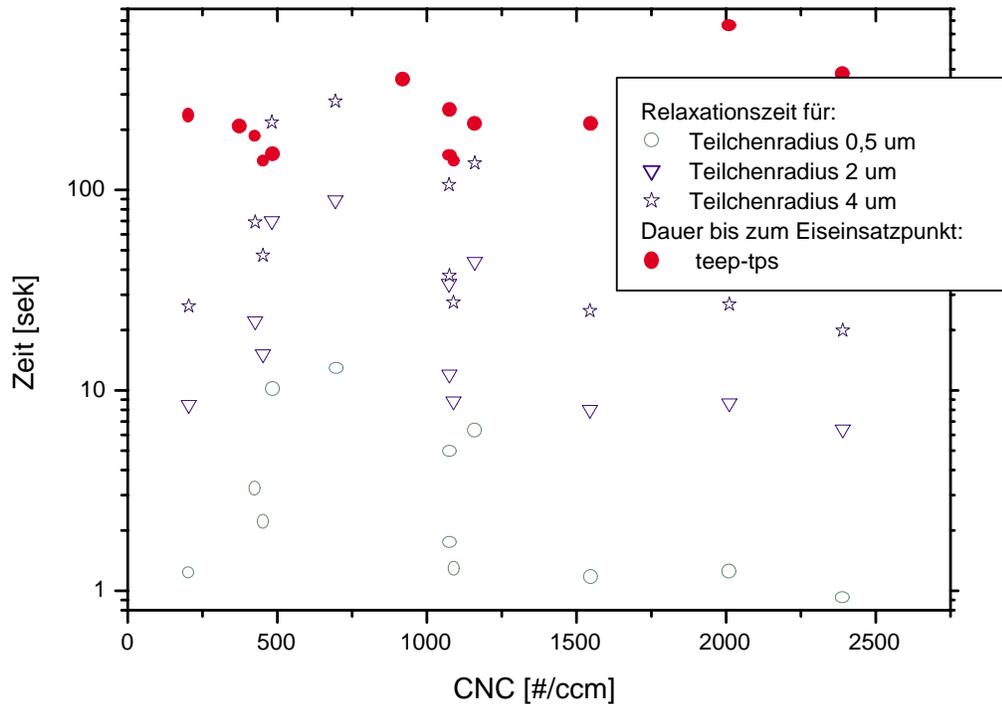


Abbildung 6.9: Bestimmung der Relaxationszeit τ_{H_2O} mit dem Modell von Meilinger et al. [Mei95] für die Aufnahme von H_2O in Abhängigkeit vom Teilchenradius und der Aerosolmenge während einer simulierten Leewelle und der Vergleich mit der Dauer bis zum Eiseinsatzpunkt (rote Kreise).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 über die Anzahlkonzentration zu dem Zeitpunkt des Eiseinsatzens aufgetragen.

Aus dem Vergleich der berechneten Relaxationszeiten τ_{H_2O} mit der Zeitspanne, die durch den Pumpbeginn und dem Eiseinsatzpunkt gegeben ist, geht hervor, dass für die Tröpfchen, deren ausgewählte Teilchenradien mit den tatsächlichen Aerosolradien in der Kammer vergleichbar sind, einen Gleichgewichtszustand gegenüber Wasser schon vor dem nachgewiesenen Phasenübergang eintreten kann. Eine Abhängigkeit von der Anzahlkonzentration zum Eiseinsatzpunkt ist nicht festzustellen. Daher können nun die Molverhältnisse ähnlich wie im Bereich vor dem Pumpbeginn anhand von Modellrechnungen (Clegg et al. [Cle]) bestimmt werden. Eine Übereinstimmung ist bis auf den Bereich der hohen Temperaturen gegeben. Fehlende Modellergebnisse sind auf Filtermessungen zurückzuführen, die aufgrund der geringen Aerosolkonzentration nicht genau ausgewertet werden konnten.

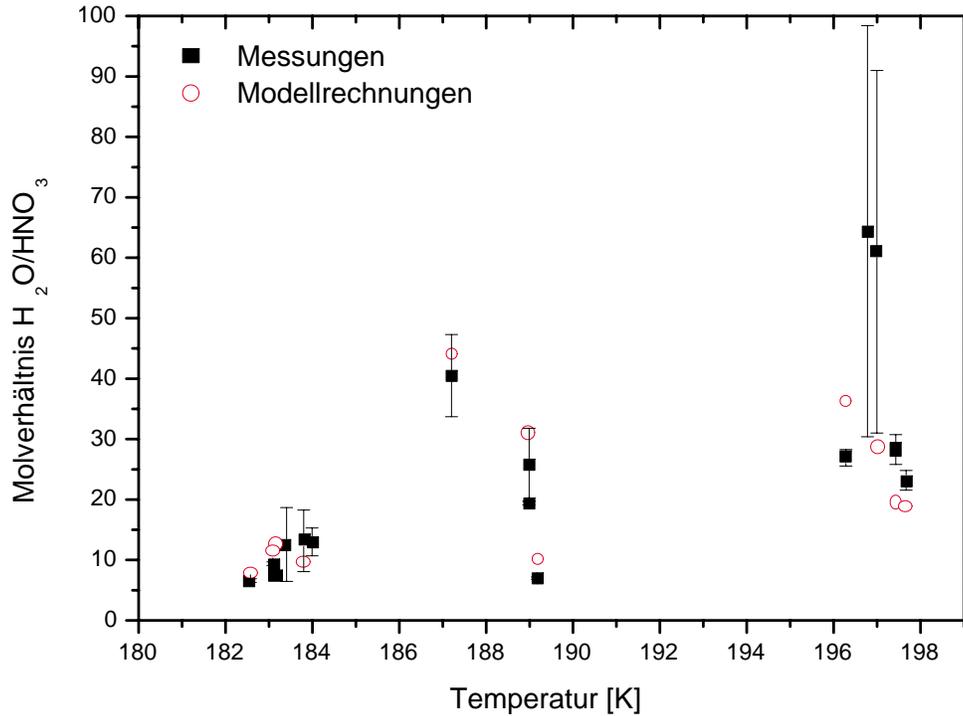


Abbildung 6.10: Vergleich der gemessenen (Quadrate) und modellierten (Kreise) Molverhältnisse zum Zeitpunkt der homogenen Eisnukleation. Die Modellrechnungen wurden mit dem Modell von Clegg et al. [Cle] durchgeführt.

Somit können die Anteile des Tröpfchenwassers q_{ae} zum Zeitpunkt des Eisgefrierens mit dem Gleichgewichtsmodell von Clegg et al. [Cle] berechnet werden. Die Molverhältnisse zu diesem Zeitpunkt werden ebenfalls aus dem Modell erhalten und werden in Abbildung 6.10 mit den gemessenen Molverhältnissen verglichen.

Mit den modellierten Wassermengen in der kondensierten Phase wird die Wasserkorrektur bei der Bestimmung der kritischen Eisübersättigung gemäß Formel 6.5 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.11 über die mittlere Gastemperatur zum Eiseinsatzpunkt aufgetragen.

Die aus den Messungen abgeleiteten kritischen Eisübersättigungen sind in Abbildung 6.11 mit offenen Symbolen eingezeichnet. Hierzu wurde die Zusammensetzung zum Zeitpunkt der homogenen Eisnukleation aus Modellrechnungen entnommen [Cle]. Gleichzeitig lieferten diese Modellrechnungen auch die kritischen Eisübersättigungen, die zum Vergleich hier mit eingezeichnet sind (Dreiecke). Die Parametrisierung nach Koop et al. [Koo00] für die Wasseraktivität und jene von Chang et al. [Cha99]

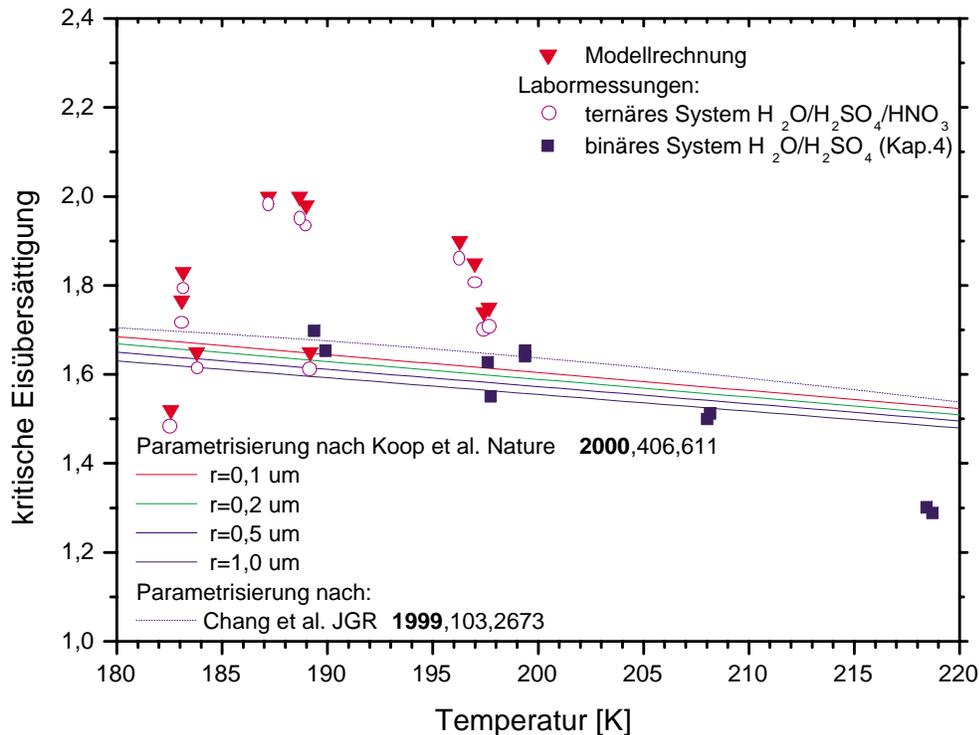


Abbildung 6.11: Aus den Experimenten der AIDA Kampagne PSC5 abgeleitete kritische Eisübersättigungen (Kreise) als Funktion der mittleren Gastemperatur T_g zu den ermittelten Eiseinsatzpunkten für das ternäre System $H_2O/H_2SO_4/HNO_3$. Modellergebnisse (Dreiecke) sind zum Vergleich mit eingezeichnet und wurden mit dem Modell von Clegg et al. [Cle] durchgeführt. Vergleich mit der Parametrisierung der homogenen Eisnukleation von Koop et al. [Koo00] und der Parametrisierung (gestrichelter Verlauf) von Chang et al. [Cha99]. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der homogenen Eisnukleation im binären System H_2O/H_2SO_4 mit eingezeichnet.

für das ternäre System $H_2O/HNO_3/H_2SO_4$ sind hier mit aufgetragen. Die Parametrisierung nach Koop wurde in Kapitel 2 bereits vorgestellt, sodass hier jene von Chang et al. kurz beschrieben werden soll. Sie untersuchten das Gefrierverhalten von emulgierten HNO_3/H_2O und $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ Lösungströpfchen im Mikrometerbereich anhand von Kalorimeterexperimenten und konnten für die Gefriertemperatur, die kritische Eisübersättigung und die Unterkühlung eine Parametrisierung aufstellen.

Sowohl die Messdaten als auch die Modellergebnisse weisen gegenüber der Parametrisierung von Koop eine eindeutige Verschiebung zu größeren Werten auf. Ein Vergleich dieser Daten mit jenen aus den Experimenten am binären System zeigt, dass die einzelnen Messungenauigkeiten wie z.B. die Bestimmung der Molverhältnis-

se bei den ternären Experimenten einen großen Einfluß auf die Streuung der Daten haben. Daher ist in diesem Fall eine genaue Fehlerrechnung sehr wünschenswert, konnte aber bisher noch nicht gemacht werden.

6.5 Zusammenfassung

Mit diesem sehr umfangreichen und komplexen Satz an Experimenten wurden mittels einer einzigartigen Methode das Gefrierverhalten von Tröpfchen mit PSC-relevanter Teilchenzusammensetzung unter stratosphärischen Bedingungen untersucht. Eine Quantifizierung des Gefrierverhaltens sowie der Vergleich mit Feldmessungen und Modellrechnungen ist wichtig, um den Prozess der Bildung fester Hydrate besser verstehen zu können. Es wird angenommen, dass der wahrscheinlichste Weg der Bildung von HNO_3 -haltigen Hydraten über den Prozess der homogenen Eisnukleation erfolgt. Aufgrund der wenigen Labormessungen [Cha99], die es zu dieser Fragestellung gibt, können die eingesetzten thermodynamischen Modelle diesen Prozess nur unzureichend beschreiben [Tab00]. Daher ist es wichtig, auf den hiermit gelegten Grundstein weiter aufzubauen.

Die Problematik der Partikelbildung bei der Produktion ternärer Aerosolsysteme aus früheren Kampagnen konnte durch die Bildung von HNO_3 aus der Gasphase (NO_2, O_3) gelöst werden. Diese Methode der Aerosolproduktion führte zu sehr guten und reproduzierbaren Ergebnissen. Die Verlusteffekte von HNO_3 aus dem Tröpfchen als Folge der warmen Randbereiche konnte durch eine längere Linse sehr gut minimiert werden. Die Analyse der Teilchenkomposition für die statischen Bereiche zeigte Übereinstimmung mit Modellrechnungen [Zin00], sodass nun eine Untersuchung der Zusammensetzung während einer schnellen Druckvariation in den Vordergrund gerückt ist. Hier konnten Modelle und Labormessungen sich gegenseitig ergänzen und die Wichtigkeit dieser Messungen noch einmal unter Beweis stellen. Die Kenntnis der Teilchenzusammensetzung ist für die Bestimmung des Tröpfchenwassers von Bedeutung, da es als Korrekturterm des gemessenen Gesamtwassers in die Berechnung der Eissättigungen empfindlich eingeht.

Gleichzeitig wurde auch die Möglichkeit der Hydratbildung untersucht. Es konnten jedoch im Verlauf der gesamten PSC5 Kampagne keine Hinweise auf Hydratbildung gefunden werden. Dazu wurde nach jeder Kühlphase durch adiabatische Drucksenkung, die zum Eisgefrieren geführt hat, eine Aufwärmphase durch adiabatischen Druckanstieg erzeugt, bei dem die gebildeten Eisteilchen verdampft wurden. Die nach der Kampagne erschienene Veröffentlichung von Salcedo et al. [Sal00] zeigt, dass die Möglichkeiten der direkten Hydratbildung durch homogene Nukleation von HNO_3 -haltigen Lösungströpfchen aufgrund der zu geringen Nukleationsraten ausgeschlossen werden konnte. Die Parametrisierung beschreibt die Nukleation für wässrige HNO_3 -Lösungströpfchen unter polaren stratosphärischen Bedingungen.

