

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Peter Zink
aus Würzburg
Tag der mündl. Prüfung: 28. Juni 2000

**Zusammensetzung polarer
stratosphärischer Wolkenteilchen
simuliert in einer
Aerosolkammer**

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

Zusammensetzung polarer stratosphärischer Wolkenteilchen simuliert in einer Aerosolkammer

Ein besseres Verständnis des Bildungsprozesses der für den Ozonabbau wichtigen polaren stratosphärischen Wolkenteilchen ist durch Aerosolkammerstudien möglich. Dort können mit Hilfe eines neu entwickelten Aerosolstrahlmassenspektrometers Änderungen der Teilchenzusammensetzung unter kontrollierten Bedingungen untersucht werden. Zur Analyse werden die Teilchen von der Gasphase durch eine aerodynamische Linse und ein differentiell gepumptes Vakuumsystem getrennt. Das beim anschließenden Verdampfen der Partikel entstehende Gas wird mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Eine hohe Empfindlichkeit gewährleistet lange Beobachtungszeiten trotz abnehmender Aerosolmenge in der Kammer. Veränderungen in der Zusammensetzung flüssiger binärer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ - und ternärer $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen wurden über mehrere Tage gemessen. Währenddessen lagen unterschiedliche Konzentrationen in der Gasphase vor und die Temperaturen wurden im Bereich von 188 bis 230 K variiert. Durch diese Experimente konnte die Gültigkeit von Modellrechnungen für niedrige Temperaturen bestätigt werden, die zuvor experimentell nicht zugänglich waren. Trotz langer Beobachtungszeiten bei Übersättigungen gegenüber festen Hydraten blieben die Teilchen flüssig. Selbst Eisübersättigung um mehr als einen Faktor 1,4 führte nicht zu Phasenübergängen. Die Bildung fester Teilchen war nur durch die schnelle Zugabe von HNO_3 - und H_2O -Gas möglich. In diesem Experiment wurde die Koexistenz von Eis und Salpetersäuretrihydrat unter Bedingungen der polaren Stratosphäre beobachtet.

Composition of polar stratospheric cloud particles simulated in an aerosol chamber

The investigation of particle changes under controlled conditions in an aerosol chamber allows for a better understanding of polar stratospheric cloud formation important for ozone destruction. In this context an aerosol beam mass spectrometer system has been developed to measure the composition of cloud particles inside the chamber. Particles are separated from ambient air using an aerodynamic lens and a differentially pumped vacuum system. The beam particles are evaporated and analysed by mass spectrometry. The instrument offers a high sensitivity necessary for long observation times as the aerosol in the chamber decreases. Composition changes of liquid binary $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ and ternary $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ particles have been studied for days by altering gas phase concentration and temperatures in the range of 188 to 230 K. With these measurements the validity of model calculations could be confirmed at lower temperatures compared to previous experiments. Despite long observation times the particles remained liquid under conditions supersaturated to known solid hydrates. Even controlled ice supersaturation of more than 1.4 did not lead to phase changes. Solid particle formation was induced only by fast addition of HNO_3 and H_2O gas. In this experiment the coexistence of ice and nitric acid trihydrate under polar stratospheric conditions could be observed.

Meiner Mutter, meinem Vater
und Anne-France gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermodynamische Grundlagen	5
2.1	Phasendiagramme für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	5
2.2	Zusammensetzung flüssiger Teilchen	8
2.3	Phasenübergänge	14
2.3.1	Thermodynamische Bedingungen für die Existenz fester Phasen	15
2.3.2	Kinetik der Phasenübergänge	17
2.4	Polare Stratosphärische Wolkenteilchen	18
2.5	Wissenschaftliche Ziele und experimentelle Ansprüche	21
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Die AIDA-Aerosolkammer und ihre Instrumentierung	23
3.2	Das Aerosolstrahlmassenspektrometer	27
4	Kalibration und Aufbereitung der Daten	33
4.1	Dissoziation in der Verdampferkugel	33
4.2	System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	35
4.2.1	Dissoziation von H_2SO_4	35
4.2.2	Methode und Ergebnisse der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration	39
4.3	System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	42
4.3.1	Dissoziation von HNO_3	42
4.3.2	Methode und Ergebnisse der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration	45
4.3.3	Rückrechnung auf Dissoziationsprodukte von HNO_3	47
4.4	Bestimmung ternärer Teilchenzusammensetzungen	49
4.5	Fehler-Analyse	49
5	Experimente mit binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$-Teilchen	51
5.1	Ergebnisse	51
5.2	Diskussion	56
5.2.1	Modellvergleich der Teilchenzusammensetzung	56
5.2.2	Phase der Teilchen	60

6 Experimente mit ternären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$-Teilchen	65
6.1 Ergebnisse	65
6.1.1 Experiment bei 199 K	66
6.1.2 Experiment bei 188 K	70
6.2 Diskussion	73
6.2.1 Experiment bei 199 K	74
6.2.2 Experiment bei 188 K	85
7 Experimente mit binären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$-Teilchen	93
7.1 Ergebnisse	93
7.2 Diskussion	97
8 Zusammenfassung und Ausblick	105
Literaturverzeichnis	109

Kapitel 1

Einleitung

Die Stratosphäre enthält den Großteil des für die Biosphäre wichtigen Ozons. Wie auch O_2 absorbiert O_3 energiereiche Sonnenstrahlung und führt zu einer Erwärmung der Stratosphäre mit zunehmender Höhe. Die vertikale Temperaturabnahme in der Troposphäre wird umgekehrt. Ozon ist daher für die thermische Schichtung der Atmosphäre mitverantwortlich und wegen seines Einflusses auf den Strahlungshaushalt auch für das Klima von großer Bedeutung. O_3 und O_2 absorbieren in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, so daß Ozon, obwohl es mit Mischungsverhältnissen von einigen ppm nur als Spurengas vorliegt, einen wesentlichen Beitrag zur Absorption leistet. Die Absorption von O_3 in der Hartley-Bande verhindert, daß diese Strahlung ungeschwächt zum Boden gelangt, so daß dem Ozon eine Schutzfunktion für die Biosphäre zukommt.

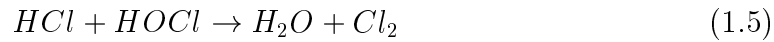
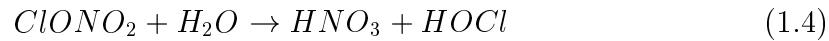
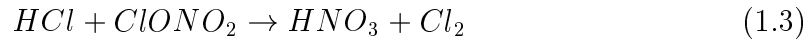
Ein Abbau dieses Spurengases in der Stratosphäre durch antropogene Einflüsse ist daher ein wichtiger Gegenstand der Atmosphärenforschung. Man unterscheidet zwischen einem globalen Ozonabbau und dem zyklischen, besonders ausgeprägten Rückgang an den Polen, der als Ozonloch bekannt wurde.

Molina und Rowland [Mol74] beschrieben die katalytische Zerstörung von Ozonmolekülen durch Chlorradikale in größeren Höhen durch folgende Gleichungen:

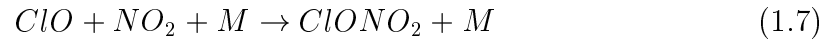


In tieferen Schichten der Stratosphäre kommt es zur Ausbildung von Dimeren, worauf hier aber nicht im Detail eingegangen werden soll. Das Chlor stammt von antropogenen FCKW-Emissionen. Die photolytisch erzeugten Chlorradikale reagieren weiter in die sogenannten Reservoirverbindungen HCl und $ClONO_2$ und sind dadurch dem ozonzerstörenden Prozeß entzogen. Für einen Ozonabbau muß Chlor wieder in seine reaktiven Formen überführt werden, was man als Chloraktivierung bezeichnet. Die von Farman et al. [Far85] entdeckte Ozonabnahme im antarktischen Frühling lenkte den Blick auf heterogene Prozesse in der Stratosphäre. Als reaktive Oberflächen dienen polare stratosphärische Wolkenteilchen (im Weiteren PSC für Polar Stratospheric Clouds), wie z. B. von Solomon et al. [Sol86] vorgeschlagen

wurde. Wichtige heterogene Reaktionen sind bei Solomon [Sol99] zusammengefaßt:



Einerseits wird Cl_2 freigesetzt, das im polaren Frühling durch die rückkehrende Sonne photolytisch gespalten wird und Chlorradikale liefert. Andererseits werden Stickoxide in Salpetersäure überführt, die bei den kalten Temperaturen kondensiert, wie von Crutzen und Arnold [Cru86] vorgeschlagen wurde. Dadurch wird der Gasphase reaktiver Stickstoff entzogen, der sonst gemäß



zu einer Rückführung des katalytischen Zwischenproduktes ClO in die Reservoirverbindung ClONO_2 führen würde. Hierbei steht M für einen inerten Stoßpartner. Dieser Prozeß wird Denoxifizierung genannt. Wird über Sedimentation der Teilchen auch das HNO_3 aus dem System entfernt, so spricht man von Denitrifizierung. Sie führt zu einer Verlängerung der Chloraktivierung, da bei steigenden Temperaturen HNO_3 nicht wieder durch Verdampfen in die Gasphase gelangen kann.

Crutzen und Arnold [Cru86] lieferten durch den Vorschlag der HNO_3 -Aufnahme gleichzeitig mit Toon et al. [Too86] einen wichtigen Beitrag zur Diskussion, woraus diese PSC-Teilchen bestehen könnten. Junge et al. [Jun61] hatten entdeckt, daß die Stratosphäre eine Schicht von Aerosolpartikeln im Submikrometerbereich enthält, deren wesentliche Bestandteile Schwefelsäure und Wasser sind. Steele und Hamill [Ste81] berechneten die Zusammensetzung dieser Teilchen für stratosphärische Feuchten. Für eine typische Temperatur mittlerer Breiten von 240 K erhielten sie 80 Gew.% H_2SO_4 und für 200 K an den Polen 40 Gew.% H_2SO_4 . Die Temperaturerniedrigung führt zu einer deutlichen Wasseraufnahme. Bei noch tieferen Temperaturen wird außerdem, wie oben erwähnt, die Aufnahme von HNO_3 erwartet. Dies verstärkt die Wasseraufnahme, wie im folgenden Kapitel näher erläutert wird. Neben den Hauptbestandteilen H_2SO_4 , H_2O und HNO_3 können auch weitere Substanzen, wie vor allem die Reservoirverbindung HCl, in den Teilchen gelöst werden [Too86].

Die genaue Zusammensetzung der Teilchen für bestimmte Temperatur- und Gasphasenbedingungen kann bisher nur durch Modelle vorhergesagt werden, da die in situ Messung der chemischen Zusammensetzung noch am Anfang steht, wenngleich Schreiner et al. [Sch99a] erste $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Verhältnisse bestimmen konnten. Auch die Phase der Teilchen ist noch Gegenstand der Diskussion. Auf Basis der angenommenen Hauptbestandteile der Teilchen und ihrer Form erfolgte eine Einteilung in verschiedene Typen. PSC Teilchen des Typs I bestehen vor allem aus H_2O und HNO_3 . Nicht sphärische, vermutlich feste Teilchen bezeichnet man als Typ Ia, sphärische und damit wohl flüssige Teilchen als Typ Ib. Bei Temperaturen unter dem

Eispunkt können Eisteilchen gebildet werden, die als Typ II bezeichnet werden. Im folgenden Kapitel wird diese Unterteilung näher erläutert.

Zusammensetzung und Phase sind aus mehreren Gründen von großer Bedeutung. Zunächst hängen die Ratenkoeffizienten der heterogenen Reaktionen (1.3) - (1.6) von Zusammensetzung und Phase ab, wie z. B. Hanson und Ravishankara in Labormessungen zeigten [Han93, Rav96]. Außerdem ist ein Verständnis des Bildungsmechanismus dieser Teilchen nötig, um die durch sie geschaffenen heterogenen Oberflächen in Atmosphärenmodellen berechnen zu können, wobei sich flüssige und feste Teilchen in ihrem Wachstumsverhalten und in ihrer Stabilität unterscheiden. Dieses hat auch Auswirkungen auf Sedimentationsprozesse, die durch Denitrifizierung die Chloraktivierung verlängern können. Hydrate aus HNO_3 und H_2O haben gegenüber flüssigen Teilchen niedrigere Dampfdrücke, wie von Hanson und Mauersberger [Han88b, Han88a] und Worsnop et al. [Wor93] gezeigt wurde. Gefrorene Teilchen wachsen auf Kosten von flüssigen und sedimentieren wegen ihrer Größe verstärkt. Ein gutes Verständnis für die Bildungsprozesse der PSCs ist nötig, um den weiteren Verlauf des Ozonabbaus abzuschätzen. Der erhofften Abnahme der Chlorsubstanzen in der Stratosphäre, wie sie z.B. von Solomon [Sol99] erwartet wird, stehen Prognosen für eine Abkühlung der Stratosphäre (Shindell et al. [Shi98]) und einen Anstieg des stratosphärischen Wassergehalts (Kirk-Davidoff et al. [Kir99]) entgegen. Beides würde zu einem häufigeren Auftreten polarer stratosphärischer Wolken führen und kann einen verstärkten Ozonabbau nach sich ziehen, wenn dadurch die Chloraktivierung räumlich oder zeitlich weiter ausgedehnt wird. Heterogene Prozesse tragen auch zu dem Ozonabbau in mittleren Breiten bei. Nach Vulkanausbrüchen ist dies durch die erhöhten Mengen an Schwefelsäureaerosolen besonders ausgeprägt, wie z. B. von Hofmann und Solomon [Hof89] gezeigt wurde.

Eine Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für Kernphysik hat sich zum Ziel gesetzt, die Zusammensetzung von polaren stratosphärischen Wolkenteilchen zu messen. Hierzu werden ballongetragene in situ Experimente durchgeführt, wie sie von Schreiner et al. [Sch99a] beschrieben wurden. Andererseits sollen durch Prozeßstudien im Labor einzelne Aspekte der Teilchenbildung untersucht werden, was Gegenstand dieser Arbeit ist. Es wurde eine Apparatur entwickelt, die im Rahmen einer Kooperation an der Aerosolkammer AIDA (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) im Forschungszentrum Karlsruhe zu Simulationsexperimenten eingesetzt wird, um Teilchenzusammensetzungen unter definierten Bedingungen zu messen. Zusammen mit den von den Kooperationspartnern ermittelten Parametern können gemessene und modellierte Werte miteinander verglichen werden. Das Verständnis der Bildungsprozesse von PSC-Teilchen stützt sich neben Feldmessungen vor allem auf Laborexperimente. Sie erlauben es, Parameter festzulegen, wie im zweiten Kapitel gezeigt wird. Allerdings wird dabei deutlich, daß kritische Punkte noch offen sind. Es lassen sich Fragestellungen ableiten, zu deren Beantwortung die spezielle Kombination von Aerosolkammer und Kompositionsanalyse besonders gut geeignet ist. Diese wissenschaftlichen Ziele werden am Ende des zweiten Kapitels zusammengefaßt und dienen als Aufgabenstellung für das Weitere.

Nach der bereits erwähnten Zusammenstellung des aktuellen Wissens und der offe-

nen Fragestellungen folgt die experimentelle Beschreibung. Hier wird neben der Apparatur zur Messung der Zusammensetzung auch auf die AIDA-Kammer und ihre Instrumentierung eingegangen. Anschließend werden die Kalibrationsverfahren für die Messung der Teilchenzusammensetzung vorgestellt und die Methode erläutert, mit der aus den gewonnenen Meßgrößen die Anteile der einzelnen Substanzen abgeleitet werden können. Die Präsentation der Ergebnisse und ihre Diskussion teilen sich in drei Themenkomplexe, die für verschiedene Stadien in der Entwicklung stratosphärischer Wolkenteilchen stehen. Zunächst werden binäre Teilchen aus H_2SO_4 und H_2O untersucht. Es folgt das ternäre System unter Hinzunahme von HNO_3 . Schließlich wird das binäre System aus H_2O und HNO_3 betrachtet, da die Teilchen bei sehr tiefen Temperaturen fast nur noch aus diesen Substanzen bestehen. Nach der Zusammenfassung der Ergebnisse wird diskutiert, wie das Meßverfahren weiter verbessert werden kann, und vor allem, welche Themen im Mittelpunkt zukünftiger AIDA-Experimente stehen könnten.

Kapitel 2

Thermodynamische Grundlagen

2.1 Phasendiagramme für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Sowohl H_2SO_4 als auch HNO_3 können zusammen mit H_2O feste Phasen in der Form von Hydraten bilden, die für die polare Stratosphäre von Bedeutung sind. Im Folgenden werden die Phasendiagramme der beiden binären Systeme $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, die auch die Grundlage für das ternäre System bilden. Stratosphärische Partikel liegen in flüssiger oder fester Form, oder als Mischung der beiden Aggregatzustände vor. Als weitere Phase ist stets die Gasphase mit zu berücksichtigen. Für die Koexistenz von Phasen gilt die Phasenregel (siehe z. B. Atkins [Atk90])

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

C beschreibt die Anzahl der Komponenten, P die Anzahl der Phasen und F die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems. Für das binäre System gilt $C = 2$, so daß

$$F = 4 - P \quad (2.2)$$

Wenn neben der Gasphase eine weitere feste oder flüssige Phase existiert, bleiben zwei Freiheitsgrade, so daß bei vorgegebener Temperatur, z. B. die Zusammensetzung des Teilchens variieren kann. Gibt es neben dem Gas eine feste und eine flüssige oder zwei feste Phasen, so steht nur ein Freiheitsgrad zur Verfügung und das System ist durch Vorgabe der Temperatur eindeutig festgelegt. Bei drei festen oder flüssigen Phasen ist auch die Temperatur nicht frei wählbar.

Abbildungen 2.1 und 2.2 zeigen die Phasendiagramme für makroskopische $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen. Die Temperaturen der Koexistenzlinien zwischen flüssiger und fester Phase sind gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase aufgetragen. Die Koexistenzlinien wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet, wie in Abschnitt 2.2 an Hand von Aktivitätsprodukten erläutert wird. In einer Arbeit von Massucci et al. [Mas99] wurde das System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ neu parametrisiert. Dabei sind jedoch die Änderungen, die sich für das Modell von Carslaw et al. [Car95b] ergeben, sehr gering, weshalb sie hier

vernachlässigt werden können. Die Koexistenzlinien grenzen den Bereich ein, in dem die jeweils angegebene feste Phase stabil ist. Bei Temperaturen über den Begrenzungslinien ist die Lösung flüssig. Man muß jeweils berücksichtigen, daß das Gas als weitere Phase vorhanden ist. In das Phasendiagramm von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ wurden Rechnungen für Eis, Schwefelsäure-Hemi-Hexahydrat (SAH), -Tetrahydrat (SAT) und -Monohydrat (SAM) aufgenommen. Gefrierexperimente von Gable et al. [Gab50] zeigten auch das Di- und Trihydrat, die hier jedoch wegen ihrer geringeren Bedeutung für die polare Stratosphäre weggelassen werden. Imre et al. [Imr97] forderten aus Beobachtungen an Einzelteilchen die Existenz des Oktahydrats, zu dem jedoch wenig Daten existieren.

Erste Messungen zum $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Phasendiagramm durch Pickering [Pic93] und Kuster und Kremann [Kus04] zeigten die Existenz des Monohydrates (NAM) und des Trihydrates (NAT). Das metastabile Dihydrat (NAD) wurde erst später entdeckt (siehe Ritzhaupt und Devlin [Rit91]). Marti und Mauersberger [Mar94] forderten aus Kondensationsexperimenten die Existenz des Pentahydrates, zu dem allerdings wenig Daten existieren.

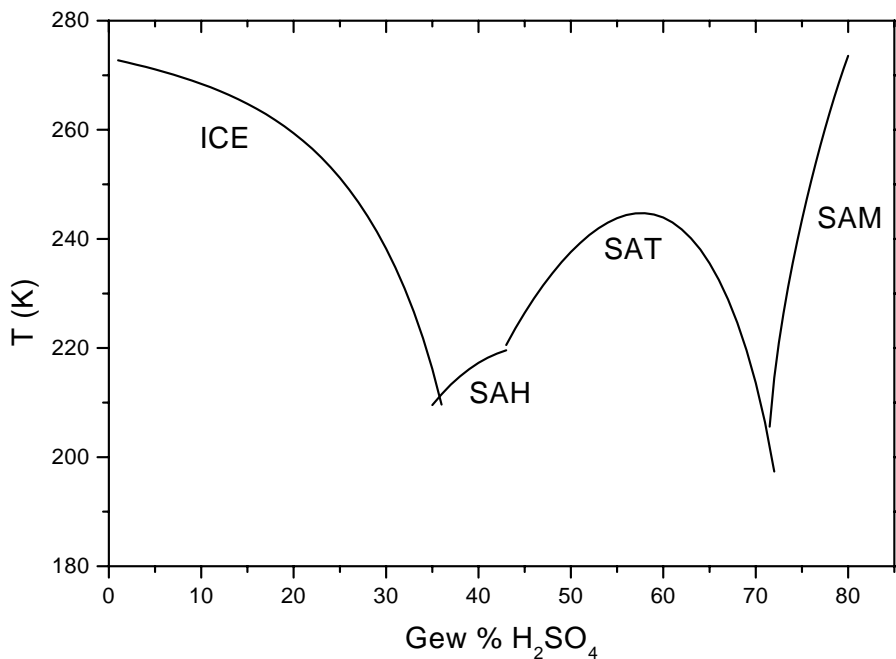


Abbildung 2.1: Phasendiagramm für makroskopische $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen. Die Phasengrenzl意思en wurden von Koop [Koo] mit dem Programm von Carslaw et al. [Car95b] berechnet.