Kapitel 7

Experimente zur Bildung von HNO_3 -haltigen Hydraten

7.1 Problemstellung

Aus Kapitel 2 geht hervor, dass die Zusammensetzung der Aerosole in der Stratosphäre stark von der Temperatur abhängig ist. Bei 200 K haben diese eine Komposition, die fast ausschließlich aus H_2SO_4 und H_2O besteht [Car94]. Eine völlig andere Zusammensetzung haben die Aerosole bei ca. 185 K. Sie bestehen vor allem aus H_2O und HNO_3 (s. Abbildung 2.3). Der relative Anteil an H_2SO_4 geht bei diesen Temperaturen auf einen Minimalbetrag zurück. In der Aerosolkammer stellt die Kammerwand eine permanente Senke für HNO_3 dar [Tie00]. Daher ist eine Partialdruckerhöhung nur möglich, wenn von außen HNO_3 -Gas zugeleitet wird. Dies Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass es durch eine lokale Übersättigung im Einlassbereich zu einer ausgeprägten Teilchenbildung durch homogene Nukleation kommt [Tie00]. Unter der Annahme den H_2SO_4 -Anteil beliebig klein werden zu lassen, kommt man zu dem Grenzfall einer Aerosolzusammensetzung, die nur aus HNO_3 und H_2O besteht. Die aus diesen Komponenten bestehenden festen Hydrate NAD und NAT wurden in Kapitel 2 beschrieben. Beide können durch gut bestimmte Molverhältnisse charakterisiert werden. Sie sind in makroskopischen Substraten im Labor nachgewiesen worden [Wor93, Mar93a]. Hier bei diesen Experimenten geht es jedoch um Teilchen im Nano- und Mikrometerbereich. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach einer geeigneten Technik der Aerosolerzeugung. Diese wurde in Kapitel 3 erwähnt, erstmals in der AIDA-Messkampagne PSC7 eingesetzt und wird im weiteren Verlauf näher vorgestellt.

7.2 Methodik der Experimente

Aerosolerzeugung

Dieser Methode liegt die Idee zugrunde, binäre Aerosole $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ außerhalb der Kammer zu erzeugen und sie als solche in die Kammer einzuleiten. Das Verfahren der Aerosolerzeugung beruht auf dem Prinzip der homogenen Nukleation aus der Gasphase. Hierzu werden gesättigte Gasflüsse von HNO_3 und H_2O in einem geeigneten Mischungsverhältnis abgekühlt.

In Abbildung 7.1 ist der Aufbau des Aerosolgenerators schematisch dargestellt. Für eine gute Verteilung der Aerosole in der Kammer wurde dieser am höchsten Punkt der Kammer angebracht.

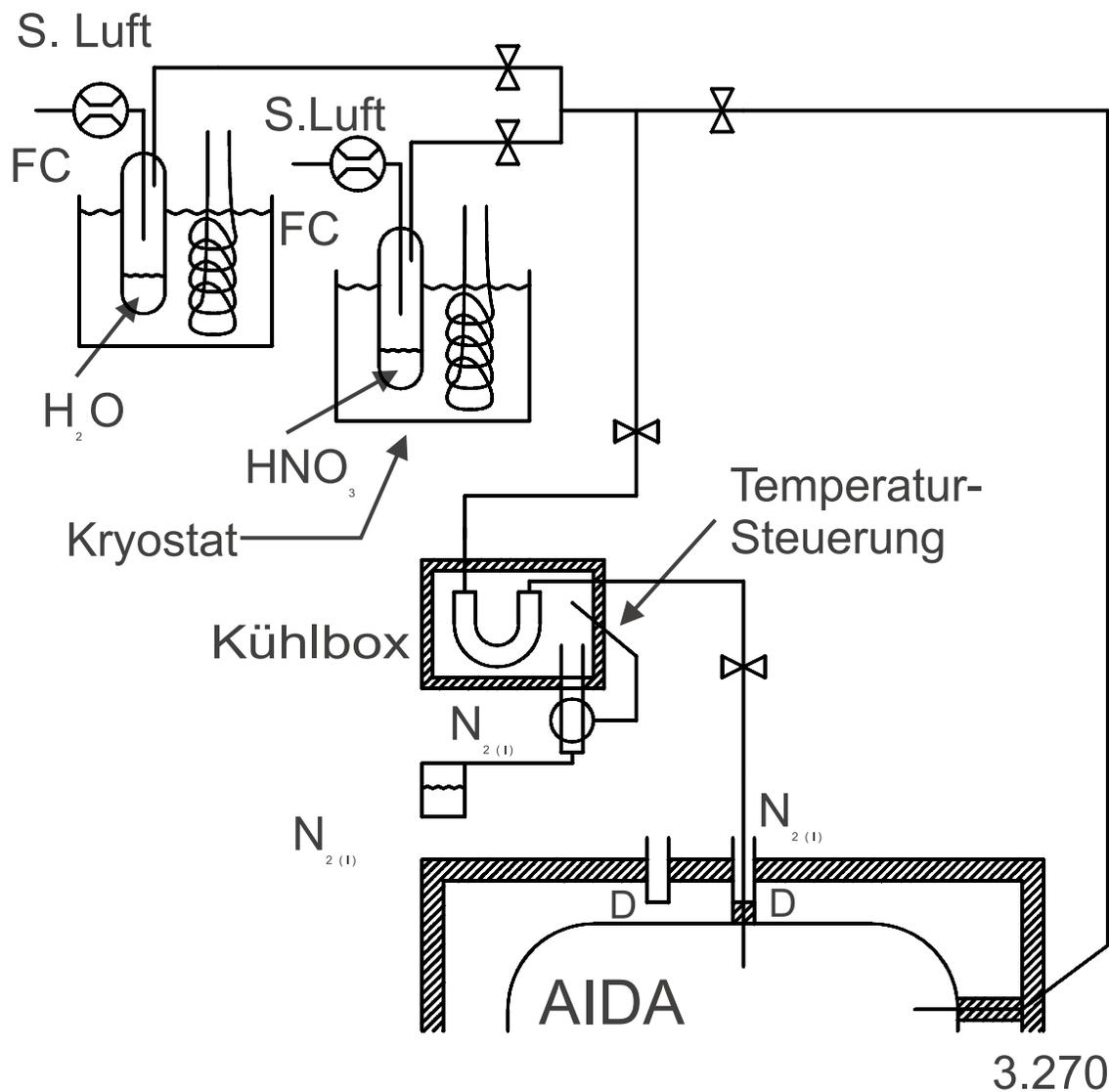


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Aerosolgenerators, der zur Herstellung binärer $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ verwendet wurde [Ind].

Zwei Gasflüsse (F_w, F_s) aus synthetischer Luft werden durch die beiden Behälter geleitet, in denen sich Wasser (Index w) bzw. Salpetersäure (Index s) befindet ($F_w=1\text{l/min}$ und $F_s=1\text{l/min}$). Diese werden auf unterschiedliche Temperaturen $T_w=10^\circ\text{C}$ und $T_s=-18^\circ\text{C}$ thermostatisiert, sodass die Partialdrücke der beiden Gasphasen im Verhältnis $p_s/p_w=3/1$ stehen. Über die regelbaren Temperaturen der Flüssigkeitsreservoirs können für das Verhältnis der Partialdrücke verschiedene Werte eingestellt werden. Mit dem Kryostaten wird eine sogenannte Kühlbox aufgebaut, in der es beim Einströmen der Gasmischung zur Übersättigung und dadurch zur homogenen Nukleation kommt. Die so entstandenen Teilchen werden anschließend über eine Stahllanze in die Kammer eingeleitet.

Für die Stabilität der Aerosole ist der H_2O -Partialdruck in der Kammer von großer Bedeutung. Eine Eisuntersättigung würde den Aerosolen Wasser entziehen und dadurch ihre Stabilität und Komposition beeinflussen. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit, den Gasfluss direkt der Kammer zuzuführen.

Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die auftretenden Übersättigungen, die zur Teilchenbildung führten, schwer quantifizierbar sind. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen daher lediglich die Eigenschaften der zunächst gebildeten Teilchen und nicht der vorangegangene Nukleationsprozess. Sowohl die Einstellungen der verschiedenen Temperaturen als auch die Dauer der Aerosolzufuhr wurde zu Testzwecken im Laufe der Kampagne variiert.

7.3 Experimente zur homogenen Nukleation

Für die Experimente zur Bildung von HNO_3 -haltigen reinen Hydraten über die homogene Nukleation wurden Aerosole mit dem eingangs beschriebenen Aerosolgenerator erzeugt. Dafür wurde für den Kammerdruck ein Anfangswert von $p = 180$ mbar und für jedes Experiment eine andere Temperatur gewählt.

Die Größenverteilung der Aerosole ist vergleichbar mit der der binären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ Aerosole und ihre Teilchenkonzentration beträgt $N=3000\text{ cm}^{-3}$. Nach den Untergrundmessungen an der aerosolfreien Kammer bei 180 mbar und verschiedenen Temperaturen wurden Aerosole mittels der vorhin beschriebenen Technik eingeleitet. Die Einleitezeiten variierten bei den einzelnen Experimenten und betragen im Mittel einige Minuten.

Von diesem Zeitpunkt an konnte damit begonnen werden, das Aerosolsystem in seinen Eigenschaften zu charakterisieren. Für eine effiziente Nutzung der Messzeit an der AIDA-Kammer wurde zu einem bereits vorhandenen Aerosolsystem in der Kammer weitere Aerosole eingeleitet. Die effektive Messzeit an der Kammer wird durch die zeitlichen Abläufe in der Vorbereitung eines Experiments vorgegeben.

Für die Bestimmung der Teilchenzusammensetzung liefert das Aerosolstrahlmassenspektrometer die notwendige Information und zusammen mit den ergänzenden Ergebnissen der anderen Instrumente wie z.B. das Infrarotspektrometer FTIR ein

vollständiges Bild der Aerosolbeschreibung. Dies soll nun im weiteren Verlauf vorgestellt werden.

7.3.1 Ergebnisse

Experiment bei $T=193\text{ K}$

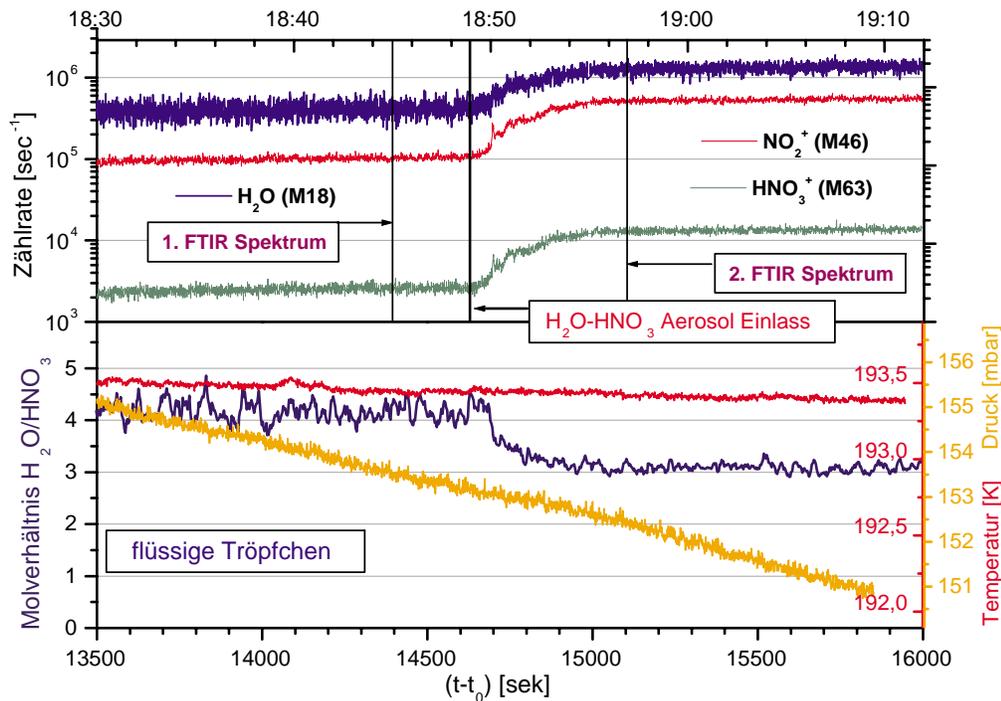


Abbildung 7.2: Ergebnisse der Messungen mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer für das binäre Experiment PSC7_16 mit $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Teilchen aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 46 (rot) und 63 (grün). Resultierende Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ und die vorliegenden Experimentparameter: Druck und Temperatur.

Das hier dargestellte Experiment PSC7_16 (s. Anhang B) zeichnet sich durch ein Wassermischungsverhältnis von 3 ppm aus und wurde bei $T = 193\text{ K}$ durchgeführt. Die Ergebnisse der Kompositionsanalyse dieses Aerosolsystems sind in Abbildung 7.2 über der Zeit abgebildet. Neben dem Verlauf der Zählraten (oben) sind die resultierenden Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (unten) dargestellt.

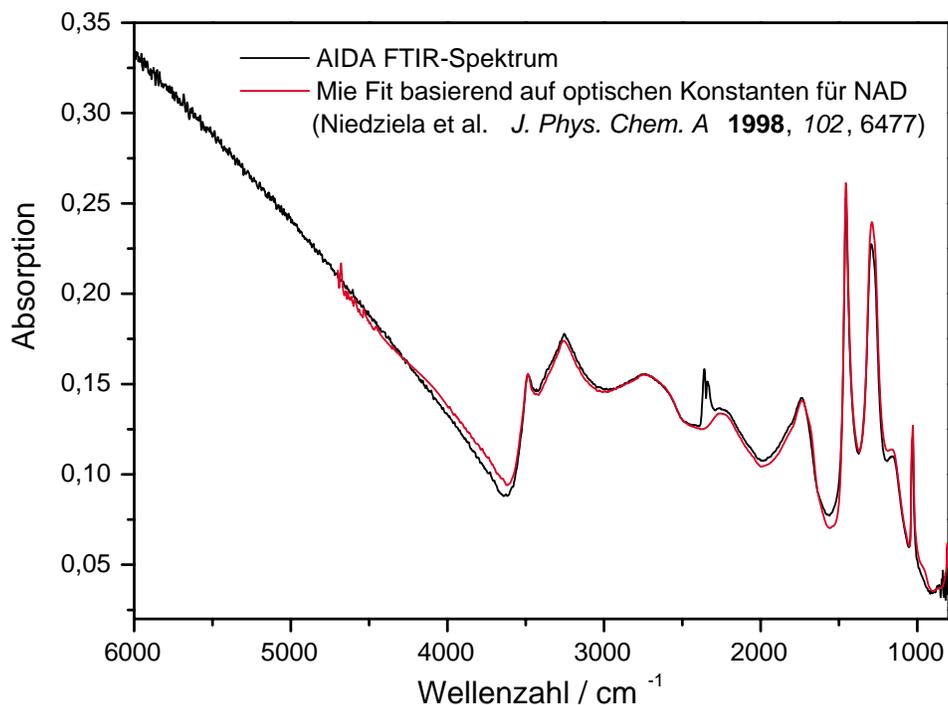


Abbildung 7.3: Messungen mit dem Infrarotspektrometer für das binäre Experiment PSC7_16 mit $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Teilchen (schwarz). Mie-Fit auf Basis von optischen Konstanten für NAD. Die Messung sowie die Berechnung wurden von R. Wagner durchgeführt [Wag].

In das untere Bild wurde der Verlauf für Temperatur und Druck zum Vergleich mit aufgenommen. Im vorliegenden Experiment wurde durch mehrmaliges Einleiten ein Aerosolsystem erzeugt, das ausschließlich aus flüssigen Tröpfchen bestand. Darüber hinaus wurden nach 14600 Sekunden (18:49 Uhr bis 18:54 Uhr) weiter binäre HNO_3 - H_2O Aerosole eingeleitet. Ein sofortiger Anstieg der Zählraten ist folglich zu diesem Zeitpunkt festzustellen.

Die Zählraten für H_2O , HNO_3 und NO_2 auf den Massen 18 (blau), 63 (grün) und 46 (rot) wurden zeitlich gemittelt. Die relativ hohen Signalintensitäten haben einen Einfluss auf den Zersetzungsprozess von HNO_3 in der Verdampferkugel. Die Zersetzung von HNO_3 wird dadurch unterdrückt. Der Anteil der unzersetzten HNO_3 am Gesamtsignal beträgt 50 – 70 % je nach Aerosolmenge. In Abschnitt 4.3 wurde die Berechnung der Zersetzungsprodukte für dieses Beispiel gezeigt.

Druck (rotbraun) und Temperatur (rot) haben über die gesamte Experimentierzeit einen annähernd konstanten Verlauf. Die ermittelten Molverhältnisse für den Be-

reich der flüssigen Partikel vor dem Einleiten und dem Bereich nach dem Einleiten sind in Abbildung 7.2 (b) dargestellt. Der relative Fehler für die Bestimmung der Molverhältnisse ist $\leq 15\%$. Dieser ergibt sich aus den Streuungen der einzelnen Messgrößen. Für den Bereich der flüssigen Partikel deutet das hohe Molverhältnis von 4 auf einen hohen Wassergehalt in den unterkühlten flüssigen Teilchen hin. Einflüsse wie Konditionierung der Verdampferkugel können in diesem Fall ausgeschlossen werden, da die Signale bereits vor dem Einleiten schon recht stabil waren. Das Einleiten von Partikeln führte zu einem Anstieg der Zählraten und gleichzeitig zu einer Reduktion des ermittelten Molverhältnisses. Hier beträgt der Wert 3. Leider liegen die Ergebnisse der Messungen der Gesamtmenge HNO_3 bisher nicht vor.

Anhand von Messungen mit dem Infrarot-Spektrometer zu den eingezeichneten Zeitpunkten (Abbildung 7.2) war es möglich, in dem Gemisch nach dem Einleiten die Existenz von HNO_3 -haltigen Hydraten nachzuweisen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Aus den beiden Spektren vor und nach dem Einleiten wurde ein Differenzspektrum (schwarz) gebildet, welches in Übereinstimmung mit dem berechneten Mie-Fit (rot) [Nie98, Wag] steht. Damit wurde anhand der Infrarot-Spektroskopie die Existenz von festen Phasen nachgewiesen und ihre Signatur eindeutig jener von NAD zugewiesen. Aufgrund von Abweichungen dieses ermittelten Spektrums von dem charakteristischen NAT-Spektrum konnte die Existenz dieses Hydrates ausgeschlossen werden. Bei der Wellenzahl 2400 cm^{-1} ist eine typische, stark ausgeprägte CO_2 -Bande zu erkennen.

Experiment bei $T=196\text{ K}$

Zu einem ähnlichen Ergebnis führte ein zweites Experiment (PSC7_27) bei einer Temperatur von 196 K und einem Wassermischungsverhältnis von 5 ppm , welches durch die eisbeschichteten Wände vorgegeben ist. Im Gegensatz zum ersten Experiment wurde die Anzahl der Aerosole um einen Faktor 10 verringert. Eine Übersicht der Ergebnisse für dieses Experiment sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

Die Zählraten für H_2O , HNO_3 und NO_2 auf den Massen 18 (blau), 63 (grün) und 46 (rot) wurden gemittelt und gegen die Zeit aufgetragen. Ein deutlicher Signalanstieg gegenüber dem Untergrund ist nach dem Einleiten, welches zum Zeitnullpunkt abgeschlossen ist, zu verzeichnen. Eine geringere HNO_3 -Menge in der Verdampferkugel wirkt sich stärker auf die chemische Zersetzung aus. Somit nimmt der Anteil an unzersetzter HNO_3 am Gesamtsignal zugunsten der Zersetzungsprodukte NO_2 und NO ab und beträgt jetzt nur noch $20 - 50\%$. Aufgrund der geringen Aerosolmengen kommt es unmittelbar nach dem Aerosoleinlass zu abnehmenden HNO_3 -Signalen, die auf Konditionierungseffekte in der Verdampferkugel zurückzuführen sind. Eine weitere Folge der Konditionierung ist die rasche Abnahme aller Linien im Zeitraum der ersten 1000 Sekunden. Koagulation und Wandverluste in der Kammer lassen die Signalintensitäten weiter abnehmen.

Die ermittelten Molverhältnisse wurden gemittelt und in Abbildung 7.4 (b) gegen die Zeit aufgetragen. Die anfangs sehr hohen Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ verdeutlichen die Konditionierungseffekte in der Verdampferkugel. Nachdem dieser Prozess als abgeschlossen gilt, bleibt auch das Molverhältnis über einen längeren Zeitabschnitt

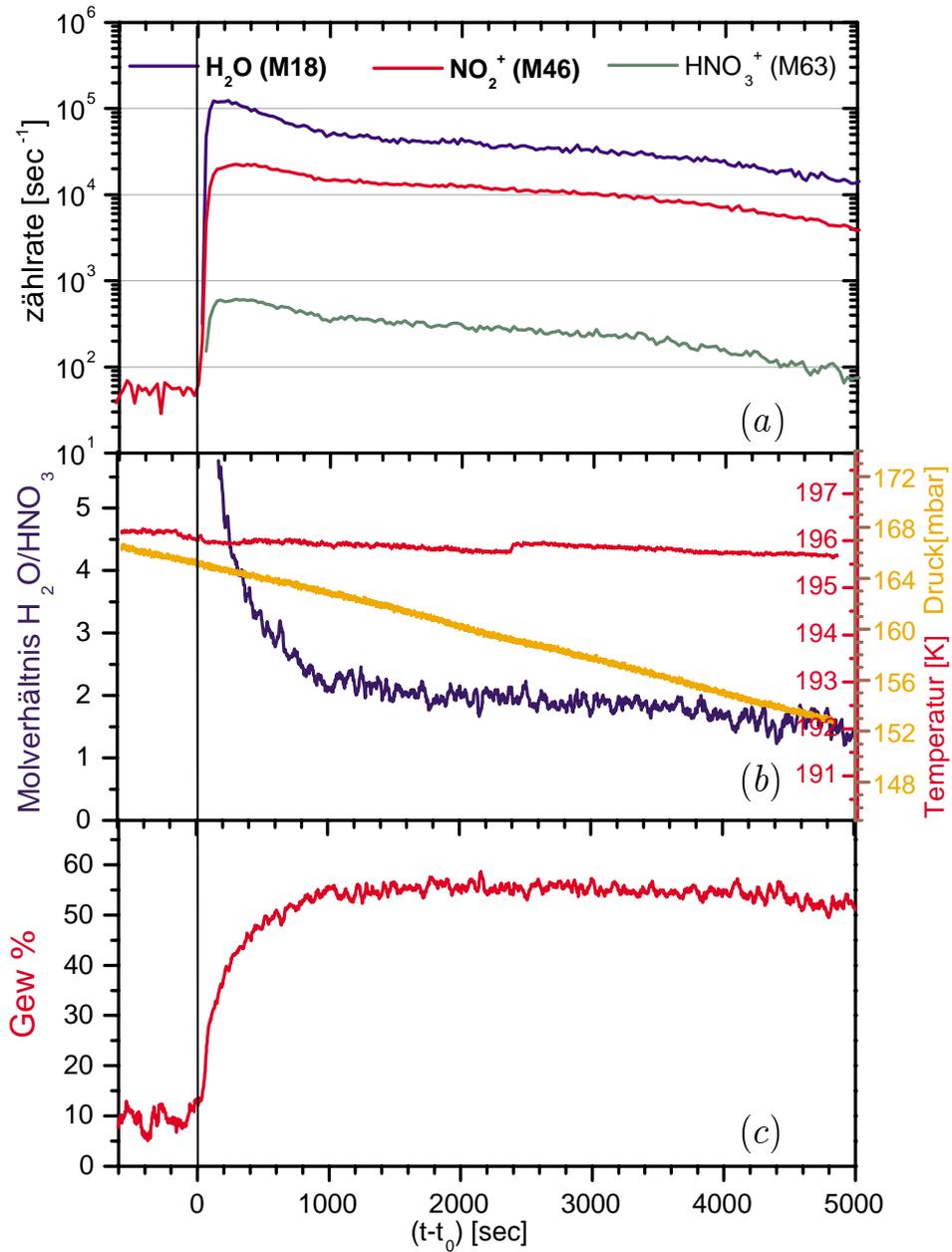


Abbildung 7.4: Ergebnisse der Messungen mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer für das binäre Experiment PSC7_27 mit H₂O/HNO₃-Teilchen aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. (a) Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 46 (rot) und 63 (grün). (b) Resultierende Molverhältnisse H₂O/HNO₃ und die vorliegenden Experimentparameter: Druck und Temperatur. (c) Resultierende Gewichtsanteile HNO₃.

konstant und beträgt $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 = 2$. Aus diesen Molverhältnissen lassen sich die HNO_3 -Gewichtsanteile berechnen und ihr zeitlicher Verlauf (Abbildung 7.4(c)) zeigt den zum Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ antikorrelierten Lauf.

Druck und Temperatur sind im mittleren Bild zum Vergleich mit aufgetragen.

Die Messungen mit dem FTIR konnten in diesem Fall die Existenz von NAD nicht eindeutig belegen, da die Berechnung eines Mie-Fits an das gemessene IR-Spektrum aufgrund der sehr geringen Aerosolmengen in der Kammer ungenau wäre.

Weitere Experimente zur Bildung von HNO_3 -haltigen Hydraten mittels homogener Nukleation wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnissen durchgeführt. Bei allen Experimenten, bei denen feste Hydrate erfolgreich in die Kammer eingeleitet wurden, deuten die Messungen auf die Existenz von NAD hin.

7.3.2 Diskussion

Abweichend von dem ersten Fallbeispiel, wo zusätzliche Aerosole in ein bereits bestehendes Aerosolsystem eingeleitet wurden, stellt der zweite Fall Messungen an einem Aerosolsystem dar, bei dem die Aerosole in eine leere Kammer eingeleitet wurden. Die ermittelten Molverhältnisse sind somit voneinander abweichend. Messungen mit dem FTIR ergaben für das Experiment PSC7_16 sehr sichere Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Aerosole. Zusammen mit diesen Ergebnissen und den übrigen Experimentparametern sollen nun die Aerosole in ihrer Phase beschrieben und diskutiert werden.

Im Experiment PSC7_16 wurden mit den optischen Streulichtmessgeräten für den Bereich vor dem Einleiten keine Hinweise auf die Existenz einer festen Phase gefunden. Die flüssigen $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Tröpfchen sollten im Gleichgewicht stehen mit dem Eis an den Kammerwänden. Nach dem Einleiten sind in den Depolarisationsmessungen Signaturen einer festen Phase zu verzeichnen, und die Ergebnisse der IR-Spektroskopie weisen auf die Existenz eines Hydrates hin. Dadurch ergibt sich für das Zweikomponentensystem ein Vier-Phasen-Gemisch, bestehend aus Flüssigkeit, dem Hydrat, dem Eis an den Wänden und der Gasphase. Gemäß der Phasenregel (Formel (2.1) in Abschnitt 2.1) besitzen solche Aerosolsysteme keinen Freiheitsgrad. Die Existenz solcher Systeme ist an eine bestimmte Temperatur gebunden und wird im Phasendiagramm (Abbildung 2.2) durch die sogenannten Quadrupelpunkte markiert. Diese befinden sich an den Schnittpunkten zweier Koexistenzlinien. Allerdings weicht die Temperatur des niedrigsten Quadrupelpunktes, dem Schnittpunkt der metastabilen Koexistenzlinie von Eis und NAD, von der Experimenttemperatur ab. Demnach können die vier Phasen nicht im Gleichgewicht sein. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der einzelnen Phasen befindet sich das System in einem Nichtgleichgewichtszustand. Das nachgewiesene Hydrat kann somit nur NAD sein und hat von allen Phasen den niedrigsten Dampfdruck. Somit können die Hydrate auf Kosten der Gasphase wachsen bzw. die flüssige Phase abnehmen, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den Phasen einstellt. Für das Experiment PSC7_27 bei der vorgegebene Temperatur von 196 K liegen nach dem Einleiten die errechneten Gewichtsanteile HNO_3 im Phasendiagramm im NAD Bereich.

7.4 Experimente zur heterogenen Nukleation

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung HNO_3 -haltiger Hydrate ist die heterogene Nukleation von NAD oder NAT auf Rußpartikeln. Hierbei handelt es sich um Ruß aus einem Graphit-Funkengenerator. Die so erzeugten Rußpartikel haben einen effektiven Gyrationdurchmesser, der zwischen 50 und 500 nm liegt. Ihre Anzahlkonzentration beträgt 1000 bis 5000 cm^{-3} . Rußpartikel und binäre $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ Aerosole wurden in mehreren Experimenten (s. Anhang B) in verschiedener Reihenfolge eingeleitet.