Wird eine Lösung mit konstanter Zusammensetzung von einer Temperatur oberhalb der Stabilitätsbereiche der festen Phasen abgekühlt, so trifft sie bei einer bestimmten Temperatur auf eine der Koexistenzlinien z. B. NAT. Von nun an könnte sich in

der Lösung der Kristall NAT bilden, wozu jedoch ein Gefrierkeim nötig ist. Da zu dessen Bildung eine Energiebarriere überwunden werden muß, kommt es zunächst zur unterkühlten Flüssigkeit. Dieser Vorgang wird in Abschnitt 2.3 näher erläutert. Hier sei angenommen, daß es zum Gefrieren kommt, was z. B. durch Zugabe geeigneter Gefrierkeime erreicht werden kann. Hatte beispielsweise die Ausgangslösung einen HNO_3 -Anteil kleiner als 54 Gew%, der Zusammensetzung von NAT, so wird durch die Bildung des Kristalls, die umgebende Lösung verdünnt. Dabei stellt sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase so ein, wie sie in Abb. 2.2 durch die NAT-Koexistenzlinie für eine bestimmte Temperatur gegeben ist. Als Dreiphasensystem NAT + fl. HNO_3/H_2O -Lösung + Gas hat das System nur einen Freiheitsgrad, der durch die Vorgabe der Temperatur festgelegt ist. Bei weiterem Abkühlen folgt die Zusammensetzung der flüssigen Phase der NAT-Linie, bis sie die Eis-Koexistenzlinie schneidet. An diesem eutektischen Punkt können NAT, EIS, fl. HNO_3/H_2O -Lösung und Gas koexistieren - das Vierphasensystem ist eindeutig bestimmt. Bei weiterer Abkühlung verschwindet die flüssige Phase zu Gunsten von Eis und NAT, so daß wieder ein Dreiphasensystem vorliegt, das einer Koexistenzlinie folgt. Diese ist in der auf die Zusammensetzung der flüssigen Phase bezogenen Darstellung nicht gezeigt.

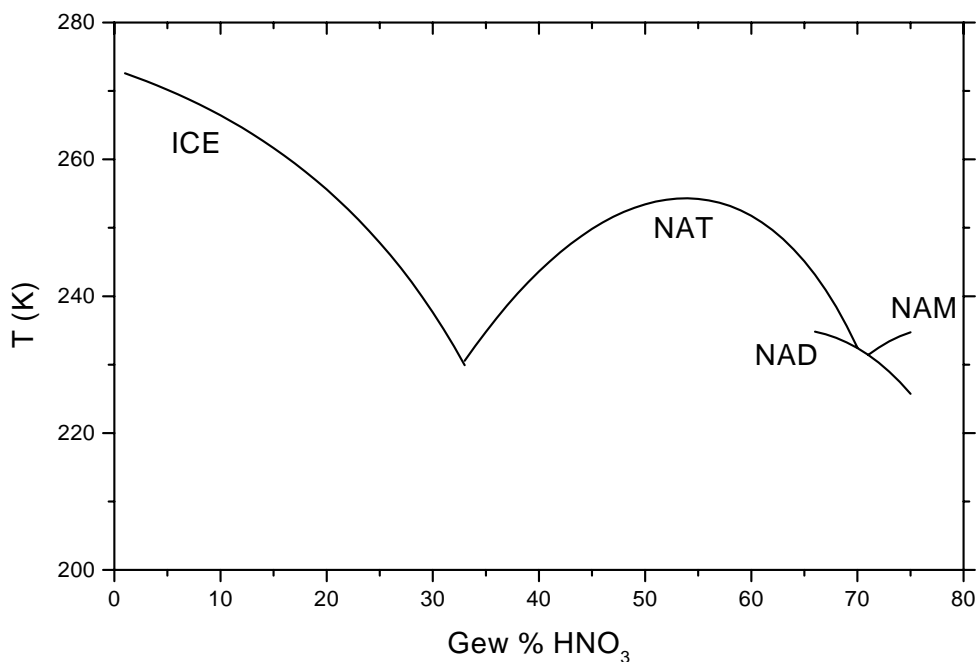


Abbildung 2.2: Phasendiagramm für makroskopische HNO_3/H_2O -Lösungen. Die Phasengrenzen wurden von Koop [Koo] mit dem Programm von Carslaw et al. [Car95b] berechnet.

Bei Partikeln können neben internen Mischungen, bei denen das einzelne Teilchen mehrere Phasen enthält, auch externe Mischungen vorliegen. Hierbei koexistieren

verschiedene Teilchen, die jeweils nur aus einer einzigen Phase bestehen. Bei Experimenten mit Aerosolkammern kann eine externe Mischung auch darin bestehen, daß flüssige Teilchen mit einer festen Phase an den Kammerwänden koexistieren. Wird eine gefrorene makroskopische Probe erwärmt, so schmilzt sie bei Erreichen der Koexistenzlinie. Bei reinem NAT (54 Gew%) erfolgt dies bei ca. 255 K. Auf diese Weise wurden auch die Phasengrenzlinien experimentell ermittelt, da hierbei keine Unterkühlung der Lösung auftritt.

In der Stratosphäre kommt der Aspekt hinzu, daß die Gasphase vorgegeben ist. Dies schränkt gegenüber dem allgemeinen Schema die möglichen Zusammensetzungen flüssiger Teilchen und die Stabilitätsbereiche fester Phasen ein, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

2.2 Zusammensetzung flüssiger Teilchen

Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, können makroskopische Lösungen unterkühlen, bevor sie gefrieren. Bei PSC-Teilchen mit Durchmessern im Bereich von 1 μm tritt dies in noch stärkerem Maße auf, da in dem kleinen Volumen die Bildung von Gefrierkeimen unwahrscheinlicher ist, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Somit können flüssige Teilchen bei bedeutend niedrigeren Temperaturen existieren, als man angesichts der Koexistenzlinien erwarten würde. Modellrechnungen von Carslaw et al. [Car94], Tabazadeh et al. [Tab94a] und Drdla et al. [Drd94] unter der Annahme unterkühlter ternärer Teilchen zeigten gute Übereinstimmung mit in situ Messungen. So konnte die von Dye et al. [Dye92] beobachtete Zunahme des Aerosolvolumens mit abnehmender Temperatur durch die Aufnahme von H_2O und HNO_3 in flüssiges $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Hintergrundaerosol erklärt werden, während die Annahme fester Phasen die Daten nicht gut wiedergab. Diese ternären Tröpfchen bezeichnet man als PSC Typ Ib. In der Studie von Carslaw et al. [Car94] bleiben sie bis zum Eispunkt flüssig, der bei typischen stratosphärischen Wasserpartialdrücken bei 188 K liegt.

Ziel der Modellrechnungen ist es, die Zusammensetzung der stratosphärischen Teilchen in Abhängigkeit von der Temperatur, der umgebenden Gasphase und der Menge an Hintergrundaerosolen vorherzusagen. Neben der Aufnahme von H_2O und HNO_3 wird auch die Löslichkeit von chemisch wichtigen Gasen wie HCl , HOCl , und HBr berechnet. Eine gute Zusammenfassung der verschiedenen Modelle gibt der Übersichtsartikel von Carslaw et al. [Car97c]. Hier sollen nur die wichtigsten Prinzipien wiedergegeben werden.

Bei diesen wäßrigen Lösungen gilt für das Lösungsmittel Wasser:

$$p_{\text{W}} = p_{\text{W}}^0 \cdot a_{\text{W}} = p_{\text{W}}^0 \cdot \frac{RH}{100} \quad (2.3)$$

Dabei ist p_{W} der Gleichgewichtswasserpartialdruck über der Lösung, p_{W}^0 ist der Dampfdruck über reinem Wasser, a_{W} ist die Wasseraktivität und RH ist die relative Feuchte in % bezogen auf Flüssigwasser. Die Wasseraktivität ist eine Funktion der Teilchenzusammensetzung und der Temperatur und p_{W}^0 hängt nur von der Tem-

peratur ab.

Die Löslichkeit von Gasen wird durch das Gesetz von Henry beschrieben:

$$p_N \cdot k_H = a_N = m_N \cdot \gamma_N \quad (2.4)$$

p_N ist der Gleichgewichtspartialdruck der entsprechenden Substanz N, k_H ihre Henry-Konstante, a_N ihre Aktivität, die sich durch die molale Konzentration m_N und den Aktivitätskoeffizienten γ_N ausdrücken läßt. In Teilen der Literatur ist auch eine inverse Darstellung der Henry-Konstante gebräuchlich. Umgeformt ergibt sich:

$$m_N = \frac{k_H}{\gamma_N} \cdot p_N = H^* \cdot p_N \quad (2.5)$$

Dabei ist die effektive Henrykonstante

$$H^* = \frac{k_H}{\gamma_N} \quad (2.6)$$

ein Maß für die Löslichkeit der Substanz. Bei einem vorgegebenen Partialdruck p_N ist die molale Konzentration m_N der Substanz in der Lösung um so größer, je größer H^* ist. Die Löslichkeit ist um so stärker, je größer die Henrykonstante k_H und je kleiner der Aktivitätskoeffizient γ_N ist. k_H ist eine Funktion der Temperatur und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. γ_N hat bei unendlicher Verdünnung den Wert 1 und steigt mit zunehmender Konzentration der Lösung teilweise sehr stark an, so daß γ_N vor allem von der Zusammensetzung abhängt.

Bisher wurde die Dissoziation der gelösten Substanzen vernachlässigt. Sie muß aber berücksichtigt werden, da sie einen großen Einfluß auf die Löslichkeit der Substanzen hat. Starke Säuren (HCl, HBr, HNO₃) dissoziieren stärker als schwache Säuren (HOCl). In den Modellen wird formal vereinfacht, indem für starke Säuren in der Lösung nur die dissoziierten Substanzen betrachtet werden, und die Auswirkung undissoziierter Moleküle in den Aktivitätskoeffizienten enthalten ist. Für eine genauere Darstellung sei wieder auf Carslaw et al. [Car97c] verwiesen. Für eine Substanz HX, die nach dem Schema



dissoziiert, ergibt sich ein zu (2.5) formal analoger Ausdruck für die Löslichkeit:

$$m_{H^+} \cdot m_{X^-} = \frac{k'_H}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{X^-}} \cdot p_{HX} = H^* \cdot p_{HX} \quad (2.8)$$

Dabei enthält der Henry-Koeffizient

$$k'_H = k_H * K_a \quad (2.9)$$

die Dissoziationskonstante K_a der Zersetzungsreaktion.

Aufgabe der Modelle ist es, den Dampfdruck über reinem Wasser p_W^0 und die Henry-Koeffizienten k_H bzw. k'_H als Funktion der Temperatur zu berechnen. Weiterhin werden die Wasseraktivität a_W und die Aktivitätskoeffizienten γ_N bzw. $\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{X^-}$

bestimmt, die neben der Temperatur auch stark von der Zusammensetzung des Teilchens abhängen. H_2SO_4 besitzt eine Sonderrolle, da es auf Grund seines niedrigen Dampfdruckes (siehe z. B. Marti et al. [Mar97]) bei den tiefen Temperaturen der polaren Stratosphäre nur in der kondensierten Phase vorkommt, so daß es als komplett gelöst behandelt werden kann.

Bei Carslaw et al. [Car97c] werden verschiedene Modelle miteinander verglichen. Hierbei gehen die Autoren vor allem auf die Parametrisierungen von Tabazadeh et al. [Tab94b] einerseits und Carslaw et al. [Car95b] bzw. Luo et al. [Luo95] andererseits ein. Auf diese Modelle wird auch im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen. Der Hauptunterschied der beiden Verfahren liegt in der Behandlung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen durch die Ionen, die in stärker konzentrierten Teilchen, wie sie in der Stratosphäre vorliegen, wichtig sind. Tabazadeh et al. [Tab94b] verwenden Mischungsregeln, bei denen die Aktivitätskoeffizienten komplexerer Systeme aus den Werten für binäre Systeme unter Verwendung der Gesamtionenstärke abgeleitet werden. Dies hat den Nachteil, daß z. B. Wechselwirkungen zwischen H_2SO_4 und HNO_3 nicht explizit berücksichtigt werden, weshalb einzelne Parameter durch Fitten an Gleichgewichtspartialdruckmessungen von Zhang et al. [Zha93b] über ternären Lösungen angepaßt werden müssen, wie Carslaw et al. [Car97c] kritisch anmerken. Diese nachträgliche Anpassung wirkt sich negativ auf die ursprüngliche Parametrisierung des binären Systems aus. Tabazadeh et al. [Tab97c] selbst stützen eine neue Beschreibung des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ auf das Modell von Clegg und Brimblecombe [Cle95]. Dies ist die Parametrisierung, die auch dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] und Luo et al. [Luo95] zu Grunde liegt. Hier werden alle gelösten Substanzen explizit eingeschlossen, so daß auch alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden, was allerdings einen sehr großen Datensatz zur Festlegung der Parameter nötig macht. Außerdem ist das Modell dadurch rechnerisch sehr aufwendig, weshalb Carslaw et al. [Car95a] noch eine vereinfachte analytische Version publizierten, die allerdings weniger genau ist. Das ursprüngliche Modell stützt sich auf die Beschreibungen von Ionenwechselwirkungen, wie sie unter anderem von Pitzer [Pit91] und Clegg et al. [Cle94] entwickelt bzw. weiterentwickelt wurden. Für eine genauere Beschreibung der Modelle sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

Die Phasengrenzlinien aus Abschnitt 2.1 wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet. Wie bei Koop et al. [Koo97b] erläutert, ist eine feste Phase stabil, wenn ihr Aktivitätsprodukt oder das Produkt der Gleichgewichtspartialdrücke kleiner ist als bei der Flüssigkeit. Das Modell berechnet iterativ für eine bestimmte Zusammensetzung die Temperatur, bei der das Aktivitätsprodukt der Flüssigkeit gleich dem Aktivitätsprodukt der betrachteten festen Phase ist, das als Funktion der Temperatur ebenfalls durch das Modell bestimmt ist. Daraus ergeben sich die Koexistenzlinien der Phasen.

In Abbildung 2.3 aus Carslaw et al. [Car94] sind die Ergebnisse von Modellrechnungen für typische Bedingungen in der polaren Stratosphäre gezeigt. Bei 200 K bestehen die Aerosole fast nur aus H_2SO_4 und H_2O . Mit abnehmender Temperatur wird zunächst vor allem Wasser aufgenommen, bevor bei ca. 193 K eine verstärkte Aufnahme von Salpetersäure einsetzt. Dadurch wird noch zusätzlich H_2O aufge-

nommen, da der H_2O -Gleichgewichtspartialdruck durch die Aufnahme von HNO_3 sinkt. Somit geht der H_2SO_4 -Anteil stark zurück, und die Teilchen bestehen fast nur noch aus H_2O und HNO_3 . Für Temperaturen unter 190 K nimmt der HNO_3 -Anteil im Vergleich zum H_2O wieder ab, da die Salpetersäure in der Gasphase aufgebraucht ist, während Wasser ausreichend vorhanden ist. Die HNO_3 -Aufnahme und die Verdünnung des Aerosols durch die Wasseraufnahme führen zu einer starken Erhöhung der Löslichkeit von HCl , dessen Gewichtsanteil ebenfalls angegeben ist. Ähnliche Ergebnisse liefert das Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b, Tab94a].

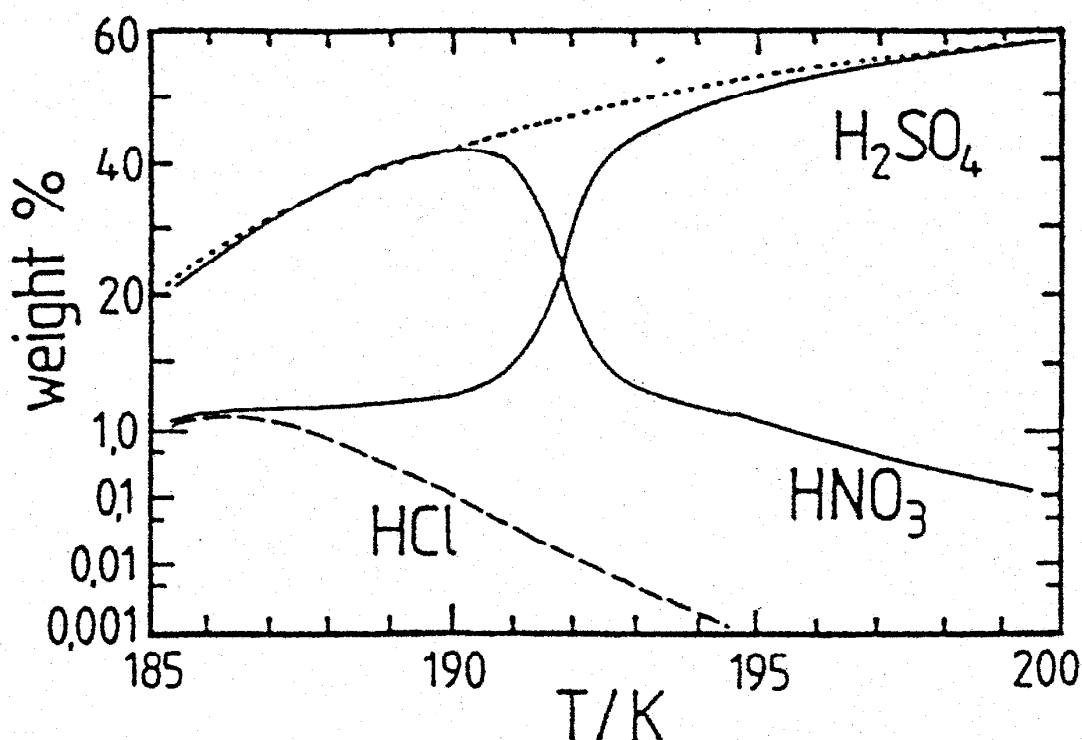


Abbildung 2.3: Zusammensetzung flüssiger Aerosole unter polaren stratosphärischen Bedingungen berechnet von Carslaw et al. [Car94]. Annahme von 5 ppmv H_2O , 10 ppbv HNO_3 , 0,53 ppbv H_2SO_4 und 1 ppbv HCl bei 55 mbar. Die gepunktete Linie zeigt die Ergebnisse für das binäre System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ohne Aufnahme von HNO_3 und HCl .

Die starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Aerosolzusammensetzung für HCl , HBr , HNO_3 und HOCl zeigt Abbildung 2.4 aus Carslaw et al. [Car97c]. Hierbei handelt es sich um die Löslichkeiten in binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen. Deren Wasseranteil nimmt mit abnehmender Temperatur zu, was man durch Vergleich der oberen und unteren x-Achse sieht. Die Löslichkeit wird durch den effektiven Henry-Koeffizienten ${}^M H^*$ wiedergegeben, der sich von der bisher verwendeten Größe H^*

nur dadurch unterscheidet, daß er auf molare und nicht auf molale Größen bezogen ist.

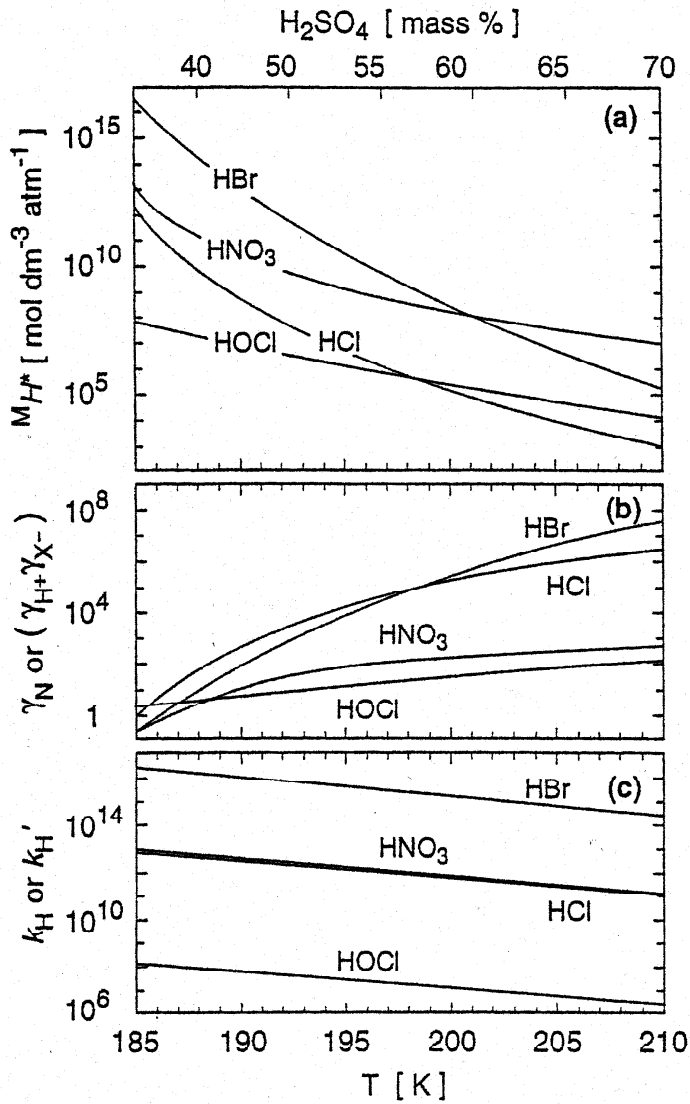


Abbildung 2.4: Löslichkeiten stratosphärischer Gase in flüssigen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen entnommen aus Carslaw et al. [Car97c]. Die effektiven molaren Henry-Koeffizienten M_H^* , Aktivitätskoeffizienten γ_N bzw. $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-}$ und Henry-Koeffizienten k_H bzw. k'_H sind gegenüber der Temperatur und der Aerosolzusammensetzung aufgetragen. Die Zusammensetzung wurde für 5 ppmv H_2O bei 50 mbar berechnet. Die gelösten Substanzen wurden als Spurenstoffe betrachtet und die Löslichkeiten mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet, bis auf HOCl, das von Huthweller et al. [Hut95] bestimmt wurde.

Wie bereits erläutert, setzt dieser sich aus dem Henry-Koeffizienten k_{H} bzw k'_{H} und dem Aktivitätskoeffizienten γ_{N} bzw $\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-}$ zusammen, die ebenfalls angegeben sind. Man sieht, daß die Zunahme der Löslichkeit mit abnehmender Temperatur einerseits durch die Zunahme des Henry-Koeffizienten gegeben ist. Viel stärker wirkt sich aber die Abnahme des Aktivitätskoeffizienten aus, der vor allem für HCl und HBr in konzentrierter Schwefelsäure sehr groß ist und für die verdünnte Lösung gegen 1 geht. Diese Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung ist vor allem für die starke Zunahme der Löslichkeit mit abnehmender Temperatur verantwortlich.

Die Aufnahme von HCl in die Teilchen ist für die heterogenen Prozesse zur Chloraktivierung von großer Bedeutung. Die Abhängigkeit dieses Prozesses von der Aerosolzusammensetzung macht deutlich, wie wichtig deren genaue Kenntnis ist. Auch die Reaktionen von ClONO₂ und N₂O₅ mit H₂O, die in Kapitel 1 erwähnt wurden, sind natürlich vom Wasseranteil und damit von der Zusammensetzung abhängig, wie bei Ravishankara und Hanson [Rav96] gezeigt wurde. Daher stellt sich die Frage, wie gut die Modellparameter durch experimentelle Größen festgelegt sind. Verschiedenartige Messungen tragen zu den Modellen bei, wie z. B. die Bestimmung von elektromotorischen Kräften von Lösungen, die Messung von Gefrierpunktserniedrigungen, Enthalpien und Wärmekapazitäten, und auch kinetische Aufnahmeexperimente. Besonders wichtig ist die Messung von Gleichgewichtspartialdrücken p_{N} über bekannten Lösungen. Diese liefern bei bekannter Temperatur und bekannten Molalitäten m_{N} die zugehörigen p_{N} , woraus man direkt die Größen $k_{\text{H}}/\gamma_{\text{N}}$ bestimmen und mit dem Modell vergleichen kann. Derartige Messungen wurden beispielsweise für das System H₂SO₄/H₂O von Zhang et al. [Zha93a] und Massucci et al. [Mas96], für das System HNO₃/H₂O von Hanson und Mauersberger [Han88b] und für die ternären Systeme H₂SO₄/HNO₃/H₂O und H₂SO₄/HCl/H₂O von Zhang et al. [Zha93b] durchgeführt. Dabei kam neben der direkten Druckbestimmung mit Kapazitätsmanometern Massenspektrometrie zum Einsatz. Diese erlaubt die differenzierte Bestimmung niedriger Gleichgewichtspartialdrücke. Carslaw et al. [Car97c] haben die Messungen zusammengestellt und kommen zu dem Schluß, daß gerade für Zusammensetzungen, die man für die polare Stratosphäre erwartet, die Anzahl der Messungen gering ist. Außerdem lagen die experimentellen Temperaturen deutlich über den stratosphärischen.

Da bei den Experimenten ausgedehnte Lösungsproben verwendet wurden, ist auf Grund des größeren Volumens die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Nukleationskeimen höher als bei Partikeln. Hinzu kommt die Gefahr heterogener Nukleation durch das Probengefäß. Daher konnten die Lösungen nur in begrenztem Maße unterkühlt werden. Aerosolkammerexperimente bieten die Möglichkeit, diese Beschränkung zu umgehen, da mit frei schwebenden Partikeln im Submikrometerbereich gearbeitet wird. Hier wird die Vorgehensweise insofern invertiert, als Temperatur und Gasphase vorgegeben und gemessen werden, und die resultierende Teilchenzusammensetzung bestimmt wird. Middlebrook et al. [Mid93] untersuchten auf diese Weise die Wasseraufnahme bei konstantem p_{W} unter Variation der Temperatur, wobei sie allerdings keine Partikel sondern dünne Flüssigkeitsfilme verwendeten.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die bisherigen Betrachtungen vom Gleichgewicht zwischen Gasphase und kondensierter Phase ausgingen. In der Stratosphäre kommt es jedoch häufig durch Leewellen zu schnellen adiabatischen Temperaturänderungen (siehe z. B. Tsias et al. [Tsi97]). Durch kinetische Limitierungen beim Tröpfchenwachstum kommt es zu teilchengrößenabhängigen Abweichungen von der Gleichgewichtszusammensetzung, wie von Meilinger et al. [Mei95b] berechnet wurde. Der Austausch mit H_2O erfolgt viel schneller als mit HNO_3 , das in der Gasphase um drei Größenordnungen seltener ist. Auch für die Untersuchung derartiger Effekte bietet eine große Aerosolkammer ganz neue Möglichkeiten, wie noch diskutiert wird.

2.3 Phasenübergänge

In Kapitel 1 wurde erläutert, warum es wichtig ist, die Phase stratosphärischer Teilchen zu kennen. Zu dieser Frage wurden viele Labormessungen durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefaßt.

Das Gefrieren von Lösungen vollzieht sich in zwei Schritten, der Bildung des Gefrierkeims und dem Wachstum des Kristalls (siehe z. B. Pruppacher und Klett [Pru78]). Für beide Prozesse müssen Energiebarrieren überwunden werden. Koop et al. [Koo97a] zeigten, daß für stratosphärische Lösungen und Temperaturen das Kristallwachstum sehr schnell erfolgt, so daß die Bildung des Gefrierkeims den limitierenden Schritt darstellt. Hierbei unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Nukleation. Heterogene Nukleation kann einerseits durch die bewußte Zugabe geeigneter Nukleationskeime provoziert werden, andererseits kann sie aber auch als Artefakt in Labormessungen auftreten, wenn z. B. die Gefäßwand der Lösung oder der Substrathalter die heterogene Oberfläche darstellen. Bei homogener Nukleation ist die Zahl der Nukleationsereignisse N_{Nuk} in einer vorgegebenen Zeit Δt , die Nukleationsrate:

$$\frac{N_{\text{Nuk}}}{\Delta t} = J \cdot V \quad (2.10)$$

wobei J der Nukleationsratenkoeffizient und V das Volumen ist (siehe z. B. Koop et al. [Koo97a]). Wie in den vorhergehenden Abschnitten bereits erwähnt, steigt die Nukleationswahrscheinlichkeit mit zunehmendem Volumen.

Eine Klasse von Labormessungen, dargestellt im Abschnitt 2.3.1, verfolgt die Frage, welche festen Phasen unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen existieren können. Dabei wird vor allem die mögliche Koexistenz mit einer typisch stratosphärischen Gasphase, aber auch die Koexistenz verschiedener fester Phasen miteinander untersucht. Die andere Art von Experimenten in Abschnitt 2.3.2 betrachtet die Kinetik des Phasenübergangs mit dem Ziel, Gefrierwege und Gefrierdaten zu bestimmen. Manche Experimente schließen auch beide Fragestellungen ein.

2.3.1 Thermodynamische Bedingungen für die Existenz fester Phasen

In Abbildung 2.5 sind die Gleichgewichtspartialdrücke für die Phasengrenzlinien des $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Systems aus Abschnitt 2.1 aufgetragen. Sie begrenzen den Bereich für $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und p_{HNO_3} , in dem die jeweiligen festen Phasen existieren können, und wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet.

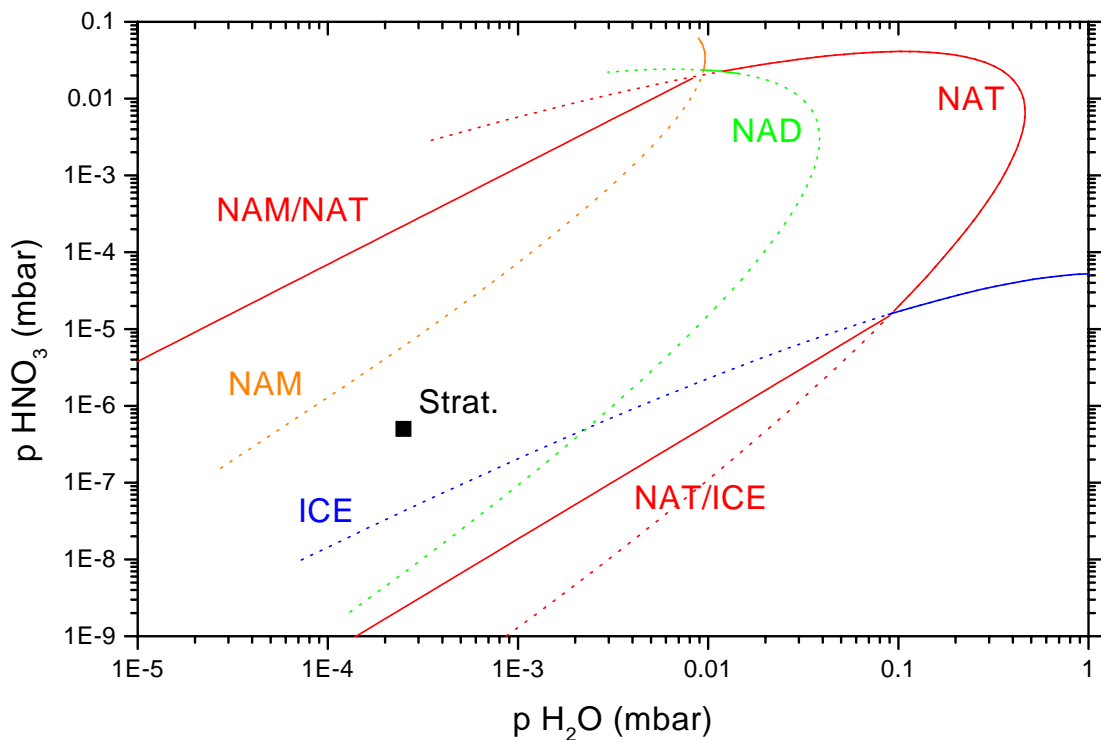


Abbildung 2.5: HNO_3 - und H_2O -Gleichgewichtspartialdrücke für koexistierende Phasen. Die Koexistenzlinien von flüssigen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen mit NAM, NAD, NAT und ICE wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet. Metastabile Bereiche sind gepunktet. 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.

Der NAT-Existenzbereich wurde von Hanson und Mauersberger [Han88b, Han88a] gemessen. Sie bestimmten die HNO_3 - und H_2O -Gleichgewichtspartialdrücke über flüssigen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen und über NAT, die in das Modell eingehen. Aus der Arbeit von Hanson und Mauersberger [Han88a] sind auch die Gleichgewichtspartialdrücke der Koexistenzlinien NAM/NAT und NAT/ICE entnommen, die zusätzlich eingezeichnet sind. Der NAD-Bereich wurde von Worsnop et al. [Wor93], Fox

et al. [Fox95] und Hanson und Ravishankara [Han93] untersucht. Worsnop et al. und Fox et al. verwendeten Absorptionsspektroskopie, während Hanson und Ravishankara die Gleichgewichtspartialdrücke mit Massenspektrometrie bestimmten. In Abbildung 2.5 werden im Gegensatz zu Abschnitt 2.1 die Phasengrenzlinien in den metastabilen Bereich fortgesetzt. Die gepunkteten Linien besagen, daß die flüssige Phase in diesem Bereich nur als metastabile Form existieren kann, indem eine unterkühlte Flüssigkeit vorliegt. Der markierte Bereich zeigt typische HNO_3 - und H_2O -Partialdrücke der ungestörten Stratosphäre (10 ppb HNO_3 , 5 ppm H_2O bei 50 mbar). Die Messungen von Hanson und Mauersberger [Han88b, Han88a] zeigten, daß für eine typisch stratosphärische Gasphase NAT das stabilste Hydrat ist, da es in diesem Bereich die niedrigsten Gleichgewichtspartialdrücke besitzt. Sie folgerten, daß es sich ab Temperaturen ca. 7 K über dem Eispunkt bilden kann, da bei dieser Temperatur Sättigung bzgl. NAT vorliegt. Die Druckwerte für NAD liegen bei entsprechenden Temperaturen höher, so daß es weniger stabil ist (siehe z. B. Worsnop et al. [Wor93]). Falls die Energiebarriere zu seiner Bildung jedoch niedriger wäre als bei NAT, könnte es sich als metastabile Form bilden, da es ebenfalls die stratosphärischen Druckwerte einschließt. Es könnte sich danach in die stabilere Form NAT umwandeln. Dies wird bei den kinetischen Messungen noch diskutiert.

Entsprechende Messungen des H_2O -Gleichgewichtspartialdruckes für das System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ wurden von Zhang et al. [Zha93a, Zha95] mittels Massenspektrometrie durchgeführt. Dabei erwies sich SAT als das stabilste Hydrat unter Bedingungen der polaren Stratosphäre, während für mittlere Breiten auch SAM wichtig ist.

Neben den Dampfdruckmessungen wurde eine Vielzahl weiterer Techniken eingesetzt. Bei FTIR-Messungen an dünnen Filmen beobachteten Tolbert et al. [Tol90, Tol92] die Bildung von NAT und Eis. Dabei gab es auch Hinweise auf NAD Bildung, die auch von Ritzhaupt und Devlin [Rit91] berichtet wurde. Mit der selben Technik untersuchten Middlebrook et al. [Mid93] Gefrieren und Schmelzen von SAT unter stratosphärischen Wasserpartialdrücken. Marti und Mauersberger [Mar94, Mar93a] verdampften $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Filme, die zuvor unter kontrollierten Gasphasenbedingungen gebildet wurden. Dabei fanden sie einerseits Hinweise für ein weiteres Hydrat, das Pentahydrat, und andererseits beobachteten sie, daß große Übersättigungen bzgl. NAT auftraten. Dies deutet auf eine Energiebarriere bei der Bildung von NAT hin, wie sie auch von Hanson [Han92] beobachtet wurde. Imre et al. [Imr97] schließlich folgerten aus Messungen in einer Einteilchenfalle, daß das Oktahydrat der Schwefelsäure unter stratosphärischen Bedingungen stabil ist.

Für die Koexistenz verschiedener fester Phasen zeigten FTIR-Messungen von Iraci et al. [Ira95], daß sich NAT bei ausreichender Übersättigung zwar auf flüssigen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Filmen bildet, nicht aber auf SAT-Substraten. Massenspektrometrische Daten von Zhang et al. [Zha96] sprechen dafür, daß dies bei sehr großen Übersättigungen doch möglich ist, wobei bei wiederholtem Aufwachsen die Barriere sinkt. Iraci et al. [Ira98] zeigten, daß der Stabilitätsbereich von SAT durch HNO_3 Aufnahme reduziert wird, was zu einem teilweisen Schmelzen des Kristalls mit anschließender NAT-Bildung führen kann. Diese Möglichkeit wurde zuvor in einer theoretischen Arbeit von Koop und Carslaw [Koo96] diskutiert. Allerdings stellten Messungen von

Martin et al. [Mar98] in Zweifel, daß dieser Effekt unter stratosphärischen Bedingungen von großer Bedeutung ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß NAT und SAT die stabilsten Hydrate unter Bedingungen der polaren Stratosphäre darstellen. Energiebarrieren bei der Bildung von NAT könnten die zwischenzeitliche Existenz des metastabilen NAD möglich machen. Zur Koexistenz von SAT und NAT und zur Bildung von NAT durch HNO_3 -Aufnahme in SAT-Teilchen und deren Schmelzen gibt es widersprüchliche Labormessungen.

2.3.2 Kinetik der Phasenübergänge

Die thermodynamische Stabilität einer Phase bedeutet noch nicht, daß es auch zum Phasenübergang kommen muß. Die gemessenen Übersättigungen bzgl. NAT weisen bereits darauf hin, daß Energiebarrieren überwunden werden müssen. Im Folgenden werden Laborexperimente zusammengestellt, in denen Nukleationsraten bestimmt worden sind, um abzuschätzen, inwieweit Phasenübergänge in realistischen Zeiten möglich sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß neben dem Nukleationsratenkoeffizienten auch das Volumen der Lösung in die Nukleationsrate eingeht. Daher enthalten Ergebnisse, die nicht an Partikeln im $\text{sub}\mu\text{m}$ -Bereich gewonnen wurden, eine Umrechnung auf stratosphärische Aerosole. Außerdem stellen Messungen, die nicht an Teilchen gemacht wurden, Obergrenzen dar, da heterogene Nukleationsprozesse nicht ausgeschlossen werden können.

Koop et al. [Koo95, Koo97a] führten kalorimetrische Messungen an ternären Lösungen typischer stratosphärischer Zusammensetzung durch. Die gemessenen Nukleationsraten schließen homogene Nukleation oberhalb des Eispunktes für die Stratosphäre aus und auch heterogene Nukleation gelang nur bei der Verwendung von Eiskeimen. Als wichtig erwies sich hier der H_2SO_4 -Anteil, obwohl er bei niedrigen Temperaturen gering ist. Während Beyer et al. [Bey94] zu dem Ergebnis kamen, daß durch die HNO_3 -Aufnahme ein Gefrieren möglich ist, bestätigten Messungen von Chang et al. [Cha99] die Ergebnisse von Koop et al.. Wie bereits zu Beginn erwähnt, haben Koop et al. [Koo97a] auch gezeigt, daß bei Vorhandensein eines Keims die Kristallisation sehr schnell erfolgt. Dadurch konnte die Existenz amorpher Phasen, wie sie von Tabazadeh et al. [Tab95] gefordert wurde, widerlegt werden. Messungen an $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen mit optischen Methoden bekräftigten, daß unter stratosphärischen Verhältnissen Nukleation nur unterhalb des Eispunktes erfolgt. Auch dann sind noch starke Unterkühlungen gegenüber Eis nötig, wie Bertram et al. [Ber96] mit Flowreaktormessungen zeigten. Weitere Flowreaktormessungen wurden von Clapp et al. [Cla97] durchgeführt, während Carleton et al. [Car97a] mit einer Einzelteilchenfalle und Anthony et al. [Ant95] an einer Aerosolkammer experimentierten. Alle Experimente konnten oberhalb des Eispunktes kein Gefrieren detektieren.

Anthony et al. [Ant97] untersuchten mit der gleichen FTIR-Technik an einer Aerosolkammer ternäre Teilchen und konnten auch hier innerhalb der Beobachtungszeit von bis zu 3 Stunden kein Gefrieren detektieren.

Verschiedene Gruppen studierten mit optischen Techniken auch das binäre System

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ unter der Fragestellung, ob sich in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ Lösungen mit Zusammensetzungen im Bereich zwischen 1:2 und 1:3 NAD oder NAT bildet. Tsias et al. [Tsi97] berechneten mit Hilfe eines Nichtgleichgewichtsmodells, daß es in Leezellen zu sehr HNO_3 -reichen Teilchen kommen kann. Abgesehen von Tisdale et al. [Tis97], der mit FTIR-Spektroskopie das Gefrieren von Filmen untersuchte und höhere Nukleationsraten maß, fanden alle anderen Experimente, daß nur eine direkte NAD-Bildung evtl. möglich ist. Dabei variieren die gemessenen Nukleationsraten etwas, und das Gefrieren erscheint eher unwahrscheinlich. Die direkte NAT-Bildung schließen die Ergebnisse unter stratosphärischen Zeitskalen aus. Dabei wurde vorwiegend mit FTIR-Spektroskopie an Aerosolteilchen gemessen. Bertram und Sloan [Ber98b, Ber98a] verwendeten einen Flowreaktor, während die Messungen von Dissekamp et al. [Dis96] und Prenni et al. [Pre98] an einer Aerosolkammer erfolgten. Salcedo et al. [Sal00] untersuchten Gefrierereignisse mit Tröpfchenfeldern auf hydrophober Beschichtung.

Damit deutet die Mehrzahl der Messungen darauf hin, daß Phasenübergänge polarer stratosphärischer Aerosolpartikel über die Eisbildung erfolgen müssen. Tabazadeh et al. [Tab97a] entwickelten basierend auf den Daten von Bertram et al. [Ber96] für das $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System eine Parametrisierung für die Eis-Nukleation in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen bei der Cirren-Bildung. Diese übertrugen sie auch auf die Eis-Nukleation in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen in der polaren Stratosphäre [Tab97b]. Für beide Systeme errechneten sie notwendige Unterkühlungen bzgl. Eis von 2-3 K. Messungen von Koop et al. [Koo98] zur Eis-Nukleation in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolen lieferten größere Unterkühlungen als bei Bertram et al. [Ber96]. Das führte die Autoren zu einer eigenen Parametrisierung der Eisnukleation. Neuerdings schlug Koop et al. [Koo00] vor, die homogene Eisnukleation in unterschiedlichsten Lösungen allein als Funktion der Wasseraktivität zu parametrisieren. Damit läßt sich die für eine bestimmte Nukleationsrate nötige Eisübersättigung als Funktion der Temperatur darstellen. Dieser Zusammenhang ist experimentell noch wenig überprüft.

2.4 Polare Stratosphärische Wolkenteilchen

Die verschiedenen Laborexperimente zusammen mit Feldmessungen und Modellrechnungen lassen sich zu einem Bild der polaren stratosphärischen Teilchen zusammenfassen, wie es dem augenblicklichen Wissen entspricht. Aus diesem Überblick wird auch deutlich, welche Fragen noch offen sind. Bei Carslaw et al. [Car99] findet sich hierfür ein Diagramm, das in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Es geht auf ein ausführlicheres Schema bei Koop et al. [Koo97b] zurück. Es sind die verschiedenen Formen stratosphärischer Teilchen als Symbole (rund: flüssig, eckig: fest) und die Umwandlungsprozesse als Pfeile dargestellt. Die gestrichelten Linien geben Gasaufnahme bzw. -abgabe flüssiger Teilchen wieder, wie sie im Abschnitt 2.2 dargestellt wurde. Die im vorangehenden Abschnitt vorgestellten Gefrierexperimente zeigen, daß die flüssigen Teilchen stark unterkühlen können. Dies sieht man an der schematischen Temperaturachse, die die Sättigungspunkte bzgl. SAT, NAT und Eis enthält.