Als Beispiel soll hier das Experiment PSC7.35 dargestellt werden, in dem die Aerosole in eine Kammer, in der Rußpartikel vorgegeben waren, eingeleitet wurden. Ergänzend dazu wurden in gleicher Weise Experimente mit mineralischem Staub als Kondensationskeime durchgeführt. Bei diesen Experimenten konnten jedoch keine Hinweise, die eine heterogenen Nukleation belegen, gefunden werden.

7.4.1 Ergebnisse

Das Experiment zur Bildung HNO_3 -haltiger Hydrate mit Rußkondensationskeimen wurde bei einer Temperatur von $T = 193 \text{ K}$ durchgeführt. Der Verlauf der Messdaten und der daraus ermittelten Größen ist über der Experimentzeit aufgetragen und in Abbildung 7.5 dargestellt.

Ruß war in der Kammer vorgegeben. Der Aerosoleinlass durch die Kühlbox in die Kammer ist durch den sofortigen Anstieg der Zählraten bei Minute 860 markiert. Anders als bei den Experimenten zur Bildung von HNO_3 -haltigen Hydraten durch homogene Nukleation weisen die Aerosole in diesem Fall eine langanhaltende Stabilität auf, deren späte Abnahme durch Verluste an der Kammerwand, durch Sedimentation und Koagulation bestimmt wird. Nach 1050 Minuten nimmt die Zählrate auf der Masse 63 ab und ist gegenüber dem Untergrund nicht mehr zu unterscheiden. Eine Bestimmung der Molverhältnisse wird daher sehr ungenau. Aufgrund der hohen Zählraten haben die Konditionierungseffekte der Verdampferkugel einen sehr geringen Einfluss auf die gemessenen Zählraten. Der Verlauf der ermittelten Molverhältnisse (Abbildung 7.5 (b)) zeigt im Anfangsbereich sehr wasserhaltige Aerosole. Ein konstantes Molverhältnis von 2 stellt sich ab Minute 880 ein und bleibt über eine Zeitspanne von rund 150 Minuten unverändert. Die anschließende Abnahme der Molverhältnisse deutet auf einen Artefakt hin, der durch Memorie-Effekte auf der Masse 46 bedingt ist. Gegenläufig dazu verhält sich der zeitliche Verlauf der berechneten Gewichtsanteile und ist im untersten Bild über der Zeit aufgetragen. Messungen mit dem FTIR konnten keinen Hinweis auf die Existenz fester HNO_3 haltiger Hydrate geben und Messungen mit der Streulichapparatur standen bei diesem Experiment aus technischen Gründen nicht zur Verfügung.

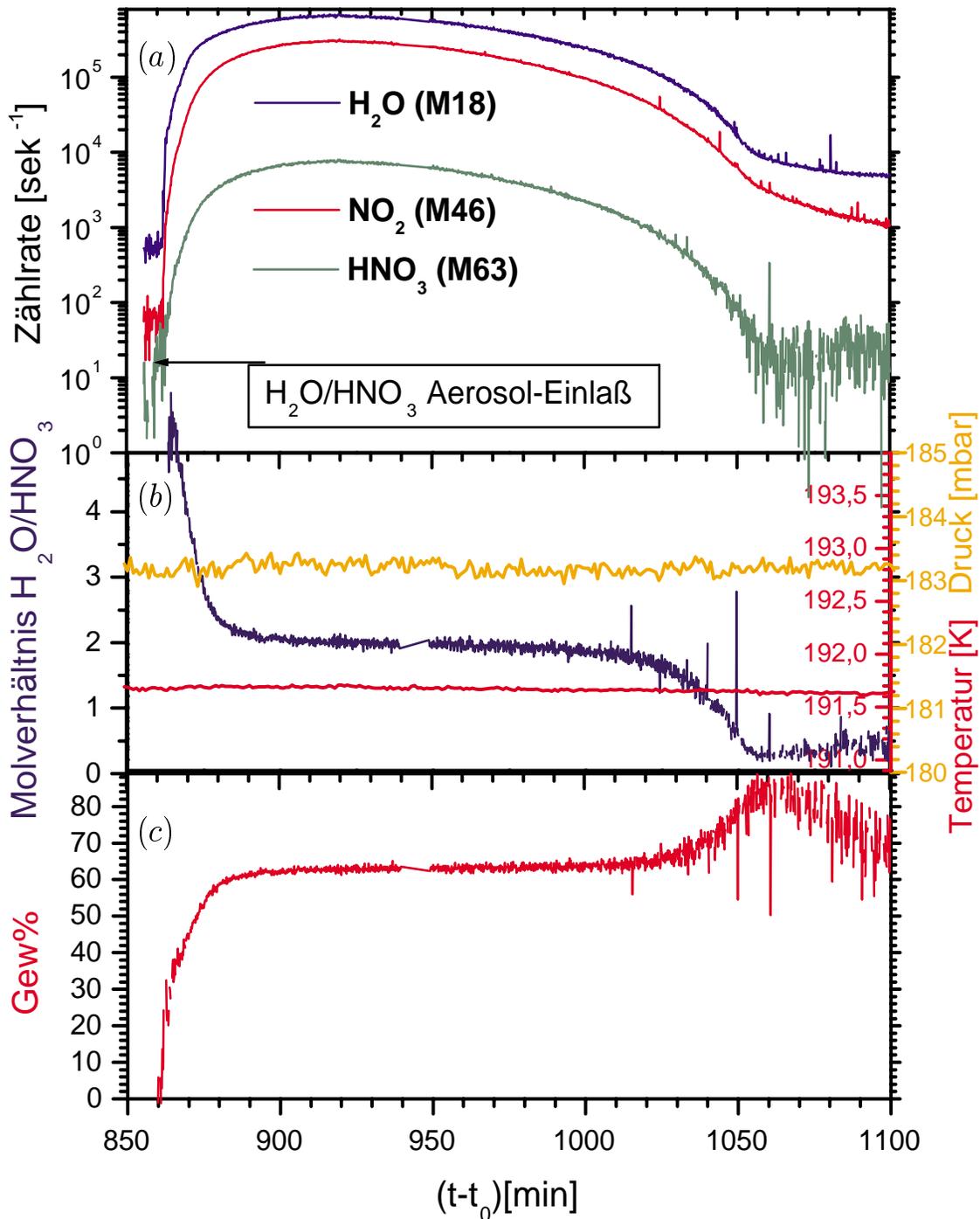


Abbildung 7.5: Ergebnisse der Messungen mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer für das binäre Experiment PSC7.35 mit $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Aerosolen unter Zugabe von GfG-Ruß aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. (a) Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 46 (rot) und 63 (grün). (b) Resultierende Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ und die vorliegenden Experimentparameter: Druck und Temperatur. (c) Resultierende Gewichtsanteile HNO_3 .

7.4.2 Diskussion

Gesamtbetrachtung

Bei einer Temperatur von 193 K hätte das Wasser in Sättigung mit Eis ein Mischungsverhältnis von 6 ppm. Bei Experiment PSC7_35 zeigten FISH-Messungen vor dem Einleiten der binären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole in die Kammer ein Mischungsverhältnis für Wasser von 0,5 ppm. Eine Sättigung mit Eis wäre in diesem Fall nicht möglich und bedeutet, dass bei diesem Experiment die Kammerwände nicht mit Eis beschichtet waren.

Nach dem Einleiten ist der schnelle Abfall im Verlauf des Molverhältnisses ein Hinweis für eine starke Abnahme des Wassergehaltes in den Tröpfchen. Dies steht im Einklang mit den FISH-Messungen, die ein Wassermischungsverhältnis von 1,5 ppm zeigen. Der Beitrag der Aerosole am Gesamtwasser beträgt demnach 1 ppm.

Aus dem ermittelten Molverhältnis von 2 errechnet sich zusammen mit dem berechneten Aerosolwasser für den stabilen Bereich ein Mischungsverhältnis für HNO_3 von 0,5 ppm. Zwei Filtermessungen zu den Zeitpunkten 975 und 1035 min ergeben ein HNO_3 -Mischungsverhältnis von 0,252 ppm bzw. 0,084 ppm. Diese beiden Zeitpunkte liegen eine Stunde auseinander und befinden sich auf der abfallenden Flanke der gemessenen Zählraten. Die relative Abnahme der HNO_3 -Menge wird für diese Zeitspanne mit einem Faktor 3 beziffert. Das Maximum der HNO_3 -Menge liegt bei Minute 915 und die relative Abnahme bis zu dem Zeitpunkt der ersten Filtermessung beträgt 2. Dadurch ergibt sich eine HNO_3 -Gesamtaerosolmenge von 0,5 ppm. Diese steht im Einklang mit dem aus den FISH- und den ACMS-Messungen abgeleiteten HNO_3 Mischungsverhältnis von 0,5 ppm. Somit lassen sich auch die auffällig kleinen Molverhältnisse plausibel erklären. Verlustprozesse lassen das Molverhältnis noch weiter sinken und ihren physikalischen Inhalt in Frage stellen. Viel zu geringe Zählraten führten somit zu einem Abschluss dieser Messung.

Einzelteilchenanalyse

Ähnlich wie in Kapitel 5 sind in den Verläufen aller Zählraten sogenannte Einzelteilchenereignisse zu erkennen. Ihre Häufigkeitswahrscheinlichkeit nimmt gegen Ende der in Abbildung 7.5 dargestellten Messzeit zu. Ein solches Ereignis ist in Abbildung 7.6 für die Masse 46 dargestellt.

Gleichzeitig ist die Auslesemethodik des Massenspektrometers zu erkennen. Im sogenannten Liniensprung-Verfahren werden diskrete Massenwerte zyklisch ausgelesen. Zusätzlich wird in einem Zyklus jede der ausgewählten Massen mehrmals ausgelesen. Die Dauer der Messintervalle wurde auf ein Minimum reduziert und beträgt 100 ms. Dadurch erhält man eine hochaufgelöste Darstellung der Zählraten, die in einem stark vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 7.6 gezeigt wird. Die Verbindungslinien sind nur zur Orientierung mit eingezeichnet und haben keine physikalische Bedeutung. Diese Methode hat den Nachteil, die Massen nur zeitlich versetzt auslesen zu können. Eine simultane Auslese der wichtigen Massen wäre jedoch für eine genaue Analyse und Bestimmung der Molverhältnisse von großem Vorteil.

Das dargestellte Ereignis auf der Masse 46 wurde vollständig von einem solchen

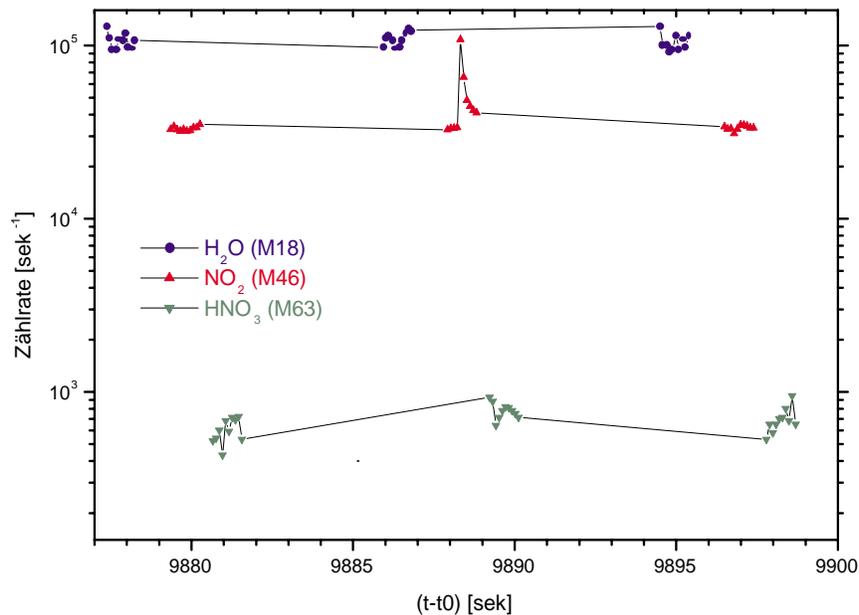


Abbildung 7.6: Ausschnitt aus dem Verlauf der gemessenen Zählraten aufgetragen über der Zeit. Einzelteilchenereignis auf der Masse 46 (rot).

Messzyklus erfasst. Hier lassen sich ein Anstieg, ein Maximum, und eine abklingende Flanke deutlich ausmachen. Wie schon bei den Eiseinsatzpunkten in Kapitel 5 und 6 beschreiben solche Ereignisse das Verdampfen einer festen Phase in der Kugel. Das Abklingverhalten ist dem Effekt des Ausgasen aus der Verdampferkugel zuzuschreiben und liefert dadurch Informationen über das Verhalten der Gase in der Kugel (z.B. Abklingkonstante).

Eine weiterführende Analyse der Teilchenkomposition bezieht sich nun auf solche Einzelereignisse. Dabei spielen Anzahl und Größe dieser Ereignisse eine wichtige Rolle. Die Anzahl wirkt sich auf die Statistik aus und die Größe sollte eindeutig gegenüber dem Untergrund sein.

7.5 Zusammenfassung

Durch die hier dargestellten Experimente zur Bildung HNO_3 -haltiger Hydrate mittels homogener Nukleation bei unterschiedlichen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass eine Bildung von HNO_3 -haltigen Hydraten durch homogene Nukleation eines HNO_3 - H_2O Gasegemisches möglich war. Damit konnte in der Kammer erstmals das Hydrat NAD eindeutig nachgewiesen werden. Das zeitliche Verhalten der Molverhältnisse konnte in Übereinstimmung mit der Zu- und Abnahme der Aero-

solmengen und der physikalischen Prozesse beschrieben werden. Der Fall der Teilchengemische macht deutlich, dass ein Hydrat existieren kann, auch wenn die Molverhältnisse des Gemisches von der Stöchiometrie dieses Hydrates abweichen.

Erstmals wurden Experimente durchgeführt, bei denen feste Kondensationskeime verwendet wurden. Die Auswertung der Ergebnisse dieser Experimente mit Ruß und mineralischem Staub ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ganz abgeschlossen. Eine sinnvolle Methode zur Analyse der Einzelteilchenereignisse steht noch aus. Unabhängig davon sind für die nächsten Kampagnen noch weitere Experimente zu dieser Thematik geplant, um die Erfahrungen hieraus für eine mögliche Bildung von NAT zu verwenden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, das sehr umfangreiche Wissen über die Bildungsprozesse der polaren stratosphärischen Wolkenteilchen und Zirruswolken zu ergänzen und weitere Fragen nach der Bildung von Wolkenteilchen weitgehend zu beantworten. Dazu wurden in 2 Messkampagnen PSC5 und PSC7 mit der Beteiligung des Heidelberger Meßinstrumentes eine Vielzahl von Parametern, die für die Teilchenbildung verantwortlich sind, untersucht.