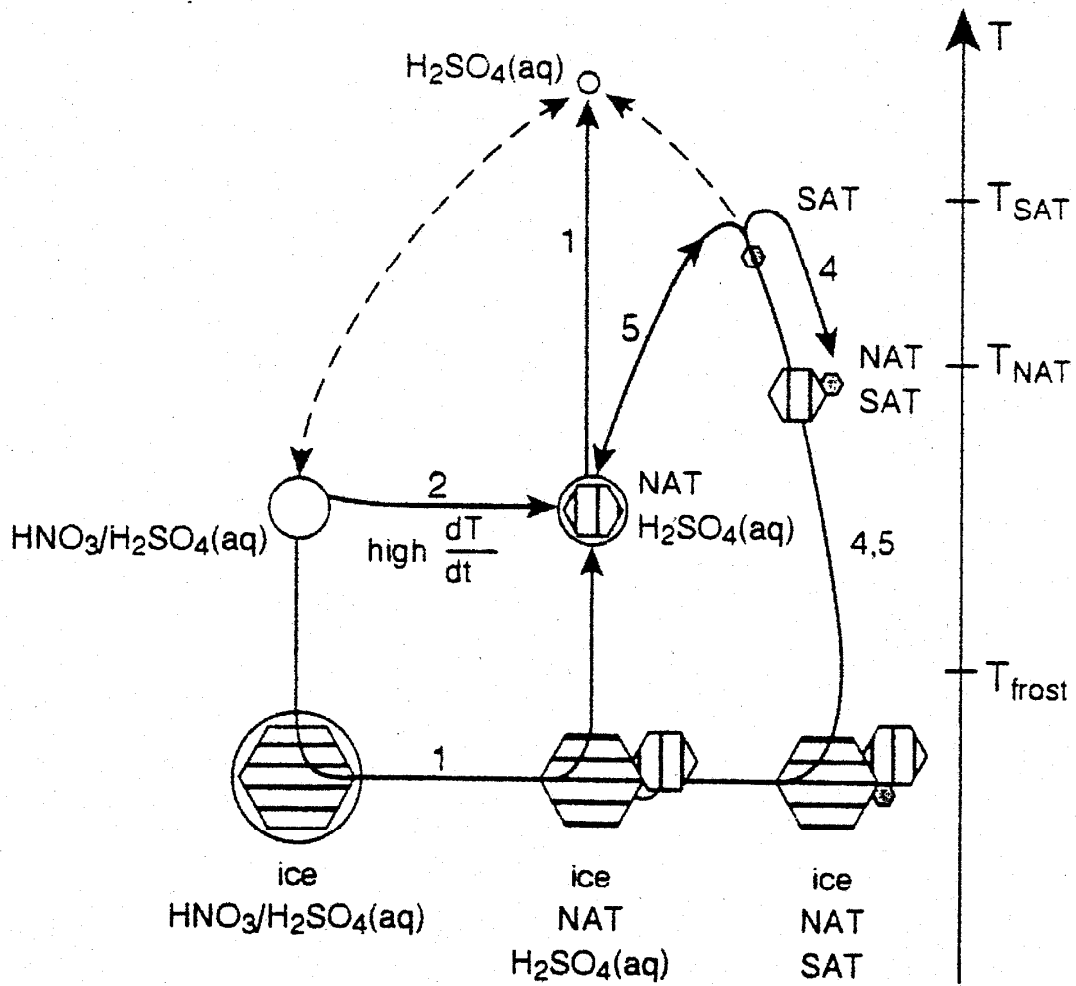


Abbildung 2.6: Schema polarer stratosphärischer Teilchen und ihrer Umwandlungen entnommen aus Carslaw et al. [Car99] (siehe auch Koop et al. [Koo97b]). Runde Symbole stehen für flüssige Teilchen, eckige Symbole für feste. Die Nummern bezeichnen Szenarien, die zu NAT-Bildung führen können (siehe Text). Die Temperaturskala ist nur schematisch.

Die durchgezogenen Linien zeigen verschiedene Wege zur Bildung von NAT-Teilchen. Als stabilste Form der HNO_3 -haltigen Hydrate stellen sie am wahrscheinlichsten die nichtsphärischen PSC Typ Ia dar. Carslaw et al. [Car99] unterscheiden hierbei verschiedene Szenarien, die den Nummern an den Pfeilen entsprechen.

Im Fall 1 nukleiert Eis einige Kelvin unter dem Frostpunkt homogen im Lösungströpfchen. Das Eis führt zur anschließenden Bildung von NAT und evtl. auch von SAT. Bei Erwärmen über den Frostpunkt schmilzt das Eis, und NAT bleibt zurück. Die Mechanismen für die Entstehung der Hydrate nach anfänglicher Eisbildung stellen hierbei noch eine Unsicherheit dar, wie von Koop et al. [Koo97b] diskutiert wird.

Für die NAT-Bildung nach ursprünglicher Eisbildung sprechen Analysen von Carslaw et al. [Car98], der Lidar-Daten von PSC-Teilchen in Leewellen untersuchte. Er folgert, daß sich 4 K unter dem Frostpunkt Eis bildet, das im weiteren Verlauf zur NAT-Bildung führt. Dabei ist es auch von großer Bedeutung einzugrenzen, welche Unterkühlung nötig ist, damit Eis homogen nukleiert. Nur mit diesem Parameter können Stratosphärenmodelle die Häufigkeit der Bildung fester Phasen richtig vorhersagen. Im vorhergehenden Abschnitt wurden abweichende Parametrisierungen von Tabazadeh et al. [Tab97b] und Koop et al. [Koo00] vorgestellt.

Der zweite Fall beschreibt die Möglichkeit des Gefrierens durch Abweichen der Teilchenzusammensetzung vom Gleichgewicht. Dieses kann durch schnelle adiabatische Temperaturänderungen in Leewellen verursacht werden (siehe Meilinger et al. [Mei95b], Tsias et al. [Tsi97]). Bisher gibt es noch keine experimentelle Möglichkeit, die modellierten Nichtgleichgewichtszusammensetzungen zu verifizieren. Bei der Darstellung kinetischer Untersuchungen zum Gefrierprozeß wurde auch auf die Experimente eingegangen, die die Bildung von NAD und NAT aus HNO_3 -reichen Lösungen untersuchten und dabei lediglich für NAD eine geringe Gefrierchance unter stratosphärischen Bedingungen sahen.

Das Szenario 4 beruht auf den Ergebnissen von Zhang et al. [Zha96], die beobachteten, daß sich NAT auf SAT bilden kann, wenn die SAT-Oberfläche durch eine frühere NAT-Beschichtung voraktiviert ist. Dies setzt aber voraus, daß SAT-Teilchen existieren, was im vorliegenden Schema, nur durch vorherige NAT-Bildung möglich ist. Die selbe Einschränkung gilt für den Fall 5, bei dem SAT-Teilchen durch die Aufnahme von HNO_3 teilweise schmelzen und der verbleibende Kern zur NAT-Bildung führt, wie von Koop und Carslaw [Koo96] gefordert wurde. Wie bereits erwähnt, gibt es hierzu jedoch sich widersprechende Laborergebnisse von Iraci et al. [Ira98] und Martin et al. [Mar98].

Auch wenn die Szenarien 4 und 5 der vorherigen NAT-Bildung bedürfen, sind sie dennoch von großer Bedeutung für die Häufigkeit von NAT-Ereignissen. Nach einem anfänglichen Gefrierereignis können sie das wiederholte Auftreten von NAT-Teilchen deutlich erleichtern, da Luftmassen im polaren Vortex lange unter T_{SAT} bleiben können, während T_{NAT} vor allem in der Arktis oft überschritten wird.

Das nicht eingezeichnete Szenario 3 beruht auf einem Vorschlag von Tabazadeh et al. [Tab95] und Tabazadeh und Toon [Tab96]. Sie betonten die Temperaturgeschichte eines Teilchens als Kriterium für das Gefrieren und forderten als weiteren PSC Typ Ic die Existenz amorpher Teilchen, die vor allem aus HNO_3 und H_2O bestehen. Gefrierexperimente von Koop et al. [Koo97a] widerlegten die Existenz amorpher Teilchen unter stratosphärischen Bedingungen, wie zuvor beschrieben. Auf die Bedeutung von Temperaturhistorien als Kriterium für feste Teilchen wurde aber unabhängig von der Existenz amorpher Teilchen von verschiedenen Autoren hingewiesen. Beispiele finden sich bei Larsen et al. [Lar96], der als Kriterium für das Auftreten fester Teilchen die Unterkühlung bezüglich NAT statistisch auswertete. Steele et al. [Ste99] verglichen optische Satellitenmessungen mit Trajektorienrechnungen, indem sie Überschneidungsbereiche der Trajektorie mit dem Sichtfeld des Satelliten betrachteten.

2.5 Wissenschaftliche Ziele und experimentelle Ansprüche

In den vorhergehenden Abschnitten wurde das Wissen aber auch das Nichtwissen über das Verhalten stratosphärischer Aerosole zusammengefaßt. Letzteres gibt Aufschluß über die notwendigen Experimente, um das aktuelle Bild von PSCs weiter zu präzisieren.

In Abschnitt 2.2 wurde deutlich, daß für eine weitere Validierung der Gleichgewichtsmodelle für die Zusammensetzung der flüssigen Teilchen Messungen bei tiefen Temperaturen nötig sind. Hier bietet sich an, Aerosole statt makroskopischer Lösungen oder Filme zu verwenden, da sie tiefer unterkühlt werden können. Neben einer genauen Messung der Aerosolzusammensetzung und der Temperatur benötigt man hierfür auch eine gute Kenntnis der Gasphase in der Aerosolkammer. Dabei muß berücksichtigt werden, daß auf Grund der Kammerwand die Gasphase nicht beliebig gewählt werden kann.

Für die Messung von Nichtgleichgewichtszusammensetzungen, die bisher im Labor experimentell noch nicht untersucht wurden, muß die Gastemperatur in der Kammer sehr schnell variiert werden können, da Temperaturänderungen in Leewellen im Bereich von 100 K/h liegen können (siehe Tsias et al. [Tsi97]). Außerdem benötigt man schnelle Sensoren und eine Kontrolle der Gasphase während des Abkühl- bzw. Aufwärmvorgangs. Da die Zusammensetzungsänderungen größenabhängig sind (siehe Meilinger et al. [Mei95b]), muß man die Größenverteilung der verwendeten Aerosole kennen.

Aus der vorliegenden Literatur erscheint der wahrscheinlichste Weg für die Ausbildung einer festen Phase die homogene Nukleation von Eis in Lösungen zu sein. Kontrollierte Eisübersättigungen müssen hierfür erzeugt werden. Von großem Interesse ist auch die Frage, inwiefern das Eis die Bildung von Hydraten wie NAT nach sich zieht. Die Zusammensetzung der Partikel sollte daher noch lange über das Eisnukleationsereignis hinaus beobachtet werden können. Hierfür ist eine lange Lebensdauer der Aerosole und eine sehr sensitive Technik für die Bestimmung der Teilchenzusammensetzung nötig.

Die Bildung von NAT auf präaktivierten SAT-Teilchen und ein mögliches Schmelzen von SAT-Teilchen durch HNO_3 -Aufnahme mit anschließender NAT-Bildung sind experimentell noch umstritten. Auch um Phänomene dieser Art weiter zu untersuchen, benötigt man eine lange Beobachtungszeit.

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen läßt sich der theoretische Ansatz von Boxmodellen, bei denen ein Luftpaket mit Gas und Aerosol ein bestimmtes stratosphärisches Geschehen durchläuft, auf die AIDA übertragen, so daß einzelne Fragestellungen gezielt simuliert werden können. Die Fokussierung auf bestimmte Fragestellungen ist hierbei unumgänglich, da eine Simulation der polaren Stratosphäre mit all ihren Parametern an Randbedingungen wie den Kammerwänden scheitern würde.

Die Anforderungen, die sich an die apparative Ausstattung stellen, um neue experimentelle Möglichkeiten zu erhalten, lassen sich in vier Punkten zusammenfassen.

Eine lange Lebensdauer der Aerosole in der Kammer und eine hohe Sensitivität der Kompositionsanalyse sind für eine lange Beobachtungszeit einmal injizierter Teilchen nötig. Durch eine umfangreiche Instrumentierung kann ein thermodynamisches System gleichzeitig in einer Vielzahl von Parametern untersucht werden. Schnelle Temperaturvariationen erlauben Untersuchungen bezüglich Nichtgleichgewichtsphänomenen. Kontrollierte Eisübersättigungen erlauben die Untersuchung homogener Eiskernung. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, wie dies experimentell realisiert wird.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Die AIDA-Aerosolkammer und ihre Instrumentierung

Die AIDA-Aerosolkammer bietet auf Grund ihrer Größe, ihres Temperaturbereichs und ihrer Instrumentierung ganz neue experimentelle Methoden zur Untersuchung atmosphärischer Aerosole. Eine ausführliche Beschreibung der Kammer findet sich bei Bunz et al. [Bun96] und Möhler et al. [Möh99]. Hier sollen die Aspekte kurz zusammengefaßt werden, die für die Messungen von stratosphärischen Aerosolen von Bedeutung sind.

In Abbildung 3.1 sind die Kammer und ihre Instrumentierung schematisch dargestellt. Mit einer Höhe von ca. 7 m und einem Durchmesser von ca. 4 m ergibt sich ein Volumen von 84 m^3 . Zwischen dem Aerosolbehälter und einer wärmeisolierten Ummantelung strömt Luft zum Thermostatisieren der Kammer. Dabei sind Temperaturen zwischen 180 K und 333 K erreichbar. Die Temperaturen der Kammerwand und der Gase im Behälter werden auf verschiedenen Höhen gemessen. Zusätzlich ist ein Draht mit sehr schnellen Temperatursensoren quer durch die Kammer gespannt. Ein Ventilator am Boden sorgt dafür, daß die Kammer thermisch gut durchmischt ist und über eine homogene Gasphase verfügt. Bei Temperaturplateaus stimmen die Temperaturen auf den verschiedenen Niveaus innerhalb von 0,3 K überein, während sie beim Kühlen und Wärmen zwischenzeitlich leicht auseinanderlaufen und Differenzen von bis zu 2 K auftreten.

Der Behälter kann auf 10^{-3} mbar abgepumpt werden. Dadurch ist ein Befüllen mit sauberer synthetischer Luft und ein Arbeiten bei unterschiedlichen Drücken möglich. Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente werden meist bei 140 mbar durchgeführt. Dies entspricht einer Höhe von 14 km und liegt am Rand des stratosphärischen Bereichs. Der etwas höhere Druck bringt meßtechnischen Erleichterungen mit sich und verlängert auch die Lebensdauer der Aerosole gegenüber Sedimentation und Diffusion zu den Wänden. Hinsichtlich der untersuchten Prozesse muß der leicht erhöhte Druck nur bei der Berechnung von Gas- und Wärmetransportzeiten berücksichtigt werden. Gleichgewichtszusammensetzungen und Phasenübergänge werden nicht beeinflusst.

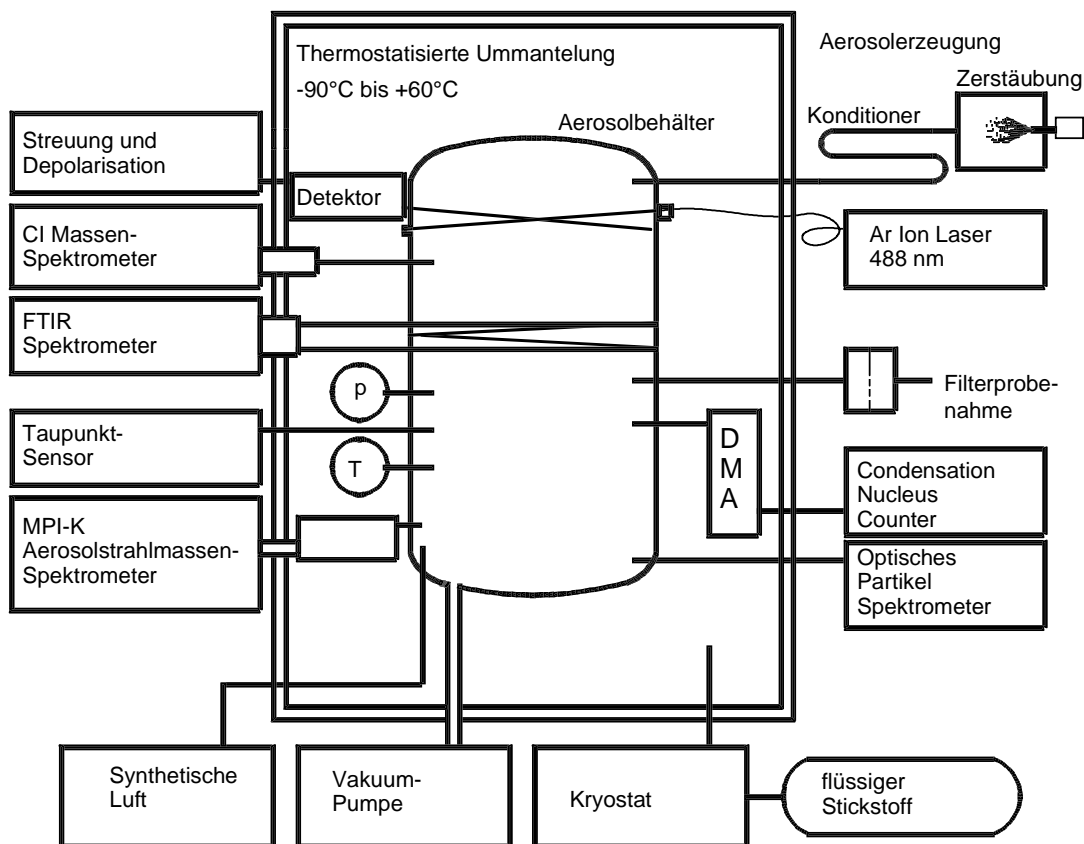


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der AIDA-Aerosolkammer und ihrer Instrumentierung aus Möhler et al. [Möh99]

Für die binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Experimente und die ternären Experimente wurden die Aerosole durch Zerstäuben von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen erzeugt. Dabei durchlaufen die Teilchen eine Trockenstufe, so daß sie als hochkonzentrierte Partikel in die Kammer gelangen, um den Wassereintrag zu minimieren. Aufnahme von H_2O und HNO_3 in die Teilchen erfolgt in der Kammer unter kontrollierten Bedingungen, wie in den Kapiteln 5 und 6 gezeigt wird. Die Aerosolerzeugung erweist sich in Größe und Anzahl der Teilchen als sehr gut reproduzierbar. Die Parameter werden so gewählt, daß sich Teilchen im typisch stratosphärischen Größenbereich von einigen zehntel μm ergeben, wie Abbildung 3.2 zeigt. Durch das gute Volumen- zu Oberflächenverhältnis der Kammer besitzen die Teilchen eine lange Lebensdauer. Volumenmessungen von Möhler und Seifert [Möh] ergaben Abfälle auf $1/e$ innerhalb von ca. neun Stunden. Mit dem sehr sensitiven Nachweis der Aerosolzusammensetzung mittels Massenspektrometrie, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird, können injizierte Aerosole über zwei Tage hinweg beobachtet werden. Für die binären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Experimente werden die Teilchen durch Nukleation aus der Gasphase gebildet. Der Einlaß von

HNO_3 -Gas in die gekühlte AIDA führt lokal zu großen Übersättigungen, so daß sich Teilchen bilden, die neben HNO_3 auch H_2O enthalten, das in der Gasphase vorliegt. Ähnliche Techniken wurden von Disselkamp et al. [Dis96] und Prenni et al. [Pre98] bei Aerosolkammerexperimenten eingesetzt.

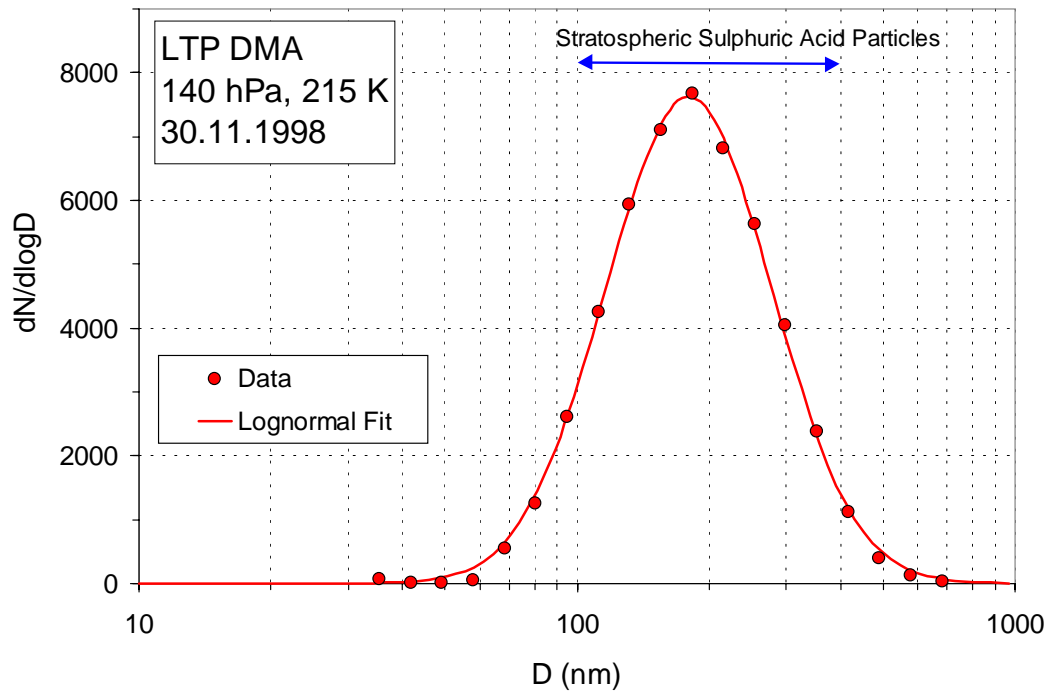


Abbildung 3.2: Anzahldichte der verwendeten Aerosole gemessen mit dem auf die niedrigen Drücke und tiefen Temperaturen angepaßten differentiellen Mobilitätsanalysator (LTP DMA)(siehe Seifert [Sei99]). Zum Vergleich ist der stratosphärische Größenbereich eingezeichnet.

In der Gasphase müssen H_2O und HNO_3 bestimmt werden, während H_2SO_4 nur in der kondensierten Phase vorliegt. Die Messung von H_2O erfolgt durch einen Taupunktsensor, wobei bei Temperaturen unter 0°C der Frostpunkt ermittelt wird. Parametrisierungen des Wasserdampfdruckes über Eis z. B. von Marti und Mauersberger [Mar93b] erlauben die Umrechnung der Eispunkttemperatur in einen H_2O -Partialdruck. Zusätzlich stand bei einigen Experimenten ein optisches Hygrometer des Forschungszentrums Jülich zur Verfügung. Diese Fluoreszenzmethode ist bei Zöger et al. [Zög99] beschrieben und zeichnet sich durch eine hohe Genauigkeit und eine sehr gute Zeitauflösung aus. HNO_3 wird mittels Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung bestimmt, wie in der Doktorarbeit von Tiede [Tie00] beschrieben wird. Da die Teilchen sehr volatil sind kommt es bei der Probenahme zum Verdampfen der HNO_3 , so daß Gesamt- HNO_3 bestimmt wird. Die gleiche Einschränkung

gilt für die H₂O-Messungen, wobei dort oft das kondensierte Wasser gegenüber dem Gasphasenwasser vernachlässigt werden kann.

Die HNO₃- und H₂O-Gasphase läßt sich nicht immer beliebig wählen, da die Wand eine Senke für diese Substanzen darstellen kann und feste Phasen auf der Wand die Gasphase kontrollieren können. Dieses wird teilweise auch bewußt eingesetzt, um z. B. durch Eisbeschichtung der Wand Sättigung bzgl. Eis zu erhalten. Der Einfluß der Wand muß stets kritisch betrachtet werden und wird bei den einzelnen Experimenten diskutiert.

Der H₂SO₄-Gehalt der Partikel kann durch Filterprobennahme und Ionenchromatographie ermittelt werden. Zur Bestimmung der Größenverteilung stehen Mobilitätsanalysen zur Verfügung. Seifert hat in seiner Diplomarbeit [Sei99] einen kommerziellen differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) an die speziellen Bedingungen des reduzierten Druckes und der niedrigen Temperaturen angepaßt. Dadurch können die Teilchen unter unveränderten Umgebungsbedingungen nach verschiedenen Größen selektiert werden. Ein Kondensationskernzähler erfaßt die vorselektierten Größenklassen. Hierzu muß aber ein Restkern des Teilchens den Übergang zur Raumtemperatur des Zählers überdauern. Daher ist diese Technik in unserem Fall nur auf schwefelsäurehaltige Teilchen anwendbar. Daß die Zähleffizienz bei niedrigeren Drücken stark abnimmt, stellt einen wichtigen meßtechnischen Grund für die Messung bei höherem Druck dar.

Wie in Kapitel 2 erwähnt, setzen andere Gruppen FTIR-Spektroskopie ein, um die Zusammensetzung von Aerosolteilchen und die Bildung fester Phasen nachzuweisen. Bei Aerosolkammerexperimenten werden hierfür Teilchendichten zwischen 10⁵ cm⁻³ und 10⁷ cm⁻³ benötigt [Ant95, Dis96, Pre98]. Bei unseren Experimenten werden Dichten von einigen 10³ cm⁻³ verwendet, was stratosphärischen Werten von 10 cm⁻³ näher kommt. Daher wird bisher auf die ebenfalls vorhandene FTIR-Technik verzichtet.

Bei den letzten Experimenten stehen auch Streulichtmessungen mit polarisiertem Laserlicht zur Verfügung. Ein entweder in Vorwärts- oder in Rückwärtsrichtung montierter Detektor mißt das Licht, das von einem Volumen von 1,8 cm³ gestreut wird (Nink [Nin]). Es wird zwischen parallel und senkrecht polarisiertem Licht unterschieden, so daß Aussagen über die Form der Teilchen und damit ihre Phase möglich sind. Die Möglichkeiten dieser neuen Apparatur sind bisher noch technisch beschränkt. In Kapitel 7 werden erste Ergebnisse diskutiert.

Durch Abpumpen und Befüllen der Kammer können schnelle adiabatische Temperaturänderungen realisiert werden. Dabei wird nur das Gas in der Kammer gekühlt bzw. erwärmt, während die Temperatur der Wände wegen ihrer großen Wärmekapazität konstant bleibt. Eine wandkontrollierte Gasphase ist daher stabil, während sich die Temperatur ändert. Dies bietet die Möglichkeit, Eisübersättigungen zu erreichen, wenn eine durch Eis an der Wand gesättigte Gasphase adiabatisch gekühlt wird. Möhler et al. [Möh99] haben gezeigt, daß Eisübersättigungen von bis zu 1,6 für einige Minuten aufrechterhalten werden können. Dieser Wert ist momentan durch die Pumprate begrenzt. In den Kapiteln 6 und 7 wird hierauf näher eingegangen.

Die schnellen Temperaturvariationen bieten auch die Möglichkeit, eventuelle Abwei-

chungen der Teilchenzusammensetzungen vom Gleichgewicht zu untersuchen, wie im Kapitel 7 diskutiert wird. Die Kühlraten sind hierbei durch die Pumprate auf maximal 60 K/h begrenzt [Möh99], während für die Aufwärmraten durch Gaseinlaß deutlich höhere Werte erreicht werden können.

3.2 Das Aerosolstrahlmassenspektrometer

Der Beitrag des MPI für Kernphysik zur Aerosolanalyse ist die Messung der Teilchenzusammensetzung mit einem Aerosolstrahlmassenspektrometer. Die Schwierigkeit liegt dabei einerseits in der Trennung zwischen Teilchen und Gasphase und andererseits in der Instabilität der Partikel.

In Abbildung 2.3 aus Kapitel 2 ist die modellierte Zusammensetzung flüssiger Aerosole unter typischen stratosphärischen Bedingungen dargestellt. Wählt man wie bei Carslaw et al. [Car94] einen Sulfatgehalt von 0,5 ppbv, H_2O von 5 ppmv und HNO_3 von 10 ppbv, so kann man für eine bestimmte Temperatur die Aufteilung zwischen Gasphase und kondensierter Phase für HNO_3 und H_2O aus der Darstellung ableiten. Für eine mittlere Temperatur von 192 K ergibt sich z. B., daß H_2O 600 mal und HNO_3 12 mal häufiger in der Gasphase vorliegen als in den Partikeln. Das zeigt, wie gut man die Teilchen vom Gas trennen muß, um ihre Zusammensetzung bestimmen zu können.

Auch die Instabilität der Teilchen läßt sich mit Hilfe von Abbildung 2.3 sehr gut verdeutlichen. Eine Variation der Temperatur um wenige Kelvin kann die Zusammensetzung entscheidend verändern. Daher müssen bei der Probennahme die Umgebungsbedingungen möglichst unverändert bleiben, oder der Transport so schnell erfolgen, daß Veränderungen der Teilchenzusammensetzung ausgeschlossen werden können.

Das in dieser Gruppe entwickelte Verfahren zur Analyse von Aerosolteilchen wurde bereits zur in situ Messung von stratosphärischen Wolkenteilchen in der polaren Stratosphäre eingesetzt [Sch99a]. Für die Experimente an der AIDA-Kammer wurde eine spezielle Apparatur entwickelt, die in der Abbildung 3.3 dargestellt ist.

Durch eine aerodynamische Linse gelangen Gas und Teilchen in die Vakuumapparatur. Die Linse fokussiert die Teilchen zu einem feinen Aerosolstrahl, der durch einen engen Skimmer in die 2. Kammer gelangt, während das diffus austretende Gas überwiegend in der 1. Kammer abgepumpt wird. Die vom Gas getrennten Teilchen werden in einer beheizten Kugel verdampft und das dabei entstehende Gas massenspektrometrisch analysiert.

Die aerodynamische Linse ist eine Kombination verschiedener Lochblenden, die so gewählt und angeordnet sind, daß sie bei einem bestimmten Druck einen vorgegebenen Größenbereich an Teilchen fokussieren. Die Linse wurde gegenüber einer Version für niedrige Drücke ([Liu95a, Liu95b]) weiterentwickelt. Näheres läßt sich in den Diplomarbeiten von Voigt [Voi97] und Schild [Sch98a] bzw. bei Schreiner et al. [Sch98b, Sch99b] nachlesen. Die in der vorliegenden Apparatur verwendete Linse wurde für Teilchendurchmesser von $0,3 - 2 \mu\text{m}$ getestet und ist für Drücke von 110 – 150 mbar optimiert. Der Skimmer ist so gewählt, daß die Transmission

der Teilchen über 90 % liegt, während der Gasphasenleitwert sehr gering ist. Dieses bestimmt den Trennfaktor der Apparatur, der angibt, wie stark die Gasphase gegenüber den Partikeln unterdrückt ist. Er läßt sich für diese Apparatur auf $3 \cdot 10^5$ abschätzen, wie weiter unten noch näher erläutert wird.

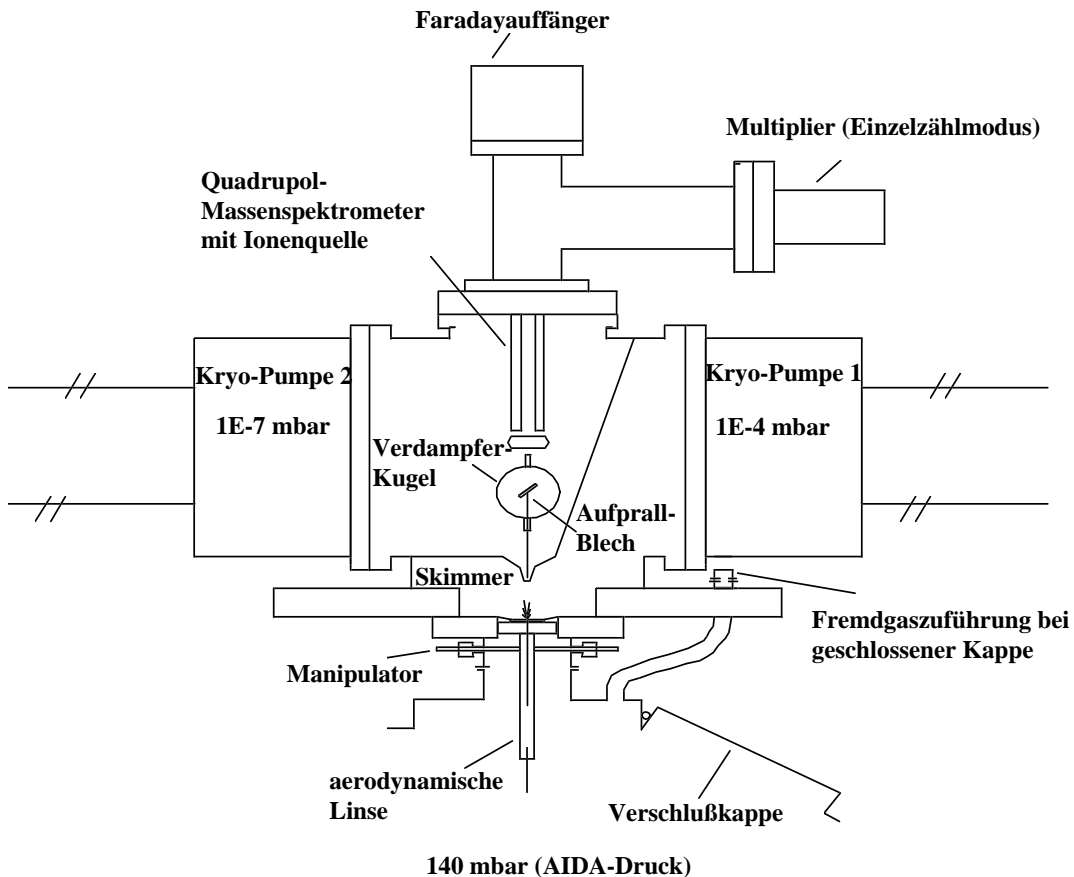


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aerosolstrahlmassenspektrometers

Der Gasfluß durch die Linse beträgt 0,3 l/min, woraus sich eine Aufenthaltsdauer der Teilchen in der Linse von 90 ms ergibt. Da sich die gesamte Apparatur im thermostatisierten Zwischenraum der Kammer befindet, hat sie, abgesehen von den beheizten Bauteilen, die selbe Temperatur wie die AIDA-Kammer. Die Linse selbst ragt sogar in die Kammer hinein. Dadurch erfahren die Teilchen bei der Passage durch die Linse keine Temperaturänderung. Beim Austritt aus der Linse werden die Teilchen im Mittel auf 150 m/s beschleunigt, so daß sie in Bruchteilen einer Millisekunde die Verdampferkugel erreichen. Rechnungen von Voigt [Voi] mit einem Nichtgleichgewichtsmodell von Meilinger et al. [Mei95b] zeigen, daß sich in dieser Zeit die Teilchenzusammensetzung nicht nennenswert ändert.

Die verwendeten Refrigerator-Kryo-Pumpen der Firma Leybold haben N_2 -Saugleistungen von 1500 l/s, so daß der Druck in der 1. Kammer bei einigen 10^{-4} mbar und in der 2. Kammer bei 10^{-7} mbar liegt, wenn die AIDA auf 140 mbar befüllt ist. Dabei ist die Kapazität so ausgelegt, daß 16 Tage Meßzeit ohne Unterbrechung möglich sind. Während die erste Pumpe zur Abtrennung der Gasphase dient, wird mit der zweiten Pumpe der Untergrund in der Spektrometerkammer gesenkt.

Die Verdampferkugel ist aus reinem Gold gefertigt und hat einen Innendurchmesser von 10 mm. Ein Aufprallblech verhindert, daß Aerosole durch die Kugel hindurch in das Spektrometer fliegen. Stattdessen verdampfen sie und die entstehenden Moleküle verlassen nach ca. 50 Wandstößen die Kugel, wobei die Geometrie so gewählt ist, daß der Hauptteil der verdampften Substanz zum Spektrometer gelangt. Es hat sich herausgestellt, daß es bei den Wandstößen zur Dissoziation von HNO_3 und H_2SO_4 kommen kann. Dies muß bei der Auswertung berücksichtigt werden und wird im Kapitel 4 diskutiert

Das austretende Gas wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer der Firma Balzers analysiert. Es wurde eine "cross beam" Ionenquelle mit einer sehr offenen Geometrie gewählt, da dies die Memorieeffekte von leicht kondensierbaren Gasen wie H_2SO_4 reduziert. Nach dem Massenfilter in Form eines 8 mm Quadrupol-Stabsystems gibt es zwei Möglichkeiten des Nachweises. Mit einem Faradayauffänger können größere Signale analog gemessen werden. Ein Multiplier betrieben im Einzelzählmodus kann einzelne Ionen erfassen. Hierbei hängt die Empfindlichkeit des Multipliers von der Oberflächenbeschaffenheit seiner Dynoden ab, so daß es bei längerem Betrieb mit leicht kondensierbaren Substanzen wie H_2SO_4 zu Empfindlichkeitseinbußen kommen kann. Dieses Problem tritt bei dem Faradayauffänger nicht auf. Daher kann der Signalbereich, der mit beiden Detektoren erfaßt werden kann, genutzt werden, um jeweils die Empfindlichkeit des Multipliers zu bestimmen und auf einen konstanten Wert zu normieren. Dadurch wird das System auch unabhängig gegenüber Empfindlichkeitsvariationen zwischen Kalibration und Messung und zeigt selbst bei Austausch des Multipliers reproduzierbare Ergebnisse.

Ein Manipulator ermöglicht es, die Linse auszurichten und den Strahl durch den Skimmer bis in die Verdampferkugel zu justieren. Durch Dejustieren kann eindeutig zwischen Aerosol und Gasphase unterschieden werden, da sich die Gasphasensignale nicht ändern, wenn die Stellung der Linse variiert wird. Mit Hilfe einer Verschlusskappe kann das System von der AIDA-Kammer entkoppelt werden. Eine Fremdgaszuführung erlaubt die Zugabe von Testgasen.

In Abbildung 3.4 sind zwei Spektren übereinandergelegt. Das ausgefüllte Spektrum steht für die Gasphase und den apparativen Untergrund vor Zugabe der Aerosole. Die AIDA war mit 140 mbar synthetischer Luft befüllt und hatte bei einer Temperatur von 188 K Eis an den Wänden, so daß ein stratosphärischer Wasserpartialdruck vorlag. Das ausgefüllte Spektrum zeigt die Beiträge der synthetischen Luft auf den Massen 14 und 16, sowie isotopisch schwererer Verbindungen auf den Massen 15 und 34. Der Bereich von 27 bis 33 AME wurde ausgespart, um den Multiplier nicht durch die sehr hohen Zählraten auf den Massen 28 und 32 zu belasten. Außerdem sieht man Beiträge des apparativen Untergrundes. Wichtig sind hier vor allem die Masse

18 für Wasser und die Peakgruppen bei den Massen 48, 64 und 80, die für Fragmente der Schwefelsäure stehen, wie noch erläutert wird. Die weiteren Untergrundlinien kommen von Kohlenwasserstoffen bzw. CO_2 (Masse 44), die stets in Restgasspektren vorkommen, hier aber keine weitere Bedeutung haben, da sie auf Massen liegen, die in die Auswertung nicht eingehen. Abschätzungen durch Vergleich mit Stickstoff zeigen, daß das Gasphasenwasser mit weniger als 10 Ereignissen pro Sekunde in diesem Fall gegenüber dem apparativen Untergrund vernachlässigt werden kann.

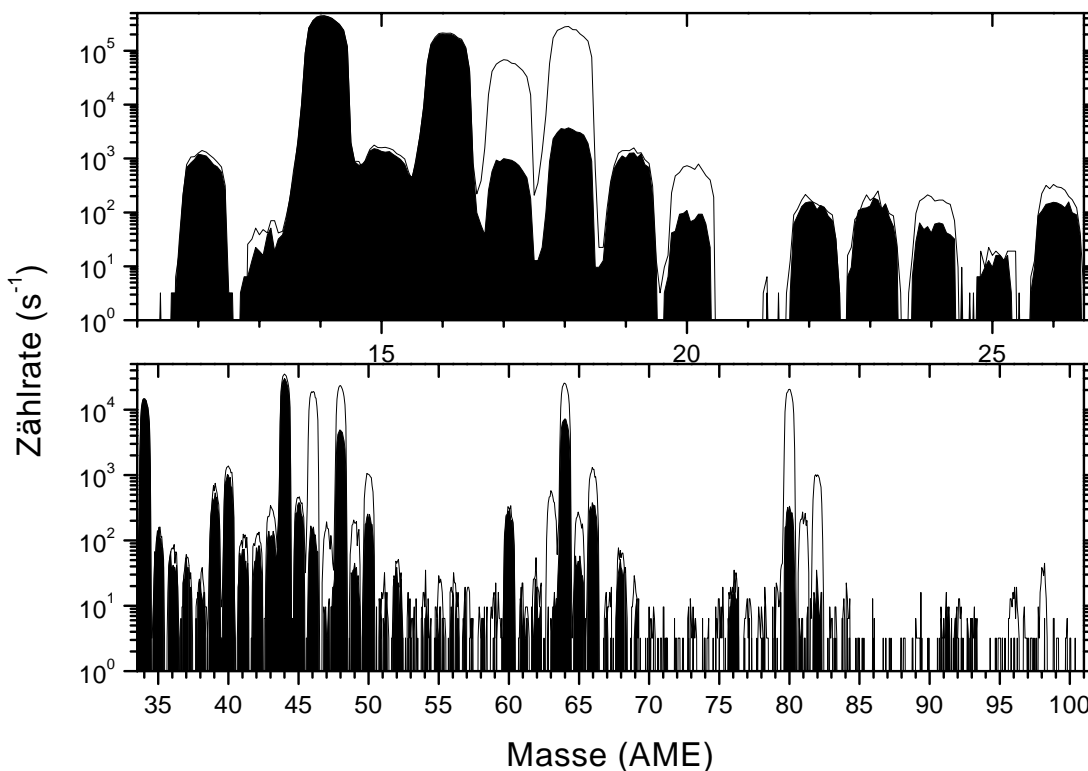


Abbildung 3.4: Massenspektrum mit und ohne ternären Aerosolteilchen in der AIDA-Kammer bei 140 mbar und 188 K. Das ausgefüllte Spektrum zeigt die Gasphase und den apparativen Untergrund, beim zweiten Spektrum kommen die Aerosole hinzu. Der Massenbereich von 27 bis 33 AME wurde zur Schonung des Multipliers ausgespart.

Der Vergleich mit dem nicht ausgefüllten Spektrum zeigt die Beiträge der Aerosole. Während die Gasphasenlinien unverändert bleiben, kann man deutlich die verschiedenen Komponenten der ternären Teilchen erkennen. H_2O sieht man auf der Masse 18 und isotopisch schweres Wasser auf 20. Auch die Masse 17 (OH^+) entsteht größtenteils durch Fragmentierung von H_2O in der Ionenquelle. HNO_3 liefert Beiträge auf dem Mutterpeak mit der Masse 63 und den Massen 46 (NO_2^+) und 30 (NO^+), die einerseits durch Fragmentierung in der Ionenquelle entstehen, aber

auch durch Dissoziation in der Verdampferkugel, wie im Kapitel 4 gezeigt wird. Die Masse 30 ist in diesem Spektrum nicht zu sehen, wird aber bei den zeitabhängigen Messungen, in denen gezielt zwischen den wichtigen Massen gesprungen wird, mit aufgezeichnet. Der Aerosolbeitrag auf den Massen 63 und 46 erscheint sehr deutlich und sogar die isotopisch schwerere Form des Stickstoffs auf der Masse 47 ist zu erkennen. Der Mutterpeak von H_2SO_4 liegt auf der Masse 98 und ist schwach zu sehen. Dies liegt daran, daß die Schwefelsäure größtenteils in der Verdampferkugel dissoziiert, wie ebenfalls im Kapitel 4 gezeigt wird. Dabei entstehen SO_3 und SO_2 . Die Linien im Massenspektrum sind SO^+ (48), SO_2^+ (64) und SO_3^+ (80) zuzuordnen, wobei jeweils durch die Isotopie des Schwefels Dreiergruppen zu erkennen sind.

Bei diesem Spektrum lagen ca. 5 ppbv Sulphat in den Aerosolen vor, was einen Faktor 10 über stratosphärischen Werten liegt. Mit dieser bekannten Aerosolmenge kann man die Empfindlichkeit der Apparatur für Aerosole bestimmen. Dies liefert einerseits den bereits erwähnten Trennfaktor zwischen Teilchen und Gasphase und andererseits die Nachweisempfindlichkeit für die kondensierte Phase. Dividiert man die Empfindlichkeit für kondensiertes Wasser durch die aus Vergleich mit Stickstoff abgeschätzte Empfindlichkeit für Gasphasenwasser, so erhält man den Trennfaktor, der bei $3 \cdot 10^5$ liegt. Dieser hohe Wert erklärt, warum in der Abbildung 3.4 der Aerosolanteil deutlich zu erkennen ist, während die Gasphase, wie erwähnt, mit weniger als 10 Ereignissen/s gegen den Untergrund zu vernachlässigen ist. Dabei ist trotz der gegenüber der Stratosphäre erhöhten Aerosolmenge in der AIDA das kondensierte Wasser geringer als das Gasphasenwasser. Die Nachweisempfindlichkeit hängt stark von der Sauberkeit des Systems ab, da vor allem H_2SO_4 und H_2O einen deutlichen Memorieeffekt vorhergehender Experimente zeigen. Hier muß man praktisch abwägen zwischen einer schnellen Abfolge von Experimenten, und damit einer effektiven Ausnutzung der Meßzeit an der Kammer, und einer sehr hohen Nachweisempfindlichkeit. Erreichbare Nachweisgrenzen für die einzelnen Substanzen 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. Die Verwendung höherer Aerosolmengen bei den AIDA-Experimenten entbindet jedoch von der Notwendigkeit, diese Nachweisgrenzen zu erreichen.