Das Prinzip der Nachweismethode beruht auf der Trennung der Aerosole von der Umgebungsluft mit anschließender Verdampfung der kondensierten Teilchen. Dadurch war es möglich, geringe Aerosolmengen, ähnlich wie in der Stratosphäre, in der Kammer über eine längere Zeitspanne zu untersuchen. Diese Trennung konnte mittels einer aerodynamischen Linse durchgeführt werden. Sie besteht aus einem Edelstahlrohr und Blenden, die konzentrisch entlang der Rohrachse mittels gleichvieler Abstandshalter angeordnet sind. Die Funktionalität der Linse wurde entsprechend den Experimentvorgaben angepasst und in einer Reihe von Messungen im Labor gründlich getestet.

Kalibrationsmessungen für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Partikel definierter Zusammensetzung wurden vor jeder Kampagne durchgeführt. Dadurch konnte eine Kalibrationsgerade bestimmt und bestätigt werden, die eine Umrechnung der gemessenen Zählratenverhältnisse in Molverhältnisse erlaubt. Kalibrationsmessungen für HNO_3 und H_2O wurden erstmalig von Kohlmann [Koh00] durchgeführt und dessen Ergebnisse zur Auswertung der gesamten Daten benutzt. Nachträgliche Validierungsmessungen konnten die existierenden Kalibrationsmessungen bestätigen.

In der Zeitspanne dieser Arbeit wurden an der AIDA zwei sehr umfangreiche Kampagnen durchgeführt, bei denen die Fragestellungen der homogenen Eisnukleation im binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sowie im ternären $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System verfolgt werden konnten. Allgemein dienten diese der Untersuchung von möglichen Phasenübergängen in den verschiedenen Aerosolsystemen und der damit gekoppelten Frage nach der Bildung fester Phasen wie z.B. Hydraten.

Messungen der Teilchenkomposition und ein Vergleich mit existierenden Modellen von Carslaw et al. [Car95b] und Clegg et al. [Cle] konnten über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Der Vergleich bestätigt frühere Messungen von Zink [Zin00] bis zu Temperaturen von 188 K.

Mit einer neuen Methode für Kammerexperimente konnte die Bildung fester HNO_3 -haltiger Hydrate durch homogene Nukleation in der Gasphase erreicht werden, um damit den Nachweis mit der eingesetzten Instrumentierung zu testen. Allerdings ist dieser Vorgang der Hydratbildung physikalisch noch nicht ganz quantifizierbar und kann zunächst nur als Instrumententest bewertet werden.

Zu einem besseren Verständnis der PSC's führte die Untersuchung der Prozesse, bei denen ein Phasenübergang induziert wurde. Messungen in früheren Kampagnen konnten die direkte Bildung von Hydraten nicht belegen. Der Prozess der heterogenen Nukleation zur Bildung fester Hydrate kann von einem präexistenten Eiskeim oder Verunreinigungen, wie z.B. Ruß ausgelöst werden. In diesem Zusammenhang spielt die Frage, ob Eisnukleation zur anschließenden Bildung von festen Hydraten wie z.B. NAT führt, eine wesentliche Rolle. Die Möglichkeit der Bildung eines Eiskeimes durch homogene Nukleation erweitert den Untersuchungsbereich auch auf die Troposphäre und die Entstehung der klimarelevanten Zirruswolken.

Die Quantifizierung der Eisnukleation beantwortet die Frage nach der Übersättigung, die für die Eisnukleation notwendig ist. Abschätzungen dazu konnten aus den vorherigen Kampagnen abgeleitet werden [Zin00]. Die Technik der Erzeugung von Übersättigungen sowie der gesamte Ausleseapparat der Kammer sollte daher auf diese Fragestellung abgestimmt werden. Das wurde erreicht durch den Einbau von zwei leistungsstarken Pumpsystemen und die Verwendung eines zusätzlichen Expansionsbehälters in der Kammer zu schnellen Druckvariationen von bis zu $-8,5$ mbar/min. Dadurch wird eine adiabatische Temperaturänderung der Gasphase bewirkt. Anhand dieser Temperaturvariationen und der Eisbeschichtung der Wand konnten Eisübersättigungen erreicht und somit der Prozess der Eisbildung durch homogene Nukleation an luftgetragenen Aerosolen im $\text{sub}\mu$ -Bereich erstmal im Labor untersucht werden. Die erzeugten Übersättigungen lagen im Bereich zwischen 1,3 und 1,8 und konnten über mehrere Minuten aufrecht erhalten werden. Der Phasenübergang konnte durch die Bestimmung des Eiseinsatzpunktes mittels mehrerer unabhängiger Messmethoden ermittelt werden. Dabei war die Depolarisationsmessung durch ihre *in situ* Messmethode besonders genau.

Die ermittelten kritischen Eisübersättigungen wurden mit der Parametrisierung von Koop [Koo00] verglichen. Der Autor zeigte, dass der Prozess der homogenen Eisnukleation nur von der Wasseraktivität und nicht von der Art der gelösten Substanzen und ihrer Konzentration abhängt. Daher gibt es zunächst keine Einschränkung bezüglich der Auswahl der Teilchen, an denen die Eisnukleation beobachtet werden kann. Die Ergebnisse zur homogenen Eisnukleation im binären System $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ sind ein eindrucksvolles Beispiel für diesen Zusammenhang. Für die Untersuchung der Eisnukleation im Zusammenhang mit der Möglichkeit der Bildung fester Hydrate ist das HNO_3 ein Bestandteil der Lösungströpfchen. Die Erzeugung ternären Aerosole $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ konnte sehr gut *in situ* aus der Gasphase realisiert werden. Für die Untersuchung der Bildung HNO_3 -haltiger Hydrate wurden nach der Eisnukleation adiabatische Aufwärmprozesse erzeugt, die ein Verdampfen der Eiskerne bewirken und somit im NAT-Temperaturbereich die Möglichkeit bietet, eine mögliche Bildung von Hydraten auf dem in Abbildung 2.7 skizzierten Weg nachzu-

weisen. Ein anderes Verfahren der Hydratbildung war durch lange Beobachtungszeiten von $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Teilchen im NAT-Temperaturbereich gegeben. Beide Möglichkeiten, die unter den Voraussetzungen zur Bildung fester Hydrate führen können, wurden experimentell untersucht. In keinem der Experimente konnte eine Bildung des Trihydrats auf dem in Abbildung 2.7 skizzierten Bildungspfad nachgewiesen werden. Anhand nachträglicher Abschätzungen konnte dies auf die geringen Nuklationsraten für die Bildung von NAT unter den gegebenen experimentellen Bedingungen in der Kammer zurückgeführt werden [Sal00].

Eine genaue Messung der Teilchenkomposition ist in diesem Zusammenhang unerlässlich, da sich diese während der beschriebenen Temperaturvariationen entsprechend ändern wird. Dies wirkt sich durch den umfangreichen Messprozess an der AIDA auch erheblich auf die Bestimmung der kritischen Eisübersättigung aus. Eine Verbesserung der Auslesetechnik des Massenspektrometers konnte für beide Kampagnen durch je eine optimierte aerodynamische Linse erreicht werden. Hiermit wurde die Strahlstabilität gegenüber Druckschwankungen verbessert und eine maximale Intensität für einen großen Druckbereich und für Teilchengrößen zwischen 0,3 und $5\ \mu\text{m}$ gewährleistet. Eine Verlängerung der Linse in das Innere der Kammer um 3 cm bei gleichbleibenden Fokussiereigenschaften konnte den Einfluss der Kammerwandbereiche verringern. Die Auslesemethode wurde den schnellen Ereignissen einer Druckvariation angepasst und lieferte zusätzliche Informationen über das Verhalten der verdampften Aerosole in der Verdampferkugel vor dem Massenspektrometer.

Es ist wichtig, für jeden Zeitpunkt eines Experimentes ein Vergleich mit den Modellen zu machen. In einer ersten Näherung konnte die Änderung der Komposition mit einem Gleichgewichtsmodell beschrieben werden [Zin00]. Die mit diesem Instrument gemessenen Datensätze dienen als Grundlage für Betrachtungen der Nichtgleichgewichtszustände unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit der Kammerwand. Dabei handelt es sich um Untersuchungen von Nachlieferungsprozessen der Kammerwand bei Experimenten mit einem binären $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolsystem [Haa02]. Für weiterführende Untersuchungen zur Bildung fester Hydrate ist die Produktion von ternären $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ Teilchen von großer Bedeutung. Dabei ist zu beachten, dass die Verluste von HNO_3 zur Kammerwand kompensiert werden müssen und daher die Teilchen sehr hohe Anteile von HNO_3 haben sollen.

Die Aspekte der heterogenen Prozesse sowie die Festlegung einer geeigneten Auswertung solcher Ereignisse wurden hiermit nur knapp umrissen. Ihre Relevanz für die Stratosphäre ist aufgrund der Existenz vieler unterschiedlicher Nukleationskeime in der Stratosphäre gegeben. Hierzu zählen z.B. Rußpartikel und mineralischer Staub, es können aber auch im gleichen Maße Ionen aus der Wechselwirkung der Moleküle mit der Höhenstrahlung sein. So sollten für die nächsten Kampagnen systematische Untersuchungen dieser Art fortgeführt werden.

Ein erster Satz von Experimenten zur Bildung fester Hydrate außerhalb der Kammer (Kapitel 7), bringt die Möglichkeit näher, einen neuen Aerosolgenerator zu Kalibrationszwecken einzusetzen. Ziel dieser Experimente ist es, außerhalb der Kammer mittels des Aerosolgenerators NAT oder NAD zu erzeugen, und diese dann mit einem FTIR eindeutig nachzuweisen. Damit könnte sowohl das Massenspektrometer

als auch alle an der AIDA befindlichen Nachweisinstrumente auf die Signatur des NAT kalibriert werden. In diesem Zusammenhang ist für den Moment des Einleitens in die Kammer ein Vergleich mit Nichtgleichgewichtsmodellen unerlässlich. Für die großen Mengen an Daten, die während einer Messkampagne erhalten werden, bietet sich die Möglichkeit der Einrichtung einer Datenbank an. Diese würde gleichzeitig auch eine leichtere Handhabung und eine direkte Verknüpfung aller Datensätze ermöglichen. Somit wurde von R. Tiede vom Forschungszentrum Karlsruhe mit geeigneten Programmen für die PSC5-Kampagne erstmals eine Datenbank erstellt. Für die zweite hier vorgestellte Kampagne wurde ebenfalls eine solche Datenbank aller aufgezeichneter Daten von O. Stetzer erstellt.

Anhang A

Technische Daten der Linsen

A.1 Der Gesamtaufbau der Linse

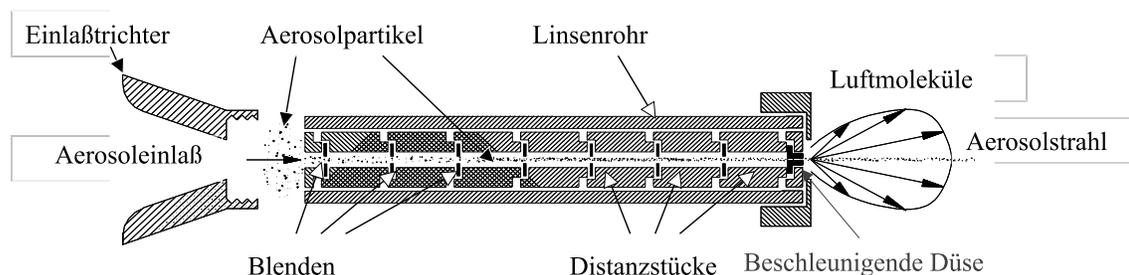


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der aerodynamischen Linse [Ind].

In Abbildung A.1 ist der Gesamtaufbau der aerodynamischen Linse dargestellt. Zu erkennen sind die für eine richtige Funktionsweise der Linse entscheidenden Komponenten: das Linsenführungsrohr, die Abstandshalter, die Lochblenden und die Hutblende. Eine genauere Beschreibung dieser Bauteile folgt weiter unten.

A.2 Das Linsenrohr

Das Führungsrohr der Linse bildet ein Edelstahlrohr mit den Maßen für den Außen- und Innendurchmesser von $D = 8$ mm bzw. $d = 6^{+0,01}$ mm und wird vor der Bestückung der Linse von der Fa. Teldix aus Heidelberg auf seine Zentrität ausgemessen. Nur Rohre mit sehr geringen Abweichungen eignen sich für die Bestückung einer Linse, da die radialsymmetrische Anordnung der Blenden und Abstandshalter im Führungsrohr ein sehr kritischer Punkt ist. Die verwendeten Rohre haben eine Länge von 107 mm und 114 mm für die Linsen LPSC5 bzw. LPSC7.

A.3 Die Abstandshalter

Die Abstandshalter werden verwendet, um die Blenden entlang der Mittelachse in bestimmten Abständen voneinander zu positionieren. Um auch hier eine radialsymmetrische Anordnung zu gewährleisten, werden die Abstandshalter im Außendurchmesser dem Innendurchmesser d des Führungsrohres angepasst. In Abbildung A.2 sind ein Abstandshalter und eine Blende schematisch dargestellt. Die Maße betragen: $SD = 6,0^{-0,01}$ mm, $Sd = 4,0^{+0,01}$ mm und SL für LPSC5 und LPSC7 18 mm bzw. 15 mm. Der Innendurchmesser variiert zwischen 3,5 mm für große Blenden und 2 mm für kleine Blenden.

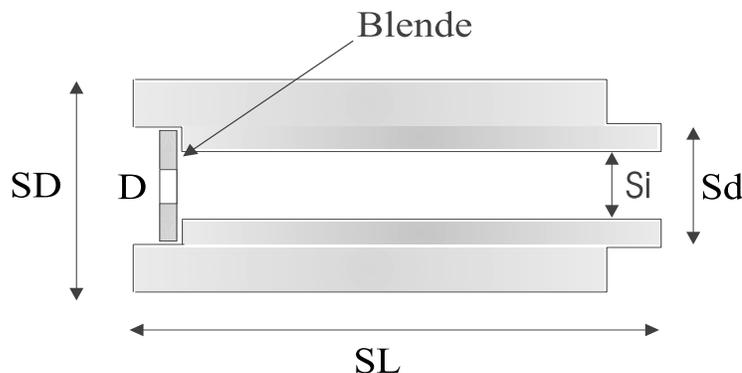


Abbildung A.2: Schemazeichnung eines Abstandshalters. Angaben zu den Maßen sind im Text zu finden

A.4 Die Blenden

Für eine Linse werden Blenden mit unterschiedlichen Innendurchmessern für die Teilchenfokussierung und jeweils eine abschließende Düse, auch Hutblende genannt, benutzt. Alle die hier verwendeten Blenden wurden von der Firma "Werkstätten

für Präzisionsmechanik–Günther Frey GmbH & Co “ in Berlin hergestellt.