Die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens erlaubt es, Verunreinigungen in den Aerosolen effizient nachzuweisen, wobei eine prinzipielle Beschränkung auf verdampfbare Substanzen besteht. Middlebrook et al. [Mid97] haben gezeigt, daß im Labor verwendete Aerosole oft solche Verunreinigungen enthalten. Durch große Sorgfalt bei der Aerosolerzeugung und Kontrolle der Gasreinheit gelang es, an der AIDA sehr saubere Aerosole herzustellen, wie der Vergleich der Spektren zeigt. Die Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe nehmen durch die Aerosole nicht nennenswert zu. Ein AIDA-Experiment beginnt stets mit der Messung der Gasphase vor Zugabe der Aerosole. Dies liefert für die Massenspektromettermessungen den Untergrundabzug, mit dem die Zählraten nach Zugabe der Aerosole korrigiert werden müssen. Außerdem wird bei Messungen an der Aerosolkammer und bei Kalibrationen im Labor stets die Empfindlichkeit des Multipliers bestimmt und auf einen gemeinsamen Wert normiert. Die im Weiteren angegebenen Zählraten beziehen sich daher nur auf die

kondensierte Phase und sind durch die normierte Multiplierempfindlichkeit direkt miteinander vergleichbar.

Kapitel 4

Kalibration und Aufbereitung der Daten

Um aus den gemessenen Zählraten verschiedener Massen auf die Zusammensetzung der Aerosole zu schließen, muß das System kalibriert werden. Dabei liegt der direkteste Weg darin, dem System Teilchen bekannter Zusammensetzung zuzuführen und die resultierenden Zählratenverhältnisse zu betrachten. Dies wird für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen angewandt und im Abschnitt 4.2 beschrieben. Ein anderer Weg besteht darin, in der Verdampferkugel bekannte Partialdrücke der entsprechenden Substanzen zu erzeugen und so die spezifischen Empfindlichkeiten des Systems zu ermitteln. Dies wird für HNO_3 und H_2O durchgeführt und ist in Abschnitt 4.3 dargestellt. Eine Kombination beider Verfahren liefert eine Kalibration für ternäre Teilchen, wie in 4.4 erläutert wird. Wie bereits erwähnt, kann es in der Verdampferkugel zur Dissoziation einzelner Substanzen kommen. Da dies die Ergebnisse beeinflusst, wurden spezifische Auswerteverfahren entwickelt, die im Folgenden vorgestellt werden. Zunächst sollen jedoch allgemein die Prozesse in der Verdampferkugel erläutert werden.

4.1 Dissoziation in der Verdampferkugel

Die Substanzen gelangen als gebündelter Aerosolstrahl in die $100\text{ }^\circ\text{C}$ warme Kugel, treffen dort auf das Aufprallblech und werden verdampft. Die Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ ist durch die Eigenwärme der Ionenquelle technisch bedingt. Es liegt die molekulare Strömungsform vor, so daß die Moleküle nur mit der Wand stoßen, bevor sie die Kugel verlassen. Die Geometrie der Verdampferkugel ist hierbei so gewählt, daß 60 % durch den Auslaß zum Spektrometer hin und 40 % durch die Aerosoleinlaßöffnung austreten. Gaskinetisch ergeben sich ca. 50 Wandstöße vor dem Austreten des Gases und eine Aufenthaltsdauer in der Kugel von ca. 1 ms. Diese Zeitspanne wird jedoch für Substanzen, die an der Wand haften, entsprechend verlängert. Durch die Linse wird ein Probenstrom von $5\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ entnommen, dessen Aerosole durch die gute Fokussierung zu über 90 % in die Verdampferkugel gelangen. Bei ausreichender Aerosoldichte in der AIDA-Kammer ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen einfliegenden Aerosolen und austretendem Gas. Durch Kenntnis der Leitwerte der Kugelöffnun-

gen lassen sich hieraus Partialdrücke in der Verdampferkugel in Abhängigkeit von der Aerosolmenge in der Kammer abschätzen. Ein typischer Wert für H_2O liegt bei 10^{-7} mbar.

In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, daß einige Substanzen sich in der Kugel chemisch zersetzen können, wobei dies wegen der molekularen Strömungsform an der Wand erfolgt. Dabei könnte die Wand auch eine katalysierende Funktion erfüllen, obwohl mit reinem Gold eine chemisch inerte Substanz gewählt wurde. Eine Zersetzungsreaktion nach der Form



wird durch eine spezifische Gleichgewichtskonstante

$$K_p(T) = \frac{(p_B/p^\circ)^{\nu_B} \cdot (p_C/p^\circ)^{\nu_C}}{(p_A/p^\circ)^{\nu_A}} \quad (4.2)$$

beschrieben (siehe z. B. Atkins [Atk90]). Die Partialdrücke p_N der einzelnen Substanzen werden mit dem Standarddruck p° normiert. ν_N steht für die stöchiometrischen Koeffizienten.

Die Betrachtung von Gleichgewichtskonstanten bedeutet nicht, daß dieses Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen auch erreicht wird. Ähnlich wie bei den Phasenübergängen in Kapitel 2 muß zwischen einer thermodynamischen Möglichkeit und ihrer kinetisch limitierten Realisierung unterschieden werden. Auch zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts von Zersetzungsreaktionen müssen Energiebarrieren überwunden werden, die eine mögliche Zersetzung teilweise stark verlangsamen können. Die Gleichgewichtskonstante liefert nur Informationen darüber, zu welchem Ausmaß eine Reaktion ablaufen würde, wenn man ihr ausreichend Zeit gäbe. Sie ist allein durch die Temperatur und die freien Standardenthalpien der Produkte und Edukte gegeben und kann durch deren Differenz ΔG bzw. tabellierte Differenzen der Enthalpien ΔH und der Entropien ΔS ausgedrückt werden:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad (4.3)$$

Mit Hilfe dieser Formel (4.3) kann man berechnen, ob eine bestimmte Reaktion aus energetischer Sicht ablaufen könnte, und Reaktionen ausschließen, die dieses notwendige Kriterium nicht erfüllen. Die Aussage ist unabhängig von möglichen Katalysatoren. Diese können nur die Kinetik thermodynamisch möglicher Reaktionen beeinflussen, indem sie Energiebarrieren herabsetzen und damit die Reaktion beschleunigen. Hierüber kann im Fall der Kugel aus mehreren Gründen nichts gesagt werden: Ratenkoeffizienten für heterogene Zersetzungsreaktionen von H_2SO_4 und HNO_3 an Goldoberflächen sind in der Literatur nicht zu finden. Außerdem liegen keine reinen Goldoberflächen vor, da es zur Beschichtung mit H_2SO_4 und evtl. auch HNO_3 kommt. Schließlich bräuchte man für kinetische Aussagen genaue Informationen über die Verweildauer der einzelnen Substanzen an den Wänden der Verdampferkugel, die nicht verfügbar sind.

Innerhalb dieser Einschränkung, daß das Erreichen des Gleichgewichts hypothetisch

ist, lassen sich auch Aussagen über eine Verschiebung des Gleichgewichts einer Reaktion durch Variation des Druckes in der Kugel machen. Hierzu führt man zunächst Molenbrüche ein, die für ideale Gase mit den Partialdrücken p_N und der Summe p der Partialdrücke über das Daltonsche Gesetz verbunden sind. Man erhält

$$x_N = \frac{p_N}{p} \quad (4.4)$$

Damit ergibt sich eine neue Schreibweise der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_x = \frac{x_B^{\nu_B} \cdot x_C^{\nu_C}}{x_A^{\nu_A}} \quad (4.5)$$

Diese hängt mit K_p folgendermaßen zusammen (siehe z. B. Atkins [Atk90]):

$$K_x = K_p \cdot \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\nu_A - \nu_B - \nu_C} \quad (4.6)$$

Dabei ist K_p vom Druck unabhängig. Man sieht, daß eine Variation des Druckes zu einer Verschiebung des Gleichgewichts K_x führt, wenn die Differenz der stöchiometrischen Koeffizienten ungleich 0 ist. Bei Zersetzungsreaktionen ist diese negativ, so daß eine Erniedrigung des Druckes das Gleichgewicht nach rechts zu den Zersetzungsprodukten B und C verschiebt. Dies ist eine Anwendung des Le Chatelierschen Prinzips, das besagt, daß ein System auf eine Störung so reagiert, daß die Wirkung der Störung verringert wird. Auf eine Druckerniedrigung, die im Fall der Verdampferkugel durch eine Abnahme der Aerosolmenge hervorgerufen wird, reagiert das System durch verstärkte Zersetzung, da hierdurch der Gesamtdruck in der Kugel erhöht wird. Dabei hängt das Ausmaß der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts von der Stöchiometrie der jeweiligen Zersetzungsreaktion ab, wie Gleichung (4.6) zeigt.

4.2 System H_2SO_4/H_2O

4.2.1 Dissoziation von H_2SO_4

Die Massenspektren in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen jeweils wässrige Schwefelsäureaerosole, wobei nur der für H_2SO_4 wichtige Bereich dargestellt ist. Für Abb. 4.1 lagen Meßbedingungen vor, die von den sonst verwandten abwichen, da auf das Aufprallblech in der Verdampferkugel verzichtet wurde. Dadurch werden die Aerosole erst in der Ionenquelle verdampft, wenn sie von dem Elektronenstrahl getroffen werden, so daß Verdampfen und Ionisieren gleichzeitig erfolgen. Der Nachteil einer solchen Anordnung ist aber, daß die Substanzmengen nicht quantitativ bestimmt werden können, da ein vollständiges Verdampfen der Teilchen bei der Passage durch die Ionenquelle nicht sicher gewährleistet ist. Das resultierende Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem Spektrum mit Prallblech, das in Abb. 4.2 dargestellt ist. Zum einen sieht man, daß die Peakgruppen bei den Massen 64 und 80 Abweichungen vom Isotopenmuster des Schwefels aufweisen. Dies ist wohl auf die Ionen HSO_2^+ und

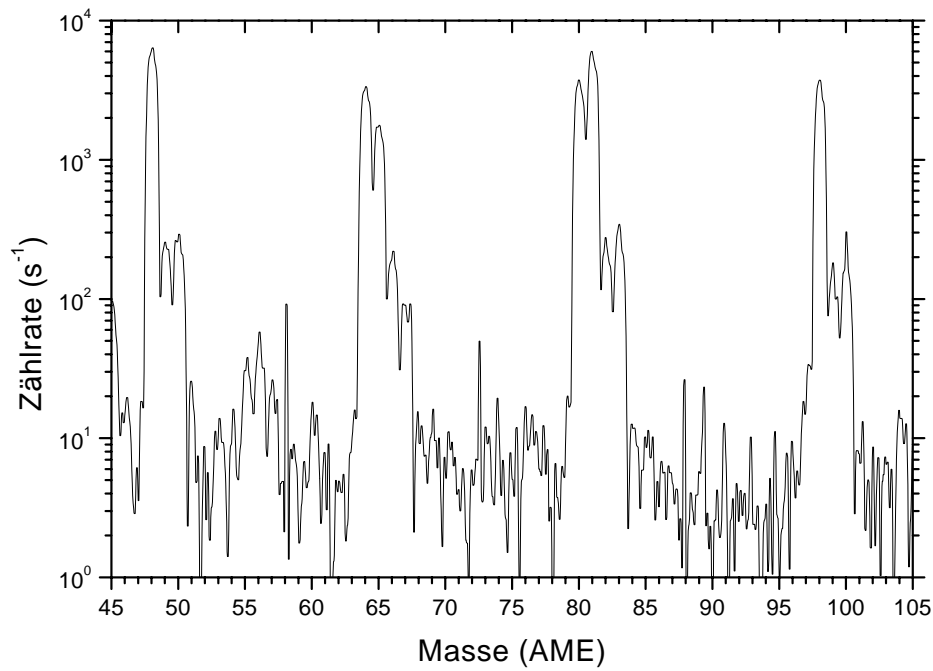


Abbildung 4.1: Massenspektrum wässriger Schwefelsäureaerosole. Die Aerosole wurden in der Ionenquelle verdampft.

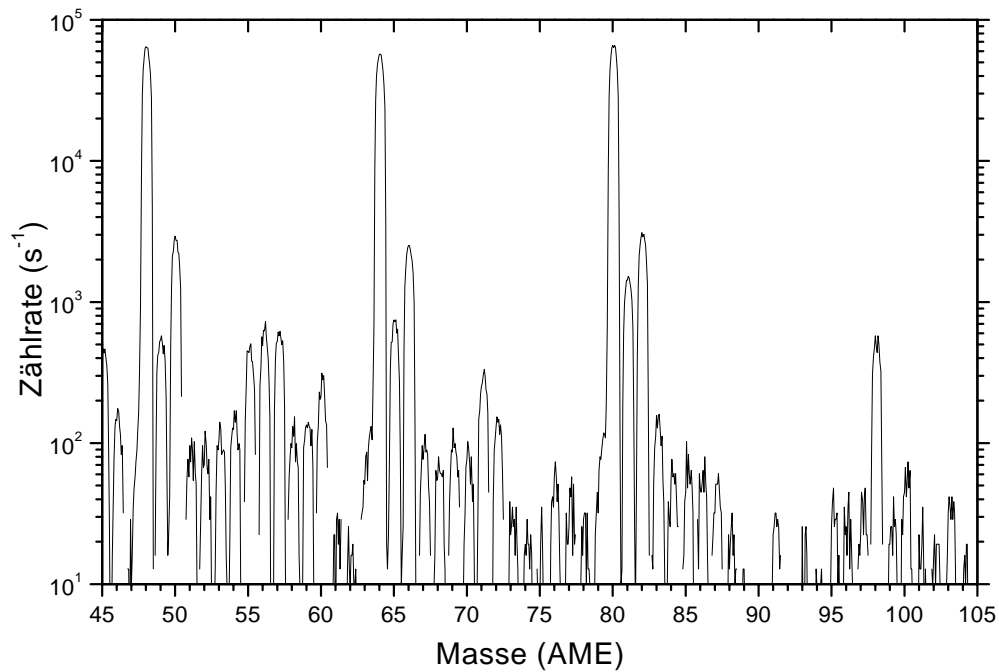


Abbildung 4.2: Massenspektrum wässriger Schwefelsäureaerosole. Die Aerosole wurden in der Kugel verdampft und das resultierende Gas strömte in die Ionenquelle.

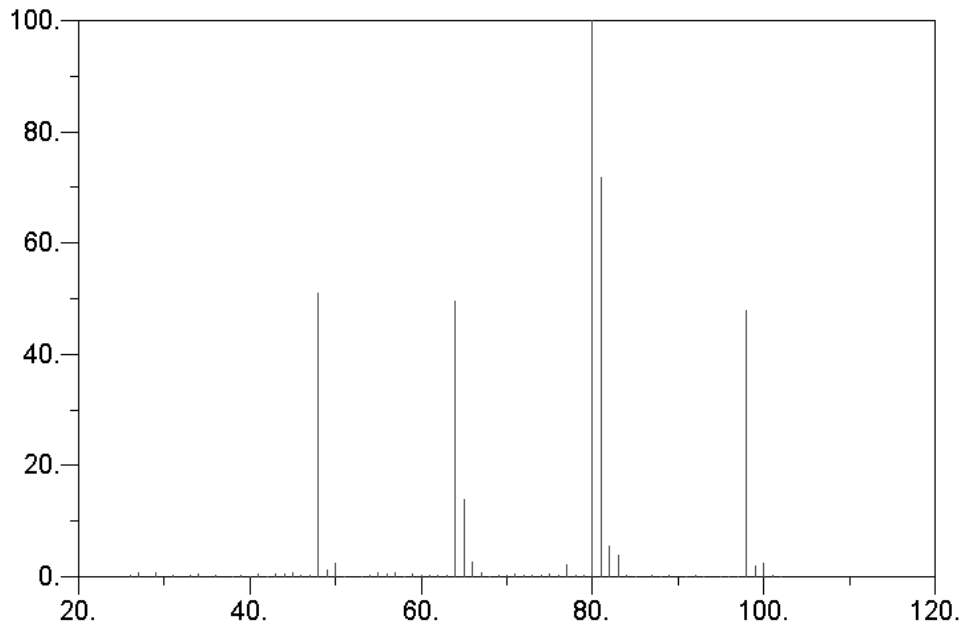


Abbildung 4.3: Literatur- H_2SO_4 -Spektrum entnommen aus NIST [NIS]. Über der Masse sind relative Häufigkeiten aufgetragen, wobei auf den höchsten Peak bei Masse 80 normiert ist. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV wie bei dem Aerosolstrahlmassenspektrometer.

HSO_3^+ zurückzuführen. Sie werden auch von Middlebrook et al. [Mid97] beobachtet, wenn Schwefelsäureteilchen durch einen Laserpuls verdampft und gleichzeitig ionisiert werden. Zum anderen sieht man, daß der Mutterpeak auf der Masse 98 die gleiche Größenordnung wie die Peaks auf den Massen 48, 64 und 80 hat, während bei herkömmlicher Anordnung die Zählrate auf der Masse 98 zwei Größenordnungen niedriger liegt. Vergleicht man dies mit dem H_2SO_4 -Massenspektrum aus der Literatur in Abb. 4.3, bei dem gleiche Ionisierungsenergien verwandt wurden (siehe NIST [NIS]), so ist auch dort die Zählrate auf der Masse 98 von gleicher Größenordnung wie die Zählraten auf den Massen 48, 64 und 80.

Werden die Aerosole erst in der Ionenquelle verdampft und dabei gleich ionisiert, so kann davon ausgegangen werden, daß bei der Ionisierung H_2SO_4 vorliegt. Die Gewichtung der Linien 48, 64, 80 und 98 sollte dann der des Literaturspektrums für H_2SO_4 entsprechen, da sich diese durch Fragmentierung in der Ionenquelle ergibt. Dies ist für das Spektrum in Abb. 4.1 der Fall.

Für die vergleichsweise niedrige Zählrate auf der Masse 98 im Spektrum 4.2, das mit herkömmlicher Anordnung aufgenommen wurde, muß ein weiterer Prozeß verantwortlich sein, der mit dem Verdampfen in der Kugel zusammenhängt. Dazu betrachtet man die Dissoziation von H_2SO_4 an den Kugelwänden gemäß



Mit tabellierten Daten für Standardenthalpien und Standardentropien (siehe Chase [Cha98]) kann die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion für die Kugeltemperatur von 100 °C gemäß (4.3) berechnet werden. Man erhält

$$K_p = 1 \cdot 10^6$$

Für einen typischen H₂O-Partialdruck von 10⁻⁷ mbar ergäbe sich im Gleichgewicht als Partialdruckverhältnis

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{p_{\text{SO}_3}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

Dies zeigt, daß die Reaktion aus thermodynamischer Sicht sehr effektiv ablaufen könnte. Zusammen mit dem sehr niedrigen Anteil der Masse 98 im Spektrum 4.2 erscheint es plausibel, daß in der Verdampferkugel der größte Teil von H₂SO₄ dissoziiert. Das Gleichgewicht einer solchen Dissoziation sollte gemäß Gleichung (4.6) stark vom Druck und damit von der Aerosolmenge abhängen. Drückt man die Schwe-

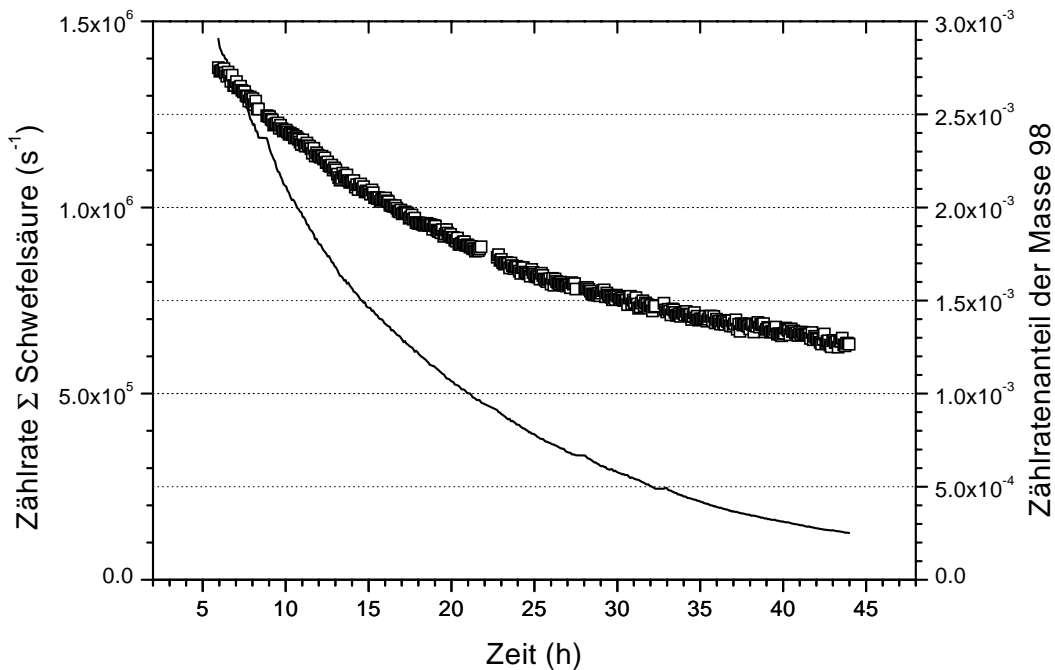


Abbildung 4.4: Zusammenhang von Aerosolmenge und Anteil des Mutterpeaks. Gegen die Zeit sind die Summe der Schwefelsäurezählraten (Linie) und der Anteil der Masse 98 an dieser Summe (offene Quadrate) aufgetragen.

felsäure in den Aerosolen durch die Summe der Zählraten auf den Massen 48, 64, 80 und 98 aus, so ergibt sich der in Abbildung 4.4 dargestellte Zusammenhang zwischen der Aerosolmenge und dem Zählratenanteil des Mutterpeaks. Die äquivalente Verwendung von Schwefelsäure- und Aerosolmenge ist dadurch gerechtfertigt, daß es sich um ein Referenzexperiment mit konstanter Aerosolzusammensetzung handelt. Man sieht, daß der Zählratenanteil der Masse 98 mit der Aerosolmenge stark

abnimmt. Damit nimmt der Dissoziationsgrad von H_2SO_4 mit abnehmender Aerosolmenge zu, wie man es aus dem Le Chatelierschen Prinzip erwarten würde. Insgesamt ist der Anteil von H_2SO_4 im Vergleich zu seinen Zersetzungsprodukten jedoch sehr gering.

Für eine weitere Dissoziation von SO_3 gemäß



ergibt sich aus Standardenthalpien und Standardentropien (siehe Chase [Cha98]) zusammen mit einem typischen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-8} mbar

$$\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} = 7$$

Die Reaktion ist möglich, wäre im Gleichgewicht aber deutlich weniger ausgeprägt als die Zersetzung von H_2SO_4 . Ihre Variation mit der Aerosolmenge ist auf Grund der anderen Stöchiometrie geringer, wie Gleichung (4.6) zeigt. Eine entsprechende Rechnung für die Zersetzung von SO_2 zu SO ergibt ein Partialdruckverhältnis von 10^{33} , so daß diese Reaktion sicher vernachlässigt werden kann.

Für die Ableitung von Aerosolzusammensetzungen und damit für die Kalibrierbarkeit des Systems sind folgende Aspekte von Bedeutung. H_2SO_4 dissoziiert fast vollständig in SO_3 und H_2O . Das dabei entstehende Wasser gibt zusätzliche Beiträge auf der Masse 18 und muß bei der Bestimmung von H_2O/H_2SO_4 -Molverhältnissen korrigiert werden. Der verbleibende H_2SO_4 -Anteil variiert zwar stark mit der Aerosolmenge, ist jedoch stets sehr gering. Daher ist die Unsicherheit für das aus Dissoziation des restlichen H_2SO_4 gebildeten H_2O auch gering und kann gegenüber dem Kalibrationsfehler vernachlässigt werden. Die ursprüngliche Schwefelsäure gelangt vor allem als SO_3 und teilweise auch SO_2 in die Ionenquelle. Dabei ist die Dissoziation von SO_3 weniger stark ausgeprägt und variiert nur schwach mit der Menge. Als Maß für die Schwefelsäure in den Aerosolen wird die Summe der Zählraten verwendet, die von den Massen 48, 64 und 80 dominiert wird. Es wird angenommen, daß die Variation im SO_3/SO_2 -Verhältnis und der Unterschied der Empfindlichkeiten für den Nachweis von SO_3 und SO_2 ausreichend klein sind. Dies wurde durch Tests im Rahmen der Kalibration bestätigt, was im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

4.2.2 Methode und Ergebnisse der H_2SO_4/H_2O -Kalibration

Das Verfahren zur Kalibration des Aerosolstrahlmassenspektrometers für binäre H_2SO_4/H_2O -Teilchen ist in der Diplomarbeit von Knopf [Kno99] beschrieben. Hier werden die wesentlichen Punkte zusammengefaßt. Das Prinzip besteht darin, dem System Teilchen bekannter Zusammensetzung zuzuführen und die resultierenden Zählratenverhältnisse für Wasser- und Schwefelsäurelinien zu bestimmen. Dabei werden die Teilchen in einem Flowreaktor konditioniert, in dem sich eine vorgegebene H_2SO_4/H_2O -Lösung befindet (siehe Abb. 4.5). Eine ähnliche Anordnung wurde auch von Lovejoy und Hanson [Lov95] verwendet. Die Lösung kontrolliert

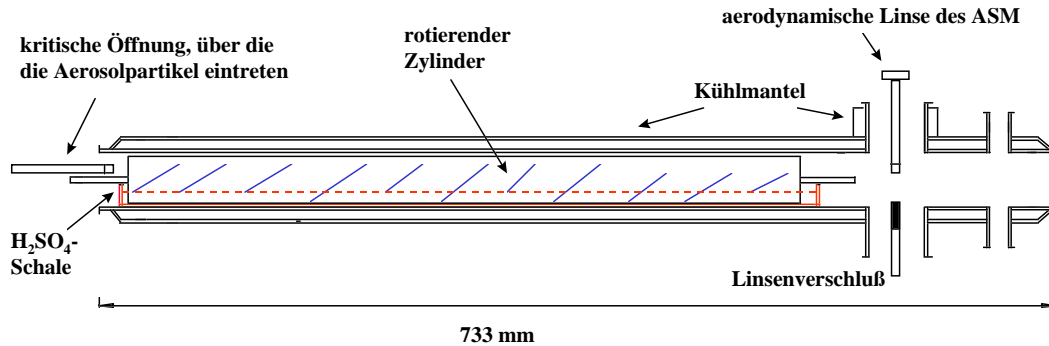


Abbildung 4.5: Schema des Flowreactors entnommen aus Knopf [Kno99]

die H₂O-Gasphase, die wiederum die Zusammensetzung der durchströmenden Teilchen bestimmt. Da die Teilchen so groß sind, daß der Kelvin-Effekt vernachlässigt werden kann, haben sie im Gleichgewicht die gleiche Zusammensetzung wie die Konditionierungslösung. Der im Flüssigkeitsschälchen rotierende Zylinder vergrößert die Oberfläche und verkürzt die Diffusionswege des Gases zu den Teilchen. Zudem ist der Flowreaktor so groß gewählt, daß das Gleichgewicht sicher erreicht wird. Kühlen des Reaktors ist nötig, um die H₂O-Gasphase zu senken, die bei Raumtemperatur

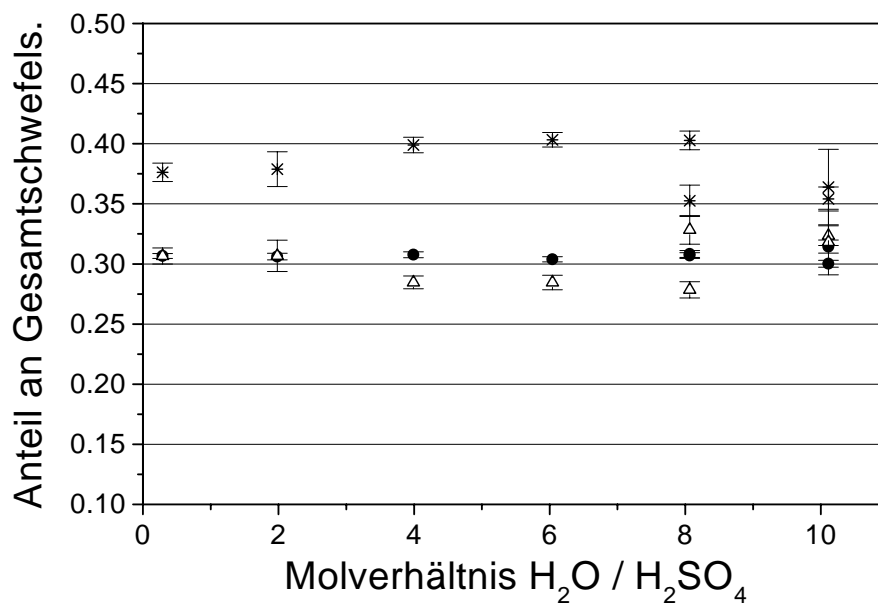


Abbildung 4.6: Anteile verschiedener Schwefelsäurefragmente an der Gesamtschwefelsäure entnommen aus Knopf [Kno99]. ●: Masse 48, △: Masse 64, *: Masse 80

mit einigen zehntel mbar trotz des guten Trennfaktors zwischen kondensierter Phase und Gasphase die Aerosolmessung überlagern würde.

Abbildung 4.6 zeigt die Zählratenanteile der Massen 48, 64 und 80 an der Zählratensumme für Messungen mit unterschiedlichen Teilchenzusammensetzungen. Dabei wird auch die Aerosolmenge im Bereich typischer AIDA-Experimente variiert. Man sieht, daß die Zählratenanteile nur gering schwanken. Dies bestätigt, daß die Zählratensumme als Maß für die Schwefelsäure in den Aerosolen verwendet werden kann, da sich die Kombination aus Schwankungen im SO_3/SO_2 -Verhältnis und unterschiedlichen Empfindlichkeiten für SO_3 und SO_2 offenbar nur gering auswirkt.

In Abbildung 4.7 sind die Ergebnisse der Kalibration dargestellt. Erläuterungen zur Erstellung der Ausgleichsgeraden finden sich bei Knopf [Kno99]. Über das Mol-

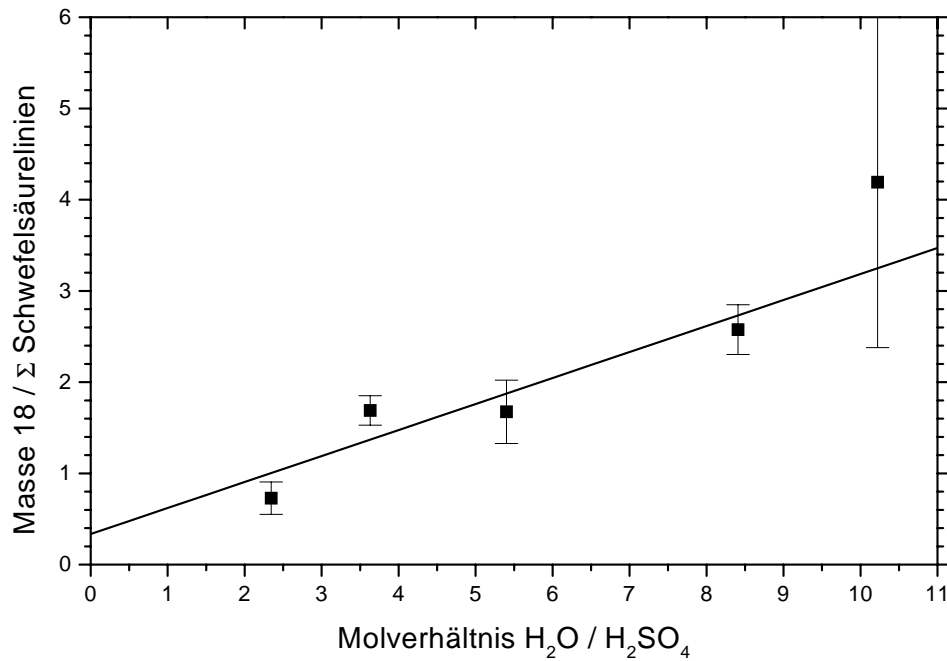


Abbildung 4.7: Kalibrationsgerade für binäre H_2SO_4/H_2O -Teilchen. Über den Molverhältnissen ist das gemessene Zählratenverhältnis zwischen der Masse 18 und der Summe der Schwefelsäuremassen aufgetragen. Die Gerade ist ein Fit an die Meßdaten [Kno99].

verhältnis der Konditionierungslösung wird das Zählratenverhältnis der Masse 18 und der Summe der Schwefelsäurelinien aufgetragen. Die Gerade ist ein Fit an die Meßwerte nach der Form

$$\frac{Signal_{18}}{\Sigma Schwefels. - Linien} = A + B \cdot Molv.H_2O/H_2SO_4 \quad (4.9)$$

mit

$$A = 0,34 \pm 0,23$$

$$B = 0,29 \pm 0,05$$

Der Achsenabschnitt A zeigt die Bildung von H_2O bei der Zersetzung reiner H_2SO_4 . Da H_2SO_4 stets vollständig zersetzt wird, muß der Achsenabschnitt gleich der Steigung sein, da ein mol reiner H_2SO_4 ein mol H_2O ergibt. Dies ist innerhalb des Fehlers gewährleistet. Durch Inversion der Gleichung (4.9) können an der AIDA gemessene Zählratenverhältnisse in Molverhältnisse umgerechnet werden.

4.3 System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

4.3.1 Dissoziation von HNO_3

Auch für HNO_3 muß eine mögliche Dissoziation an den Kugelwänden untersucht werden. Wie im vorhergehenden Kapitel bereits erwähnt, kann HNO_3 auf den Massen 63 (HNO_3^+), 46 (NO_2^+) und 30 (NO^+) nachgewiesen werden. Gelangt HNO_3 unzersetzt in die Ionenquelle, so ergibt sich ein Fragmentierungsmuster, das nur von den Einstellungen des Massenspektrometers abhängt. Diese sogenannte Ionenquellenfragmentierung wird, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, bei der Kalibration bestimmt. Es ergeben sich für die Massen 46 und 63 ein Zählratenverhältnis von 37 und für die Massen 30 und 63 ein Verhältnis von 15. Daraus resultiert ein Quotient von 2,5 für die Massen 46 und 30. Da die Einstellungen des Spektrometers nicht

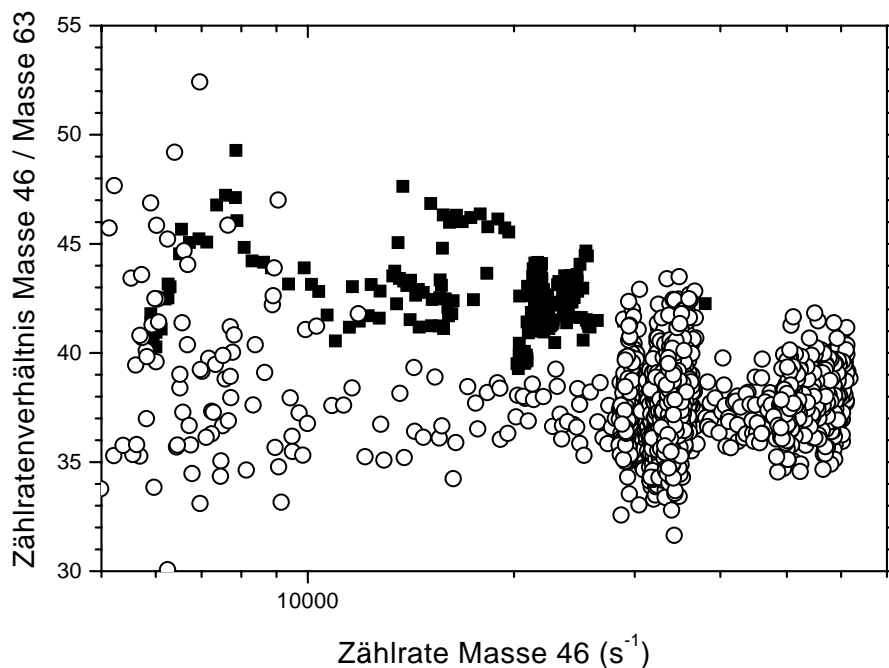


Abbildung 4.8: Zählratenverhältnis der Massen 46 und 63 aufgetragen über der Zählrate der Masse 46. Die offenen Kreise stammen von wasserreichen Teilchen, die ausgefüllten Quadrate von wasserarmen Teilchen.

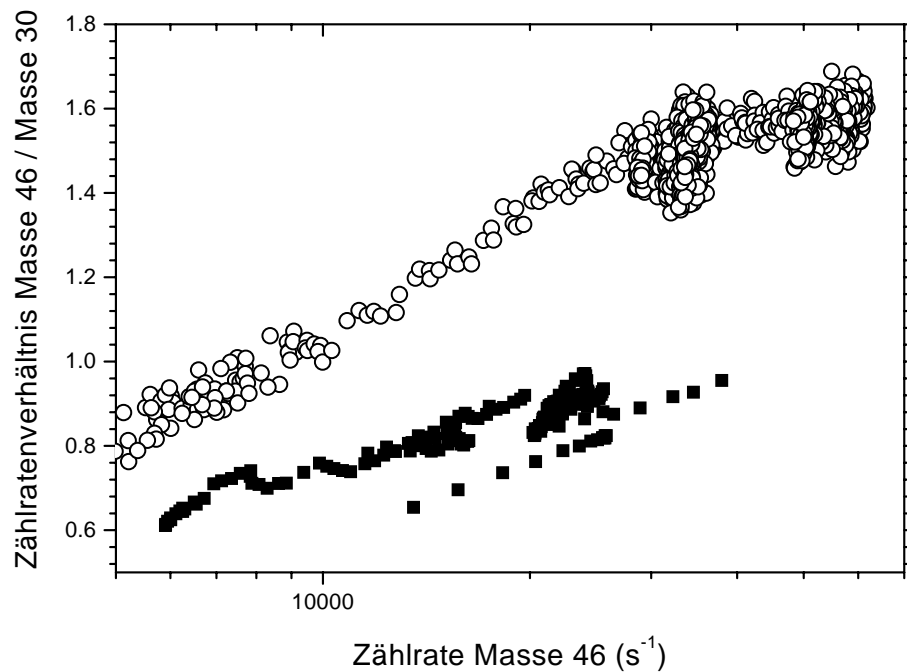


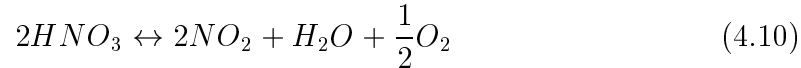
Abbildung 4.9: Zählratenverhältnis der Massen 46 und 30 aufgetragen über der Zählrate der Masse 46. Die offenen Kreise stammen von wasserreichen Teilchen, die ausgefüllten Quadrate von wasserarmen Teilchen.

verändert werden, sollten diese Verhältnisse konstant sein, wenn reine HNO_3 vorliegt.

Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen Zählratenverhältnisse für die Massenpaare 46/63 und 46/30, die an der AIDA gemessen wurden. Sie sind aufgetragen gegen die Zählrate der Masse 46 als vorläufiges Maß der HNO_3 -Menge in den Aerosolen. Es sind zwei Experimente dargestellt, wobei die offenen Symbole für wasserreiche und die ausgefüllten Symbole für wasserarme Teilchen stehen. Vergleicht man die Zählratenverhältnisse mit den Werten für reine HNO_3 , so entspricht nur das 46/63-Verhältnis wasserreicher Teilchen dem erwarteten Wert von 37, wobei aber auch für diese Teilchen das 46/30-Verhältnis unter dem Wert von 2,5 liegt. Außerdem sieht man, daß die Werte mit der HNO_3 -Menge variieren und auch vom Wassergehalt in den Teilchen abhängen. Für die wasserreichen Teilchen bedeutet das 46/63-Verhältnis von ca. 37, daß die beobachteten NO_2^+ -Ionen durch Fragmentierung von HNO_3 in der Ionenquelle entstehen. Das zu niedrige 46/30-Verhältnis zeigt zusätzliche NO^+ -Ionen, was darauf hindeutet, daß neben HNO_3 auch NO in die Ionenquelle gelangt. Dies ist umso ausgeprägter, je geringer die ursprüngliche HNO_3 -Menge ist. Für die wasserarmen Teilchen ergibt das erhöhte 46/63-Verhältnis zusätzliche NO_2^+ -Ionen, die auf NO_2 hindeuten. Bei den Kalibrationsmessungen wird auch die Ionenquellenfragmentierung von NO_2 untersucht. Dabei ergibt sich ein 46/30-Verhältnis von 0,6. Nimmt man also an, daß HNO_3 und NO_2 in die Ionenquelle gelangen, so ergäben sich 46/30-Verhältnisse zwischen 0,6 und 2,5 je nach Anteil der beiden Substanzen.

Die gemessenen 46/30-Verhältnisse für wasserarme Teilchen würden auf fast reines NO_2 hindeuten, was mit dem 46/63-Verhältnis schlecht vereinbar wäre. Daher liegt es nahe, daß neben HNO_3 und NO_2 auch NO in die Ionenquelle gelangt, wodurch das 46/30-Verhältnis erniedrigt wird.

Die Existenz von NO_2 und NO deutet auf folgende Zersetzungsreaktionen in der Kugel hin:



Aus tabellierten Standardenthalpien und Standardentropien (siehe Chase [Cha98]) lassen sich wieder die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen für 100°C berechnen. Mit den typischen H_2O - und O_2 -Partialdrücken von 10^{-7} mbar bzw. 10^{-8} mbar ergäben sich im Gleichgewicht folgende Partialdruckverhältnisse:

$$\frac{p_{\text{HNO}_3}}{p_{\text{NO}_2}} = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}}} = 4 \cdot 10^{-2}$$

Dabei muß aber wieder eingeschränkt werden, daß dies nur bedeutet, daß die Reaktionen aus thermodynamischer Sicht ablaufen könnten. Geschwindigkeit und damit Stoffmengenumsatz der Reaktionen hängen von der Überwindung von Energiebarrieren ab, worüber keine quantitativen Aussagen gemacht werden können. Aus dem Le Chatelierschen Prinzip ergibt sich, daß abnehmende Partialdrücke zu einer verstärkten Zersetzung führen, was vor allem in Abbildung 4.9 sehr gut zu erkennen ist. Wichtig ist auch zu berücksichtigen, daß der H_2O -Partialdruck in der Kugel, und damit der Wassergehalt der Aerosole, nur die Zersetzung von HNO_3 beeinflusst und nicht die weitere Dissoziation von NO_2 . So kann auch das Verhältnis zwischen gebildetem NO_2 und NO beeinflusst werden, da bei wasserarmen Teilchen die NO_2 -Bildung stärker ist als bei wasserreichen Teilchen, während die weitere Zersetzung in NO unbeeinflusst bleibt. Dies würde den beobachteten Unterschied im Dissoziationsverhalten der beiden Teilchentypen erklären.

Für die Auswertung ergeben sich aus dieser HNO_3 -Zersetzung zwei Probleme: Offenbar können unter den gegebenen Bedingungen alle drei Substanzen HNO_3 , NO_2 und NO in nicht zu vernachlässigenden Mengen auftreten. Daher muß bei der Bestimmung der ursprünglich unzersetzten HNO_3 in den Aerosolen nach den Zersetzungsprodukten differenziert werden. Zum anderen wird bei der Dissoziation auch H_2O gebildet, das die Messung des Wassergehaltes in den Aerosolen verfälschen kann. Anders als bei H_2SO_4 , wo die Vereinfachung einer kompletten Zersetzung gerechtfertigt ist, hängt bei HNO_3 das Ausmaß der Dissoziation stark von Aerosolmenge und Wassergehalt der Aerosole ab. Im Abschnitt 4.3.3 wird gezeigt, wie man aus den Zählraten auf den Massen 30, 46 und 63 das Ausmaß der Zersetzung berechnen kann, so daß man sowohl auf die ursprünglich unzersetzte HNO_3 , als auch auf die notwendige Wasserkorrektur schließen kann. Dazu benötigt man aber einerseits die bereits

erwähnten Ionenquellenfraktionierungen der Substanzen HNO₃ und NO₂, und andererseits die Empfindlichkeiten des Systems für HNO₃, NO₂, NO und H₂O. Diese Parameter liefert die Kalibration, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

4.3.2 Methode und Ergebnisse der HNO₃/H₂O-Kalibration

A. Kohlmann [Koh00] hat im Rahmen seiner Doktorarbeit eine Apparatur entwickelt, mit der die Aerosolanalyseapparaturen bezüglich H₂O, HNO₃ und HCl kalibriert werden können, wengleich letzteres für die AIDA-Apparatur noch nicht durchgeführt wurde. Für eine genaue Beschreibung sei auf diese Arbeit verwiesen. Anders als beim System H₂SO₄/H₂O werden Gase kalibriert, indem in der Verdampferkugel bekannte Partialdrücke der jeweiligen Substanz erzeugt werden. Die Bestimmung der Empfindlichkeit erfolgt aus dem Quotienten von Zählrate und Partialdruck. Außerdem kann der Stoffmengenfluß ermittelt werden, der aus der Verdampferkugel in Richtung Ionenquelle strömt, so daß man die Empfindlichkeiten auch als Zählrate pro Stoffmengenfluß ausdrücken kann, was im Folgenden als Darstellung gewählt wird.