A.4.1 Die Lochblenden

Die einzelnen Blenden werden in der entsprechenden Aussparung eines Abstandshalters positioniert (s. Abbildung A.2). Es ist wichtig, abschließend alle Blenden auf ihre radialsymmetrische Anordnung zu überprüfen. Dieses kann mit einem geeigneten Fluchtfernrohr gemacht werden. Die benutzen Blenden haben die Maße :

Außendurchmesser D	4 mm \pm 0,02 mm
Dicke	0,2 mm \pm 0,02 mm
Zentrität	\pm 0,02 μ m
Rundheit des Loches	1% vom Lochdurchmesser
Material	Platin /Iridium

A.4.2 Die Hutblende

Den Abschluss der Linse bildet eine beschleunigende Düse, die ihrer Form nach auch Hutblende genannt wird (s. Abb. A.3). Diese ist aus dem gleichen Material wie die einzelnen Blenden angefertigt und hat die Maße: $D = 3,04$ mm, $d = 2,0$ mm, $H = 1,0$ mm, $h = 0,25$ mm, $l = 0,5$ mm und $L = 300$ μ m. Die Endöffnung der Hutblende bestimmt den Gesamtfluss durch die Linse. Dieser beträgt $f = 0,421$ /min. Das bestückte Führungsrohr wird nun auf der Seite mit der Hutblende über ein

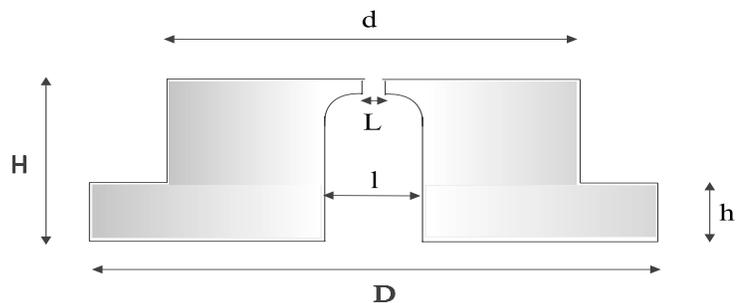


Abbildung A.3: Schemazeichnung einer Hutblende. Größenangaben sind im Text zu finden.

Schraubsystem (M8x0,5) mit einer elastischen Folie verbunden, die im Inneren eines CF16 Flansch angeschweißt ist. Diese Membrane ermöglicht ein Verkippen der Linse mit den dafür vorgesehenen Positionierstiften. Am Linseneingang wird das Rohr mit einem Deckel mit Öffnung abgeschlossen.

A.5 Die Kampagnenlinsen LPSC5 und LPSC7

Für die Zusammenstellung der LPSC5 wurde ein Rohr der Länge 107 mm verwendet und dieses mit 7 Blenden und 7 Abstandshaltern bestückt. Mit der Anforderung, eine längere Linse zu entwickeln, wurde für die zweite Linse ein Rohr mit der Länge $L = 114$ mm benutzt. Hier wurden 9 Blenden und 9 Abstandshalter verwendet. Zusätzlich wurde statt des abschließenden Deckels ein Ansaugtrichter angefertigt. Für die beiden Linsen LPSC5 und LPSC7 ist die Bestückung in folgender Tabelle zusammengefasst. Dabei ist D_i der Innendurchmesser der Blenden und S_i der Innendurchmesser der Abstandshalter (s. Abbildung A.2).

Bestückung	Linse PSC5		Linse PSC7	
	Blenden D_i (μm)	Abstandshalter S_i (mm)	Blenden D_i (μm)	Abstandshalter S_i (mm)
1	1300	3,5	1600	3,5
2	1200	3,5	1400	3,5
3	1100	3,5	1200	3,5
4	950	2,5	1100	3,5
5	850	2,5	1000	3,0
6	650	2,5	900	3,0
7	650	2,0	800	2,5
8	-	-	750	2,5
9	-	-	700	2,5
Hutblende	250		300	
Fluss	0,42 l/min		0,5 l/min	

A.6 Aufbau der Testanlage zur Charakterisierung aerodynamischer Linsen

Der Aufbau der Testanlage zur Charakterisierung aerodynamischer Linsen ist in Abbildung A.4 schematisch dargestellt. Damit werden die Fokussiereigenschaften der aerodynamischen Linsen mit Aerosolen definierter Größenverteilung bei variablen Vordrücken untersucht. Testaerosole werden erzeugt und durch eine Koronaladeeinheit positiv geladen. Die geladenen Aerosole werden durch eine kritische Öffnung in die Vorkammer geführt. Hier kann der Druck durch Lufteinlass oder Abpumpen geregelt werden. Die aerodynamische Linse ist in einer Metallmembrane gehalten und kann für eine gute Ausrichtung mittels Manipulatoren verkippt werden. Die Aerosole werden zu einem Strahl fokussiert und in der Hauptkammer mit einem Faradayfänger nachgewiesen. Hier werden die Aerosole beim Auftreffen ihre Ladung abgeben und mit einem direkt verbundenen Elektrometer (Keithley Modell

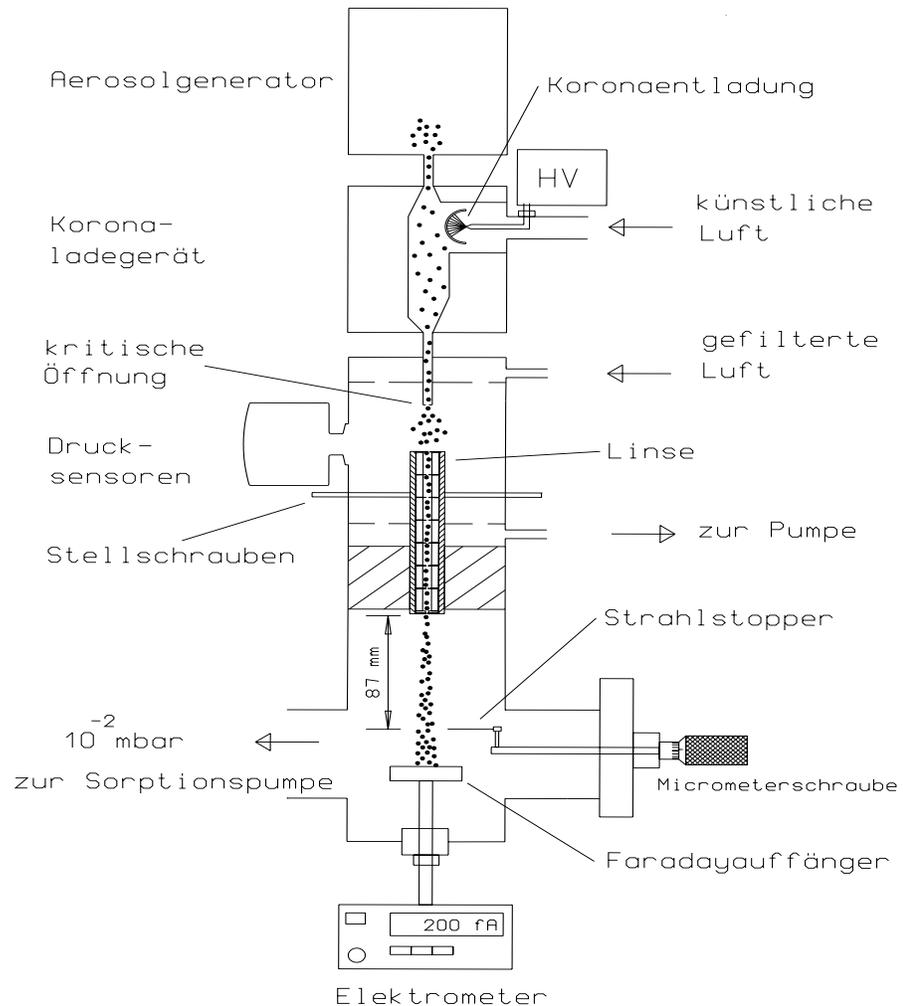


Abbildung A.4: Schematische Darstellung der Testanlage zur Charakterisierung der aerodynamischen Linsen [Sch98a].

6517) ausgelesen. Zwei senkrecht zueinander stehende Schneiden, die jeweils mit einer Mikrometerschraube verbunden sind, können schrittweise in den Strahl hineingefahren werden. Aus dem Abklingverhalten des nachgewiesenen Stromes kann der Strahldurchmesser und eine Abweichung von der Zentrität ermittelt werden. Das Vakuum in den beiden Kammern wird durch eine Sorptionspumpe erreicht und, der darin entstehende Druck, wird mit je einem Drucksensor gemessen.

Anhang B

Die Kampagnen PSC5 und PSC7 im Überblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind Teile eines sehr umfangreichen Satzes von Daten, die in zwei Kampagnen an der AIDA Aerosolkammer am Forschungszentrum Karlsruhe gewonnen wurden. Die Vorbereitung sowie die Durchführung und die anschließende Datenauswertung waren Gegenstand dieser Arbeit. Der Umfang solcher Vorbereitungsarbeiten erfordert sehr viel Zeit, sodass pro Jahr nur eine Kampagne durchgeführt werden kann. Das Heidelberger ACMS wird kalibriert nach Karlsruhe transportiert und dort an der Kammer montiert. Die Montage, die Verkabelung sowie die ersten Tests nehmen ca. eine Woche in Anspruch. Die Vorbereitungen für die Messungen mit Aerosolen bestehen darin, dass das Massenspektrometer ausgeheizt wird und die beiden Kryopumpen ihre Nominaltemperatur erreichen. Dies dauert etwa 2-3 Tage. Während der Messphasen muss das ACMS ständig unter Beobachtung stehen, da sich ein möglicher Strahlverlust nur durch eine schnelle Neujustage der Linse beheben lassen kann. Zu einem solchen Strahlverlust kann es während eines schnellen Abpumpprozesses kommen, wurde aber während den beiden Kampagnen nicht beobachtet. Auch sollten alle Temperatur- und Druckanzeigen am Massenspektrometer überwacht werden, da sich Schwankungen dieser beiden Größen erheblich auf das Messverhalten des Spektrometers auswirken. Während beider Kampagnen wurden mit dem Massenspektrometer insgesamt 86 Experimente durchgeführt. Eine Übersicht beider Kampagnen sowie eine Beschreibung des Aerosoltyps wird in den nächsten beiden Abschnitten gegeben.

B.1 AIDA Kampagne PSC5/Herbst 2000

Ziel der Kampagne PSC5 im Herbst 2000 an der AIDA-Aerosolkammer am Forschungszentrum Karlsruhe war es, für den Prozess der homogenen Eisnukleation die erforderlichen Übersättigungen gegenüber Eis in Abhängigkeit von der Temperatur, der Teilchenkomposition und dem Druck zu erfassen. Die ermittelten Eisübersättigungen sollen schließlich als Vergleich zu den bestehenden Parametrisierungen verwendet werden. Auch sollte die Möglichkeit der Bildung von HNO_3 -haltigen Hydra-

ten im Anschluss an eine Eisnukleation verfolgt werden. Hierzu wurden insgesamt 37 adiabatische Kühlereignisse, die zur Aktivierung der Aerosole führen, mit Aerosolen unterschiedlicher Komposition ausgeführt. Einen Überblick dieser Experimente gibt die Tabelle B.1. Insgesamt wurden während dieser Kampagne mit dem ACMS in ca. 150 Messstunden Daten erfasst und anschließend ausgewertet. Die Analyse dieser Messdaten konnte aufgrund der eigens dafür geschriebenen Auswerterroutinen automatisiert werden. Auch wurde bei dieser Kampagne das Konzept für eine Datenbank entwickelt, die die Gesamtheit aller Daten erfassen soll. Sie wurde von R. Tiede vom Forschungszentrum Karlsruhe mittels eines geeigneten Datenbankprogramms erstellt. Diese führte zu einer vereinfachten Handhabung der umfangreichen Datensätze und gleichzeitig zur Möglichkeit der Verknüpfung der Datensätze untereinander.

Experiment	Datum	Aerosol	P [mbar]	T [K]	Bem.
PSC5_1	26.10.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	213	2 Akt.
PSC5_1a	27.10.00	ohne	178	213	Ref.
PSC5_2	27.10.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	179	213	2 Akt.
PSC5_3	7.11.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	204	2 Akt.
PSC5_3a	8.11.00	ohne	179	204	Ref.
PSC5_4	9.11.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	179	194	2 Akt.
PSC5_4a	10.11.00	ohne	179	194	Ref.
PSC5_5	10.11.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	182	194	2 Akt.
PSC5_6a	20.11.00	ohne	178	223	Ref.
PSC5_6	20.11.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	223	2 Akt.
PSC5_7	21.11.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	176	212	2 Akt.
PSC5_8	22.11.00	H ₂ O/H ₂ SO ₄	182	202	2 Akt.
PSC5_9a	22.11.00	ohne	179	202	Ref.
PSC5_9	23.11.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	178	202	O ₃ , NO ₂ , 3 Akt.
PSC5_10	24.11.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	179	202	O ₃ , NO ₂ , 3 Akt.
PSC5_11	27.11.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	178	194	O ₃ , NO ₂ , 3 Akt.
PSC5_12	28.11.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	180	194	NO ₂ , O ₃ , 3 Akt.
PSC5_13	29.11.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	185	188	NO ₂ , O ₃ , 3 Akt.
PSC5_13a	30.11.00	ohne	278	188	Ref.
PSC5_14	30.11.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	187	188	O ₃ , NO ₂ , 3 Akt.
PSC5_14a	30.11.00	ohne	183	188	Ref.
PSC5_15	1.12.00	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	175	194	O ₃ , NO ₂ , 3 Akt.

Tabelle B.1: Übersicht der PSC5 Kampagne im Winter 2000 an der AIDA-Kammer im Forschungszentrum Karlsruhe. Aufgezählt sind hier alle Experimente. Die Art der Aerosole, sowie die Anzahl der Aktivierungen während eines Experimentes und die Reihenfolge der Gaszufuhr zur Erzeugung von HNO₃ Aerosolen sind hier mit aufgetragen.

B.2 AIDA Kampagne PSC7/Herbst 2001

Mit den Ergebnissen und Erkenntnissen der Kampagne PSC5 wurden die Vorbereitungsarbeiten für PSC7 im Labor sowie an der AIDA–Aerosolkammer durchgeführt. Eine längere Linse, neue Aerosolgeneratoren sowie eine partikelfreie Zuleitung von synthetischer Luft in die Kammer sind wichtige Erneuerungen, die für diese Kampagne durchgeführt worden sind. Die Ziele dieser Kampagne waren sehr vielfältig. Es wurde weiterhin die homogene Eisnukleation (ergänzend zu den bisherigen Experimenten) bei verschiedenen Drücken verfolgt. Erstmals wurden im Rahmen der PSC–Forschung auch heterogene Experimente durchgeführt. Dabei wurde Eis, Ruß und mineralischer Staub als Fremdkeime verwendet. Einen wichtigen Bestandteil dieser Kampagnen bildeten die Experimente zur Bildung HNO_3 –haltiger Hydrate durch homogenen Nukleation außerhalb der Kammer. Gleichzeitig wurden auch Referenzexperimente, bei denen keine Aerosole in der Kammer vorhanden waren, zu Testzwecken ausgeführt.

Eine Übersicht dieser Experimente wird in Tabelle B.2 gegeben. Dabei sind nur jene Experimente angeführt, die einen für das Massenspektrometer zulässigen Anfangsdruck hatten. Während dieser Kampagne wurden mit dem ACMS Daten aus einer Messzeit von ca. 200 Stunden erfasst und analysiert. Ähnlich wie in der PSC5 Kampagne wurde auch für diese Kampagne eine Datenbank erstellt.

Experiment	Datum	Aerosol	P [mbar]	T [K]
PSC7_14	12.11.01	H ₂ O	190	235
PSC7_15	13.11.01	H ₂ O	177	195
PSC7_16	13.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	193
PSC7_17	14.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	193
PSC7_18	14.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	193
PSC7_19	14.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	193
PSC7_20	15.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	185
PSC7_21	15.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	185
PSC7_22	15.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	185
PSC7_23	16.11.01	H ₂ O/HNO ₃	280	185
PSC7_24	16.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	185
PSC7_25	16.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	185
PSC7_26	16.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	185
PSC7_27	20.11.01	H ₂ O/HNO ₃	180	196
PSC7_28	21.11.01	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	180	193
PSC7_29	21.11.01	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	180	193
PSC7_30	21.11.01	H ₂ O/HNO ₃	110	193
PSC7_31	22.11.01	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -Ruß	180	193
PSC7_32	22.11.01	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -Ruß	140	193
PSC7_33	22.11.01	H ₂ O/HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -Ruß	180	193
PSC7_34	23.11.01	Ruß	180	193
PSC7_35	23.11.01	H ₂ O/HNO ₃ -Ruß	180	193
PSC7_36	29.11.01	H ₂ O/HNO ₃ -Ruß	180	195
PSC7_37	30.11.01	H ₂ O/HNO ₃ -Ruß	180	195
PSC7_41	3.12.01	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	238
PSC7_42	3.12.01	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	238
PSC7_46	4.12.01	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	235
PSC7_47	4.12.01	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	195
PSC7_51	5.12.01	H ₂ O/H ₂ SO ₄	180	195
PSC7_52	5.12.01	H ₂ O/HNO ₃ -Ruß	180	195
PSC7_53	5.12.01	H ₂ O/HNO ₃ -Ruß	180	195
PSC7_54	5.12.01	H ₂ O/HNO ₃ -Ruß	110	195
PSC7_55	6.12.01	NO ₂ /O ₃ /Eis	180	208
PSC7_72	13.12.01	H ₂ O/HNO ₃	180	198
PSC7_73	13.12.01	H ₂ O/HNO ₃	110	198
PSC7_74	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃	120	198
PSC7_75	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃	46	198
PSC7_76	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃	180	200
PSC7_77	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃	180	200
PSC7_78	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃	117	200
PSC7_79	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃ -Min. Staub	180	200
PSC7_80	14.12.01	H ₂ O/HNO ₃ -Min. Staub	180	200

Tabelle B.2: Übersicht der PSC7 Kampagne im Winter 2001 an der AIDA-Kammer im Forschungszentrum Karlsruhe. Angeführt sind die Experimente bei denen der Druck kleiner als 300 mbar war und eine Beteiligung des Heidelberger ACMS somit möglich war. Die Art der verwendeten Aerosole, sowie Druck und Temperatur sind mit aufgetragen.

Literaturverzeichnis

- [App53] Appleman H. The Formation of Exhaust Condensation Trails by Jet Aircraft. *Bull. Am. Meteor. Soc.*, 34:14–20, 1953.
- [Atk90] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*. VCH-Weinheim, 1990.
- [Atk97] Atkinson R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI - IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. P. Chem. Ref. Data*, 26:1329–1499, 1997.
- [Ber96] Bertram, A. K., D. D. Patterson, J. J. Sloan. Mechanisms and temperatures for the freezing of sulfuric acid aerosols measured by FTIR extinction spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 100:2376–2383, 1996.
- [Ber98] Bertram, A. K., J. J. Sloan. *J. Geophys. Res.*, 103:13261–13265, 1998.
- [Bö00] Böttger, T. Aufbau einer Anlage zur Beschichtung luftgetragener Aerosolpartikel mit H₂O und H₂SO₄. Master's thesis, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 2000.
- [Bun96] Bunz, H., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, W. Schöck, U. Schurath. The novel aerosol chamber facility AIDA: status and first results. In Larson, B., Versino, B., Angeletti, G., editor, *Proc. of the 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: The Oxidizing Capacity of the Troposphere*, pages 673–677, Venice, Italy, 1996.
- [Car94] Carslaw, K. S., B. P. Luo, S. L. Clegg, T. Peter, P. Brimblecombe, P. J. Crutzen. Stratospheric aerosol growth and HNO₃ gas phase depletion from coupled HNO₃ and water uptake by liquid particles. *Geophys. Res. Lett.*, 21:2479–2482, 1994.
- [Car95a] Carslaw, K. S., B. Luo, T. Peter. An analytic expression for the composition of aqueous HNO₃-H₂SO₄ stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO₃. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1877–1880, 1995.

- [Car95b] Carslaw, K. S., S. L. Clegg, P. Brimblecombe. A thermodynamic model of the system HCl-HNO₃-H₂SO₄-H₂O, including solubilities of HBr, from ≤ 200 to 328 K. *J. Phys. Chem.*, 99:11557–11574, 1995.
- [Car97] Carslaw, K. S., T. Peter, S. L. Clegg. Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols. *Reviews of Geophysics*, 35:125–154, 1997.
- [Car98a] Carslaw, K. S., M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister, T. Peter. Particle microphysics and chemistry in remotely observed mountain polar stratospheric clouds. *J. Geophys. Res.*, 103:5785–5796, 1998.
- [Car98b] Carslaw, K. S., M. Wirth, A. Tsias, B. P. Luo, A. Dörnbrack, M. Leutbecher, H. Volkert, W. Renger, J. T. Bacmeister, E. Reimer, T. Peter. Increased stratospheric ozone depletion due to mountain-induced atmospheric waves. *Nature*, 391:675–678, 1998.
- [Car99] Carslaw, K. S., T. Peter, J. T. Bacmeister, S. D. Eckermann. Widespread solid particle formation by mountain waves in the arctic stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 104:1827–1836, 1999.
- [Cha98] Chase, M. W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical tables, fourth edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9:1–1951, 1998.
- [Cha99] Chang, H.-Y. A., T. Koop, L. T. Molina, M. J. Molina. Phase transitions in emulsified HNO₃/H₂O and H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions. *J. Phys. Chem. A*, 103:2673–2679, 1999.
- [Che00] Chen, Y., P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis, D. C. Rogers, and D. E. Sherman. Ice formation by sulfate and sulfuric acid aerosol particles under upper tropospheric conditions. *J. Atmos. Sci.*, 57:3752–3766, 2000.
- [Cla97] Clapp, M. L., R. F. Niedziela, L. J. Richwine, T. Dransfield, R. E. Miller, D. R. Worsnop. Infrared spectroscopy of sulfuric acid/water aerosols: freezing characteristics. *J. Geophys. Res.*, 102:8899–8907, 1997.
- [Cle] Clegg, S. L., P. Brimblecombe, A. S. Wexler. On-line aerosol inorganics model. <http://www.uea.ac.uk/~e770/aim.html>.
- [Cru86] Crutzen, P. J., F. Arnold. Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime 'ozone hole'. *Nature*, 324:651–655, 1986.
- [Czi99] Cziczo, D. J., J. P. D. Abbatt. Deliquescence, efflorescence, and supercooling of ammonium sulfate aerosols at low temperature: implication for cirrus cloud formation and aerosol phase in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 104:13781–13790, 1999.

- [Del97] Del Negro L. A., D. W. Fahey, S. G. Donnelly, R. S. Gao, E. R. Keim et al. 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. *J. Geophys. Res.*, 102:13255–13282, 1997.
- [Drd94] Drdla, K., A. Tabazadeh, R. P. Turco, M. Z. Jacobson, J. E. Dye, C. Twohy, D. Baumgardner. Analysis of the physical state of one Arctic polar stratospheric cloud based on observations. *Geophys. Res. Lett.*, 21:2475–2478, 1994.
- [Dye92] Dye, J. E., D. Baumgardner, B. W. Gandrud, S. R. Kawa, K. K. Kelly, M. Loewenstein, G. V. Ferry, K. R. Chan, B. L. Gary. Particle size distributions in arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation. *J. Geophys. Res.*, 97:8015–8034, 1992.
- [Far85] Farman, J. C., B. G. Gardiner, J. D. Shanklin. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315:207–210, 1985.
- [Fin00] Finlayson-Pitts, B. J., J. N. Pitts. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, 2000.
- [Gay96] Gayet, J-F., G. Febvre, G. Brogniez, H. Chepfer, W. Renger, P. Wendling,. Microphysical and Optical Properties of Cirrus and Contrails: Cloud Field Study on 13 October 1989 . *J. Atmos. Sci.*, 53:126–138, 1996.
- [Haa02] Haag, W., B. Kärcher, S. Schäfers, O. Möhler, M. Krämer, C. Schiller . Numerical simulations of homogeneous freezing processes in the aerosol chamber AIDA. *Atmospheric Physics and Chemistry*, 2002.
- [Han88a] Hanson, D., K. Mauersberger. Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 15:855–858, 1988.
- [Han88b] Hanson, D., K. Mauersberger. Vapor pressures of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ solutions at low temperatures. *J. Phys. Chem.*, 92:6167–6170, 1988.
- [Hey98] Heymsfield, A. J., L. M. Miloshevich, C. Twohy, G. Sachse and S. Oltmans. Upper-tropospheric relative humidity observations and implications for cirrus ice nucleation. *Geophys. Res. Lett.*, 25:1343–1346, 1998.
- [Imr97] Imre, D. G., J. Xu, A. C. Tridico. Phase transformations in sulfuric acid aerosols: implications for stratospheric ozone depletion. *Geophys. Res. Lett.*, 24:69–72, 1997.
- [Ind] Indris, O. Persönliche Mitteilung.

- [Kno99] Knopf, D. Kalibration eines Aerosolstrahlmassenspektrometers mit definierten Schwefelsäure-Wasser-Aerosolen. Master's thesis, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.
- [Koh00] Kohlmann, A. *Kalibration von Massenspektrometern zur Aerosol-Analyse durch dynamische Expansion von Wasserdampf, HNO₃ und HCl*. PhD thesis, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [Koo] Koop, T. Persönliche Mitteilung.
- [Koo97a] Koop, T., B. Luo, U. Biermann, P. J. Crutzen, T. Peter. Freezing of H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions at stratospheric temperatures: nucleation statistics and experiments. *J. Phys. Chem. A*, 101:1117–1133, 1997.
- [Koo97b] Koop, T., K. S. Carslaw, T. Peter. Thermodynamic stability and phase transitions of PSC particles. *Geophys. Res. Lett.*, 24:2199–2202, 1997.
- [Koo98] Koop, T., H. P. Ng, L. T. Molina, M. J. Molina. A new optical technique to study aerosol phase transitions: the nucleation of ice from H₂SO₄ aerosols. *J. Phys. Chem. A*, 102:8924–8931, 1998.
- [Koo00] Koop, T., B. P. Luo, A. Tsias, T. Peter. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Letters to nature*, 2000.
- [Kri00] Krieger, U., C. A. Colberg, U. Weers, T. Koop, Th. Peter. Supercooling of single H₂SO₄/H₂O aerosols to 158 K: No evidence for the occurrence of the octahydrate. *Geophys. Res. Lett.*, 27:2097–2100, 2000.
- [Kus04] Kuster, F. W., R. Z. Kremann. Über die Hydrate der Salpetersäure. *Z. Anorg. Chem.*, 41:1, 1904.
- [Lin] Linke, C. Persönliche Mitteilung.
- [Liu95a] Liu, P., P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, P. H. McMurry. 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, 1995.
- [Liu95b] Liu, P., P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, P. H. McMurry. 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, 1995.
- [Lov95] Lovejoy, E. R., D. R. Hanson. Measurements of the kinetics of reactive uptake by submicron sulfuric acid particles. *J. Phys. Chem.*, 99:2080–2087, 1995.

- [Mar93a] Marti, J., K. Mauersberger. Laboratory simulations of PSC particle formation. *Geophys. Res. Lett.*, 20:359–362, 1993.
- [Mar93b] Marti, J., K. Mauersberger. A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K. *Geophys. Res. Lett.*, 20:363–366, 1993.
- [Mar94] Marti, J., K. Mauersberger. Evidence of nitric acid pentahydrate formed under stratospheric conditions. *J. Phys. Chem.*, 98:6897–6899, 1994.
- [Mar97] Martin, S. T., D. Salcedo, L. T. Molina, M. J. Molina. Phase transformations of micron-sized $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ particles studied by infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101:5307–5313, 1997.
- [Mei95] Meilinger, S. K., T. Koop, B. P. Luo, T. Huthwelker, K. S. Carslaw, U. Krieger, P. J. Crutzen, T. Peter. Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing. *Geophys. Res. Lett.*, 22:3031–3034, 1995.
- [Möh99] Möhler, O., H. Bunz, H. Saathoff, S. Schäfers, M. Seifert, R. Tiede, U. Schurath, D. Knopf, J. Schreiner, Ch. Voigt, P. Zink, K. Mauersberger. The potential of the AIDA aerosol chamber for investigating PSC formation and freezing mechanisms. In Carslaw, K. S., Amanatidis, G. T., editor, *Proc. of the European Workshop on Mesoscale Processes in the Stratosphere*, pages 171–174, Bad Tölz, Germany, 1999.
- [Möh02] Möhler, O., O. Stetzer, S. Schäfers, M. Krämer, A. Mangold, P. Budz, R. Tiede, P. Zink, K. Mauersberger, B. Kärcher, U. Schurath. Experimental investigation of homogeneous freezing processes in the aerosol chamber aida. *Atmospheric Physics and Chemistry*, 2002.
- [Mol74] Molina, M. J., F. S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone. *Nature*, 249:810–812, 1974.
- [Mur98] Murphy, D. M., D. S. Thomson, M. J. Mahoney. Organics, meteoritic material, mercury, and other elements in high altitude aerosols. *Science*, 282:1664–1669, 1998.
- [Nau] Naumann, K.H. Persönliche Mitteilung.
- [Nie98] Niedziela, R. F., R. E. Miller, D. R. Worsnop. Temperature- and frequency-dependent optical constants for nitric acid dihydrate from aerosol spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 102:6477–6484, 1998.
- [NIS99] NIST National Institute of Standards and Technology. NIST mass spectrometry data center, S. E. Stein, Director. 1999.
- [Pic93] Pickering, S. U. Isolation of two predicted hydrates of nitric acid. *J. Chem. Soc.*, 63:436, 1893.

- [Pre98] Prenni, A. J., T. B. Onasch, R. T. Tisdale, R. L. Siefert, M. A. Tolbert. Composition-dependent freezing nucleation rates for $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ aerosols resembling gravity-wave-perturbed stratospheric particles. *J. Geophys. Res.*, 103:28,439–28,450, 1998.
- [Pre01] Prenni, A. J., M. E. Wise, S. D. Brooks, M. Tolbert. Ice nucleation in sulfuric acid and ammonium sulfate particles. *J. Geophys. Res.*, 106:3037–3044, 2001.
- [Rit91] Ritzhaupt, G., J. P. Devlin. Infrared spectra of nitric and hydrochloric acid hydrate thin films. *J. Phys. Chem.*, 95:90, 1991.
- [Sal00] Salcedo, D., L. T. Molina, M. J. Molina. Nucleation rates of nitric acid dihydrate in 1:2 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ solutions at stratospheric temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, 27:193–196, 2000.
- [Sas88] Sassen, K. and G.C. Dodd. Homogeneous nucleation rate for highly supercooled cirrus cloud droplets. *J. Atmos. Sci.*, 45:1357–1369, 1988.
- [Sch] Schaefers, S. Persönliche Mitteilung.
- [Sch98a] Schild, U. Eigenschaften aerodynamischer Linsen zur Fokussierung von Aerosolteilchen. Master's thesis, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1998.
- [Sch98b] Schreiner, J., C. Voigt, K. Mauersberger, P. McMurry, P. Ziemann. Aerodynamic lens system for producing particle beams at stratospheric pressures. *Aerosol Science and Technology*, 29:50–56, 1998.
- [Sch99a] Schreiner, J., C. Voigt, A. Kohlmann, F. Arnold, K. Mauersberger, N. Larsen. Chemical analysis of polar stratospheric cloud particles. *Science*, 283:968–970, 1999.
- [Sch99b] Schreiner, J., U. Schild, C. Voigt, K. Mauersberger. Focusing of aerosols into a particle beam at pressures from 10 to 150 torr. *Aerosol Science and Technology*, 31:373–382, 1999.
- [Sch01] Schreiner, J., C. Voigt, C. Weisser, A. Kohlmann, K. Mauersberger, T. Deshler, C. Kröger, N. Larsen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, J. Ovarlez, H. Ovarlez, A. Dörnbrack, J. Rosen, N. Kjome,. Chemical, microphysical and optical properties of polar stratospheric clouds. *Geophys. Res. Lett.*, submitted2001.
- [Sei99] Seifert, M. Messung der Größenverteilung von PSC-Partikeln in der AIDA-Aerosolkammer bei stratosphärischen Drücken und Temperaturen. Master's thesis, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.

- [Sol86] Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles. On the depletion of Antarctic ozone. *Nature*, 321:755–758, 1986.
- [Sol99] Solomon, S. Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history. *Reviews of Geophysics*, 37:275–316, 1999.
- [Ste81] Steele, H. M., P. Hamill. Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulfuric acid-water droplets in the stratosphere. *J. Aerosol. Sci.*, 12:517–528, 1981.
- [Tab94a] Tabazadeh, A., R. P. Turco, K. Drdla, M. Z. Jacobson, O. B. Toon. A study of type I polar stratospheric cloud formation. *Geophys. Res. Lett.*, 21:1619–1622, 1994.
- [Tab94b] Tabazadeh, A., R. P. Turco, M. Z. Jacobson. A model for studying the composition and chemical effects of stratospheric aerosols. *J. Geophys. Res.*, 99:12,897–12,914, 1994.
- [Tab97a] Tabazadeh, A., E. J. Jensen, O. B. Toon. A model description for cirrus cloud nucleation from homogeneous freezing of sulfate aerosols. *J. Geophys. Res.*, 102:23,845–23,850, 1997.
- [Tab97b] Tabazadeh, A., O. B. Toon, E. J. Jensen. Formation and implications of ice particle nucleation in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 24:2007–2010, 1997.
- [Tab97c] Tabazadeh, A., O. B. Toon, S. L. Clegg, P. Hamill. A new parameterization of H₂SO₄/H₂O aerosol composition: atmospheric implications. *Geophys. Res. Lett.*, 24:1931–1934, 1997.
- [Tab00] Tabazadeh, A., S. T. Martin, J. S. Lin. The effect of particle size and nitric acid uptake on the homogeneous freezing of aqueous sulfuric acid particles. *Geophys. Res. Lett.*, 27:1111–1114, 2000.
- [Tal98] Talbot, R.W., J. E. Dibb, M. B. Loomis. Influence of vertical transport on free tropospheric aerosols over the central USA in springtime. *Geophys. Res. Lett.*, 25:1367–1370, 1998.
- [Tie00] Tiede, R. *Chemiiionisations-Massenspektrometrie von HNO₃ an einer Simulationskammer für stratosphärische Aerosole*. PhD thesis, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [Too95] Toon, O. B., M. A. Tolbert. Composition of polar stratospheric clouds from infrared spectroscopy: Some Type 1 PSCs are not NAT. *Nature*, 378:218–221, 1995.
- [Tsi97] Tsias, A., A. J. Prenni, K. S. Carslaw, T. P. Onasch, B. P. Luo, M. A. Tolbert, T. Peter. Freezing of polar stratospheric clouds in orographically induced strong warming events. *Geophys. Res. Lett.*, 24:2303–2306, 1997.

- [Voi] Voigt, C. Persönliche Mitteilung.
- [Voi97] Voigt, C. Charakterisierung einer aerodynamischen Linse zur Fokussierung von stratosphärischen Aerosolen. Master's thesis, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [Voi00a] C. Voigt. Ballongetragene Messungen der chemischen Zusammensetzung polarer Stratosphärenwolken. *PhD. Thesis, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*, 2000.
- [Voi00b] Voigt, C., J. Schreiner, A. Kohlmann, P. Zink, K. Mauersberger, N. Larsen, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, M. Viterbini, J. Ovarlez, H. Ovarlez, C. David, A. Dörnbrack, Nitric Acid Trihydrate (NAT) in Polar Stratospheric Cloud Particles. *Science*, 290:1756, 2000.
- [Wag] Wagner, R. Persönliche Mitteilung.
- [Wah98] Wahner, A., T. F. Mentel and M. Sohn. Gas-Phase reaction of N_2O_5 with Water Vapor: Importance of Heterogeneous Hydrolysis of N_2O_5 and Surface Desorption of HNO_3 in a Large Teflon Chamber. *J. Geophys. Res.*, 103:31103–31112, 1998.
- [Wie99] Wiemann, I. Aufbau eines Nanometer-Partikelgenerators zur Kalibrierung flugzeuggetragener Kondensationskernzähler. Master's thesis, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 1999.
- [Wir99] Wirt, M., A. Tsias, A. Dörnbrack, V. Wei, K. S. Carslaw et al. *J. Geophys. Res.*, 104:23971–23981, 1999.
- [Wor93] Worsnop, D. R., L. E. Fox, M. S. Zahniser, S. C. Wofsy. Vapor pressures of solid hydrates of nitric acid: implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 259:71–74, 1993.
- [Zög99] Zöger, M., A. Afchine, N. Eicke, M.-T. Gerhards, E. Klein, D. S. McKenna, U. Mörschel, U. Schmidt, V. Tan, F. Tuitjer, T. Wyke, C. Schiller. Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman α photofragment fluorescence hygrometers. *J. Geophys. Res.*, 104:1807–1816, 1999.
- [Zin00] Zink P. Zusammensetzung polarer stratosphärischer Wolkenteilchen simuliert in einer Aerosolkammer. *PhD.Thesis,Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*, 2000.
- [Zon00] Zondlo, M. A., P. K. Hudson, A. J. Prenni, M. Tolbert. Chemistry and microphysics of polar stratospheric clouds and cirrus clouds. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 51:473–479, 2000.

Danksagung

An dieser Stelle angekommen, möchte ich mich bei all jenen bedanken, deren Mithilfe und Unterstützung zur Entstehung und zur Fertigstellung dieser Arbeit auf die eine oder andere Weise beigetragen haben, sei es nun auf fachlicher oder menschlicher Ebene. Insbesondere gilt mein Dank:

Prof. Konrad Mauersberger für seine Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Der Max-Planck-Gesellschaft für die guten Arbeitsbedingungen und die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen.

Prof. Ulrich Schurath für die Begutachtung dieser Arbeit.

Jochen Schreiner für die freundschaftliche Aufnahme in seine Gruppe.

Christof Janssen für seine spontane Unterstützung und Mithilfe.

Den Mitarbeitern des MPI für Kernphysik für ihre Unterstützung. Vor allem: Ute Schwan vom Chemielabor, Birgit Jacob aus dem Sekretariat, Erich Borger und Peter Mögel von der Glasbläserei, Gernot Vogt und Christine Schati aus der Bibliothek und Gertrud Hönes.

Den Mitarbeitern Rainer Runck und Frank Kleinbongardt aus der Mechanik und Reinhard Hofacker, Günter Baust und Dietmar Linkert von der Elektronik gilt ein ganz besonderes Dankeschön für die unermüdlichen Einsätze rund um die Kampagnen. Frank Kleinbongardt danke ich auch für die Aufmunterung und dafür, dass er mir den Begriff "Baumstrizel" greifbar nahe gebracht hat.

Weiter möchte ich den ehemaligen und vor allem den aktuellen Mitgliedern der "Aerosol-Gruppe" für eine Zeit danken, die ich so schnell nicht vergessen werde.

Peter Zink danke ich für sein Interesse und seine bewundernswerte Unterstützung dieser Arbeit, selbst nach seinem Fortgang vom Institut. Christiane Voigt, Verena Haury, Andreas Kohlmann, Daniel Knopf, Oliver Indris und Christoph Weisser danke ich für das angenehme Arbeitsklima in unserer Gruppe.

Für die sehr angenehme Atmosphäre am Gang möchte ich Frank Grimm, Christian Schal, Sven Eichkorn, Jens Ücker, Bernd Umann, Klaus Gerlinger, Eleni Katragkou, Markus Hanke, Stefan Willhelm, Heinfried Aufmhoff, Helge Haverkamp, Astrid Kiendler, Ralph Zilly und Bela Tuzson sowie den "Isotopenphysikern" Thomas Röckmann, Peter Franz, Bernd Knape und Marc Braß, danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen aus Karlsruhe, die als direkt oder indirekt Beteiligte sehr viel zum Gelingen der anspruchsvollen Kampagnen beigetragen haben. Unvergessen ist ihre spontane Gastfreundschaft. Es sind diese Ottmar Möhler (mit dessen ambulantem Bett ein unpersönlicher Seminarraum zu dem

gemütlichsten Schlafplatz mutierte), Simone Schaefer (die immer ein offenes Ohr für mich hatte), Ralph Tiede, Aline Nink, Martin Schnaiter, Harald Saathoff, Olaf Stetzer, Clauia Linke, Robert Wagner von den "Kryonauten" und Georg Scheurig, Werner Schöck, Helmut Bunz, Meinhard Koyro, Karl-Heinz Naumann, Rita Roselieb und "last not least" unsere Betty. Sie sorgten alle für eine gute Vorbereitung und einen reibungslosen und angenehmen Ablauf der Kampagnen.

Der gleiche Dank gilt auch den Kollegen aus Jülich, die stets darum bemüht waren, dass während einer Kampagne der FISH immer genug Wasser sieht. Es sind diese Martina Krämer, Nicole Spelten, Alexander Mangold (der uns zusätzlich die kulinaren Seiten Aachens bei jeder Kampagne um ein weiteres Stück näher brachte) und Raimar Bauer (der mir durch viele Tips und Hinweise in Sachen Software manchen Holzweg erspart hat).

Mein größter Dank gilt allerdings meiner Mutter, die meine allererste Physiklehrerin war und mir über all die Jahre das Vertrauen und die nötige ideelle und moralische Unterstützung gab. Meinem Bruder möchte ich dafür danken, dass er mir den Wechsel nach Deutschland ermöglicht und sehr erleichtert hat. Ein Dankeschön gilt auch meiner Taufpatin für ihr Interesse am Vorankommen meiner Arbeit.

Danken möchte ich Helga, die in dieser Zeit stets an meiner Seite stand und es schaffte mich auf den Boden der Realität zurückzubringen. Anne war da um einfach mal unbeschwert Kind zu sein.

Ilse Fabritius danke ich für die Bürde des Korrekturlesens.

Allen Freunden, Bekannten und Verwandten von nah und fern soll hiermit auch ein Dank ausgesprochen werden: Alexandra und Fred (wie gering wäre doch der Beitrag meiner Telephonrechnung ohne Euch), Eike, Wolfgang W., Robi, Armin, Andrea, Katrin, Frank, Wolfgang N., Stefan B., Daniel und Prof. H. Birk.

Ein Dankeschön geht auch an die Heidelberger Stadtbücherei, die mir den Verlauf dieser 3 Jahre sowohl literarisch als auch musikalisch untermalt hat.