Die Kalibration für Wasser kann sehr genau erfolgen. Für die H₂O-Empfindlichkeit gemessen auf der Masse 18 ergibt sich

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^{18} = (1,69 \pm 0,03) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$$

Dabei folgt die Einheit mol⁻¹ aus Zählrate in s⁻¹ dividiert durch Stoffmengenfluß in mol/s.

Für HNO₃ erweist sich die Empfindlichkeitsbestimmung auf Grund der Dissoziation als schwieriger. Allerdings kann man sich zu Nutze machen, daß die Zersetzung mit zunehmender Stoffmenge abnimmt und schließlich zu vernachlässigen ist, wie bei Kohlmann [Koh00] gezeigt wird. Da keine Dissoziation mehr vorliegt, geben die gemessenen Zählratenverhältnisse die Ionenquellenfragmentierung von HNO₃ für dieses Spektrometer wieder. Wie bereits erwähnt, erhält man folgende Zählratenverhältnisse

$$46/63 = 37 \pm 2$$

$$30/63 = 15 \pm 3$$

$$46/30 = 2,5 \pm 0,5$$

wobei der letzte Wert aus den vorhergehenden abgeleitet ist. Diese Verhältnisse spiegeln sich auch in den ermittelten HNO₃-Empfindlichkeiten wieder:

$$\lambda_{\text{HNO}_3}^{63} = (6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{HNO}_3}^{46} = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{HNO}_3}^{30} = (10 \pm 2) \cdot 10^{16} \text{ mol}^{-1}$$

Verringert man die Stoffmenge, so kommt es zu Zersetzung, die jedoch geringer ist als bei den AIDA-Messungen, da man aus technischen Gründen so geringe Partialdrücke in der Kugel nicht erzeugen kann. Die spezielle Situation bei der Kalibration bewirkt, daß als Zersetzungsprodukt nur NO_2 auftritt und NO vernachlässigt werden kann, wie bei Kohlmann [Koh00] an Hand von Zählratenverhältnissen begründet wird. Man muß dabei bedenken, daß trockenes HNO_3 -Gas zugeführt wird, so daß, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, die Zersetzung zu NO_2 wegen des sehr geringen Wasserpartialdruckes in der Kugel verstärkt erfolgt. Unter Verwendung der Masse 63, die von NO_2 nicht beeinflußt wird, kann die vorhandene HNO_3 sowohl was die Zählraten auf den Massen 30 und 46 als auch was den Partialdruck betrifft subtrahiert werden. Dadurch erhält man für das verbleibende NO_2 das Ionenfragmentierungsverhältnis 30/46 und die Empfindlichkeiten

$$30/46 = 1,7 \pm 0,5$$

$$\lambda_{\text{NO}_2}^{46} = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{NO}_2}^{30} = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$$

Das Fehlen von NO erleichtert zwar die Kalibration der anderen Substanzen, doch fehlt damit dessen Empfindlichkeit, die für die Auswertung benötigt wird. Daher werden gemessene Stickstoffempfindlichkeiten mit Hilfe von Literaturdaten zu Ionisierungsquerschnitten auf NO umgerechnet. Die mit der Apparatur sehr genau meßbare N_2 -Empfindlichkeit beträgt

$$\lambda_{\text{N}_2}^{28} = (2,57 \pm 0,06) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$$

Mit Hilfe von totalen Ionisierungsquerschnitten aus der Zusammenstellung von Kieffer [Kie65, Tat32, Eng65] und bei NIST [NIS] tabellierten Massenspektren kann das Verhältnis der Empfindlichkeiten von NO gemessen auf der Masse 30 und N_2 gemessen auf der Masse 28 berechnet werden, wobei die nahe beieinander liegenden Massen Unsicherheiten auf Grund von Massendiskriminierungseffekten minimieren. Dabei erhält man aus den Literaturdaten

$$\lambda_{\text{NO}}^{30} = (1,2 \pm 0,1) \cdot \lambda_{\text{N}_2}^{28}$$

Der Fehler des Umrechnungsfaktors ergibt sich aus den Schwankungen der Literaturwerte. Somit erhält man für die NO -Empfindlichkeit

$$\lambda_{\text{NO}}^{30} = (3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ mol}^{-1}$$

4.3.3 Rückrechnung auf Dissoziationsprodukte von HNO₃

Mit Hilfe der Kalibrationsergebnisse kann man aus Zählratenverläufen, wie sie in Abbildung 4.10 für ein AIDA-Experiment mit binären HNO₃/H₂O-Teilchen dargestellt sind, die Stoffmengenflüsse der einzelnen Substanzen HNO₃, NO₂ und NO ableiten. Dazu werden die mit *ZR* abgekürzten Zählraten in spezifische Signale $S_{\text{Substanz}}^{\text{Masse}}$ umgerechnet, wobei man sich die bekannten Ionenquellenfragmentierungen zu Nutze macht

$$S_{\text{HNO}_3}^{63} = ZR63$$

$$S_{\text{HNO}_3}^{46} = ZR63 \cdot 37$$

$$S_{\text{HNO}_3}^{30} = ZR63 \cdot 15$$

$$S_{\text{NO}_2}^{46} = ZR46 - ZR63 \cdot 37$$

$$S_{\text{NO}_2}^{30} = 1,7 \cdot (ZR46 - ZR63 \cdot 37)$$

$$S_{\text{NO}}^{30} = ZR30 - ZR63 \cdot 15 - 1,7 \cdot (ZR46 - ZR63 \cdot 37)$$

Die spezifischen Signale ergeben zusammen mit den Empfindlichkeiten die Stoffmengenflüsse an HNO₃, NO₂ und NO aus der Kugel. Die Summe liefert dann das ursprünglich unzersetzte HNO₃. In Abbildung 4.11 sind die Anteile der verschiedenen Substanzen an dieser Summe dargestellt, wie sie sich ergeben, wenn man obigen Algorithmus auf die Zählratenverläufe in Abbildung 4.10 anwendet. Man sieht sehr gut die Antikorrelation von Aerosolmenge und Dissoziation, die bewirkt, daß der Anteil an unzersetzter HNO₃ um so größer ist, je mehr Aerosol in die Kugel gelangt. Dies wird besonders beim Teilcheneinlaß bei Stunde 8,4 deutlich.

Mit Hilfe der berechneten NO- und NO₂-Flüsse F_{NO} bzw. F_{NO_2} , kann man auch die Wassermenge bestimmen, die durch Dissoziation entstanden ist. Diese muß von der aus der Zählrate auf Masse 18 und der entsprechenden Empfindlichkeit bestimmten Gesamtwassermenge abgezogen werden. Da jedes NO-Molekül aus einem NO₂-Molekül stammt, und bei der Bildung von zwei NO₂-Molekülen ein H₂O-Molekül entsteht, gilt für den Stoffmengenfluß an Dissoziationswasser $F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{diss}}$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{diss}} = \frac{1}{2}(F_{\text{NO}} + F_{\text{NO}_2}) \quad (4.12)$$

Aus dem damit korrigierten H₂O und der ursprünglich unzersetzten HNO₃, die man durch Summation erhält, kann man direkt das H₂O/HNO₃-Molverhältnis in den Aerosolen berechnen.

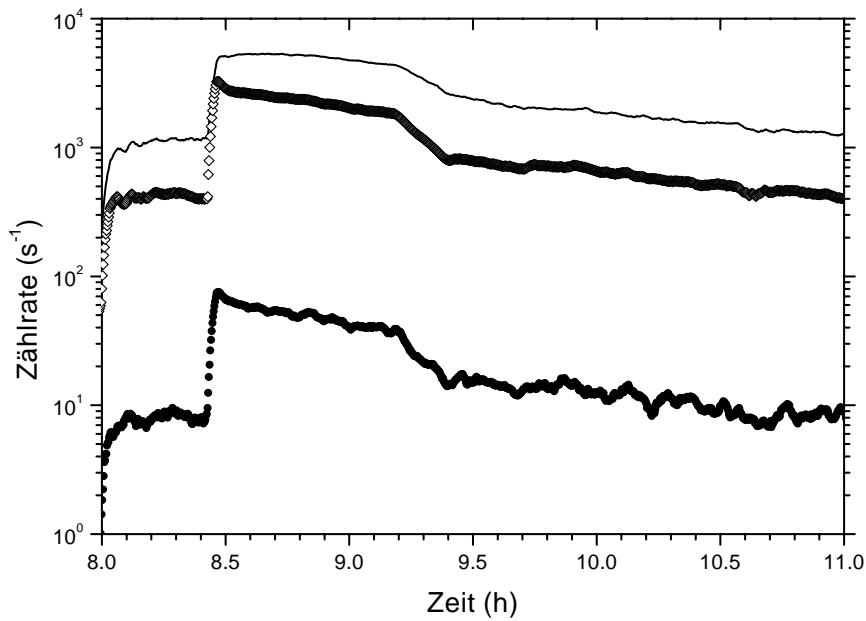


Abbildung 4.10: Zählraten der kondensierten HNO₃ und ihrer Dissoziationsprodukte für ein Experiment mit binären HNO₃/H₂O-Teilchen. Die Massen 30 (Linie), 46 (offene Raute) und 63 (ausgefüllte Kreise) sind gegen die Zeit aufgetragen.

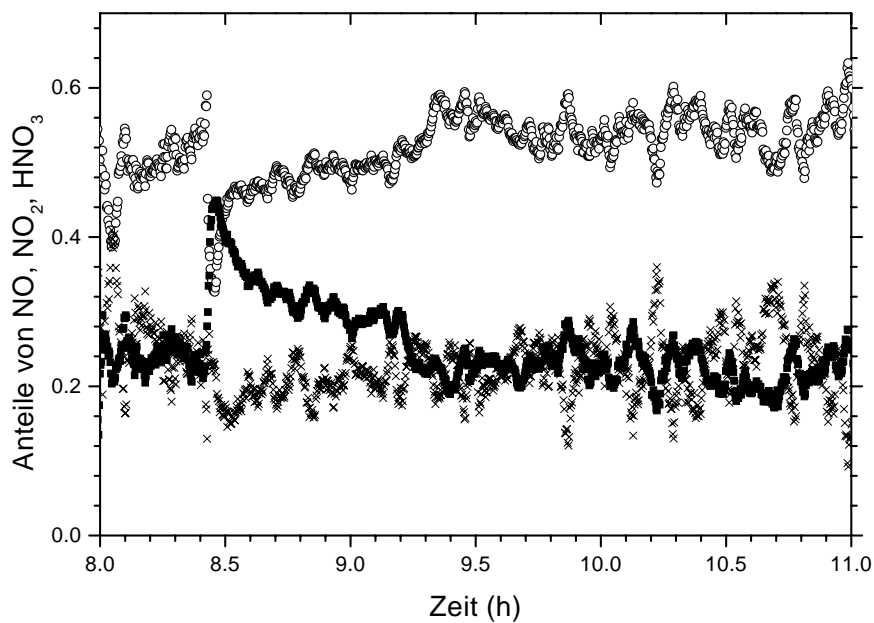


Abbildung 4.11: Errechnete Anteile von NO (offene Kreise), NO₂ (Kreuze) und HNO₃ (ausgefüllte Quadrate) an der Summe dieser Substanzen für die Teilchen von Abb. 4.10.

4.4 Bestimmung ternärer Teilchenzusammensetzungen

Zur Bestimmung ternärer Teilchenzusammensetzungen müssen die beiden in 4.2 und 4.3 aufgezeigten Verfahren kombiniert werden. Dabei ergibt sich die Reihenfolge des Vorgehens aus den notwendigen Korrekturen auf Grund der Dissoziationsprozesse. Zunächst berechnet man die HNO_3 -, NO_2 - und NO -Flüsse, wie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben. Dies liefert auch den Stoffmengenfluß des ursprünglich unzersetzten HNO_3 und des Dissoziationswassers. Dieses wird mittels der Empfindlichkeit $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^{18}$ in eine Zählrate auf der Masse 18 umgerechnet, so daß es vom Gesamtaerosol-signal auf dieser Masse abgezogen werden kann. Dadurch ist der Einfluß der HNO_3 auf die Wassermessung korrigiert.

Das verbleibende Signal liefert zusammen mit der Summe der Schwefelsäurezählraten das $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molverhältnis. Hierzu wird die Kalibrationsgerade aus Abschnitt 4.2.2 verwendet, um Zählratenverhältnis in Molverhältnis umzurechnen.

Ternäre Teilchen besitzen meist große $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molverhältnisse, da eine gute Löslichkeit von HNO_3 verdünnte Aerosole voraussetzt. In diesem Fall ist die Auswirkung der H_2SO_4 -Zersetzung auf die Wassermessung gering. Für jedes mol H_2SO_4 muß ein mol H_2O abgezogen werden, da die H_2SO_4 praktisch komplett dissoziiert. Das $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molverhältnis liefert einen Korrekturfaktor für die Zählrate auf der Masse 18, der nahe bei eins liegt. Durch Multiplikation mit diesem Faktor ergibt sich das zersetzungsfreie Wassersignal.

Mit Hilfe der H_2O -Empfindlichkeit kann hieraus der Stoffmengenfluß an H_2O berechnet werden. Dividiert man diesen Fluß durch den der ursprünglichen HNO_3 , so erhält man das $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnis in den Aerosolen. Dadurch ist die Zusammensetzung der Teilchen bestimmt und die Molverhältnisse können in Gewichtsanteile der einzelnen Substanzen umgerechnet werden.

4.5 Fehler-Analyse

Die Fehler der am Ende erhaltenen Molverhältnisse oder Gewichtsanteile setzen sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen, die im Rahmen einer Fehlerfortpflanzungsrechnung berücksichtigt werden. Dabei sind die einzelnen Fehlerquellen je nach Größe und Auswirkung auf das Endergebnis unterschiedlich zu gewichten.

Die an der AIDA ermittelten Zählraten enthalten neben ihrem statistischen Fehler und der Unsicherheit der Untergrundkorrektur einen Fehler aus der Empfindlichkeitskorrektur des Multipliers. Dieser variiert je nach Meßbedingung zwischen 1 und 7 % und bestimmt maßgeblich die Unsicherheit der Zählraten. Durch Anpassung der Integrationsintervalle an die Größe der Zählraten und eine sorgfältige Untergrundkorrektur sind der statistische Fehler und der Fehler der Untergrundkorrektur vergleichsweise gering. Eine Ausnahme stellt hier nur die Masse 63 dar, auf die noch eingegangen wird.

Bei binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen legen Form und Unsicherheit der Kalibrationsgeraden fest, wie stark sich der Zählratenfehler auf den Fehler des Molverhältnisses

auswirkt. Dies wird bei Knopf [Kno99] diskutiert. Typische Zählratenfehler von 5 % ergeben für wasserreiche Teilchen einen Gewichtsprozentfehler von ca. 3 Gew%, der für Teilchen mit 70 Gew% H_2SO_4 auf 5 Gew% ansteigt, was an der Unsicherheit des Achsenabschnitts der Kalibrationsgerade liegt.

Die Unsicherheiten für die Kalibration von HNO_3 und H_2O über die Gasphase werden bei Kohlmann [Koh00] erläutert. In Abschnitt 4.3.2 sind jeweils die Fehler mit angegeben. Während die Empfindlichkeiten für H_2O auf Masse 18 und HNO_3 auf Masse 63 sehr genau gemessen werden können, liegt der größte Fehler in der Bestimmung der Ionenquellenfragmentierungen, der sich dann auch auf die Ableitung der NO_2 -Empfindlichkeit auswirkt. Der Fehler der NO -Empfindlichkeit ist durch die Unsicherheit der Literaturwerte bestimmt.

Die Fehler der Ionenquellenfragmentierungen können sich auf die Gesamtgenauigkeit stark auswirken, da sie zur Berechnung der spezifischen Signale aus den Zählraten benötigt werden. Hier kommt bei geringen Aerosolmengen auch der Zählrate auf der Masse 63 eine besondere Bedeutung zu, da sie zusammen mit den Ionenquellenfraktionierungen die Beiträge der HNO_3 auf den Massen 46 und 30 liefert. Zwar wird dieser Masse eine besonders lange Meßzeit eingeräumt, doch ist ihr Fehler dennoch deutlich höher als bei den anderen Zählraten, die bedeutend größer sind. Hier bestehen Limitierungen durch die notwendige Zeitauflösung der Messungen. Dadurch hängt die erreichbare Genauigkeit von der Aerosolmenge ab. Bei typischen Aerosolmengen ist sie nur durch die Kenntnis der Ionenquellenfragmentierungen begrenzt, bei sehr niedrigen Aerosolmengen nimmt sie allerdings wegen des zusätzlichen Fehlers der Zählrate auf Masse 63 stark ab.

Liegen Meßsituationen vor, bei denen auf Grund der beobachteten Zählratenverhältnisse die Zahl der vorhandenen Substanzen HNO_3 , NO_2 und NO eingeschränkt werden kann, so vereinfacht sich die Rechnung und steigt die Genauigkeit. Dieser Fall liegt bei den ternären Messungen vor, bei denen der Wassergehalt groß ist gegenüber dem HNO_3 -Anteil. Dadurch tritt, wie bereits gezeigt, kein NO_2 auf, so daß die Berechnung der spezifischen Signale stark vereinfacht werden kann. Damit sinkt der Einfluß der Ionenquellenfraktionierungen auf die Fehlerrechnung und die Genauigkeit nimmt zu. Bei den einzelnen Experimenten wird der Fehler jeweils angegeben und der Einfluß auf die Interpretation der Daten diskutiert.

Kapitel 5

Experimente mit binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen

In Abhängigkeit von Temperatur und H_2O -Partialdruck nehmen $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole in der Kammer Wasser auf. Dieser Prozeß wird quantitativ untersucht, indem die Zusammensetzung der Teilchen, die Temperatur und der H_2O -Partialdruck als Funktion der Zeit bestimmt werden.

Die Messung der Teilchenzusammensetzung kann, bei Kenntnis von Temperatur T und Wasserpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$, zur Verifizierung von Modellen verwendet werden, die den Verlauf der Teilchenzusammensetzung als Funktion von T und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ beschreiben. Außerdem kann aus dem Verlauf von Zusammensetzung und Temperatur im Phasendiagramm auf Phasenübergänge geschlossen werden.

5.1 Ergebnisse

Zur Untersuchung binärer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole wurden konzentrierte Schwefelsäureteilchen in die AIDA-Kammer eingeleitet. Die injizierte Aerosolmenge nahm durch Sedimentation und Diffusion zu den Wänden mit der Zeit exponentiell ab. Innerhalb der zwei Tage, die ein Experiment umfaßte, sank die Sulfatmenge von ca. 100 ppbv auf ca. 0,5 ppbv, wie Filtermessungen zeigten. Die Teilchendurchmesser lagen im $\text{sub}\mu\text{m}$ -Bereich und entsprachen der im Kapitel 3 gezeigten Größenverteilung.

Neben Langzeitexperimenten bei konstanten Kammerbedingungen, die als Referenz zum Test der Instrumentierung dienten, wurden Temperaturzyklen durchlaufen. Die Temperatur in der Kammer wurde stufenweise gesenkt und anschließend wieder erhöht. Der betrachtete Temperaturbereich erstreckte sich von 188 – 235 K und umfaßte somit die stratosphärischen Werte über den Polen und in mittleren Breiten.

Abbildung 5.1 zeigt die Meßbedingungen eines Referenzexperimentes, bei dem die Zusammensetzung der Aerosole über zwei Tage hinweg bei konstanter Temperatur und konstantem Taupunkt gemessen wurde. Die Temperatur lag etwa bei 232 K, wobei die Sensoren eine absolute Genauigkeit von 0,2 K besitzen. Auf Grund von Temperaturinhomogenitäten in der Kammer betrug die Unsicherheit der Temperaturbestimmung ca. 0,5 K. Der Taupunkt lag bei 212 K, was einem H_2O -Mischungsverhält-

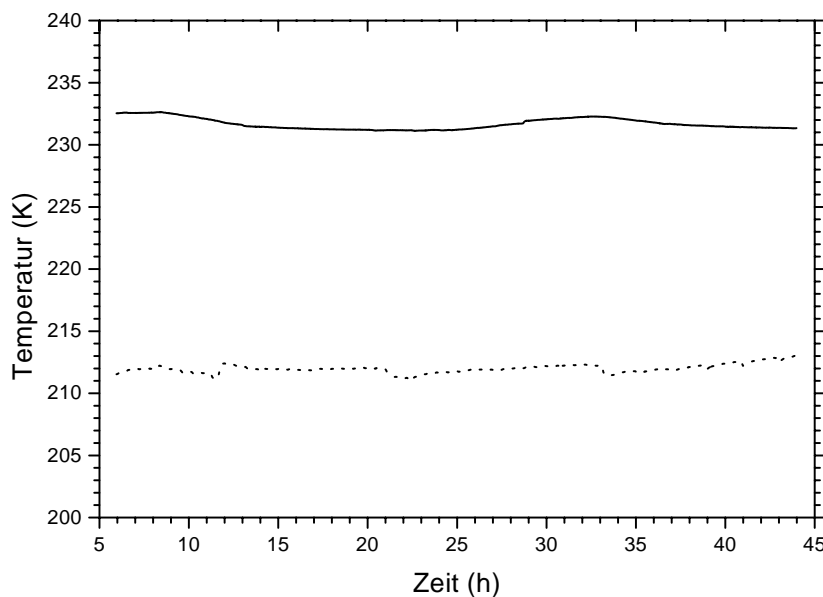


Abbildung 5.1: Verlauf der mittleren Gastemperatur (durchgezogen) und der Taupunkttemperatur (gepunktet) für das Referenzexperiment. Die Werte sind gegen die Dauer des Experimentes aufgetragen.

nis von 67 ppmv bezogen auf 140 mbar entspricht. Für die Messung wurde der Wasserpartialdruck gegenüber stratosphärischen Werten erhöht, da dies die Taupunkt-messung erleichterte. Aus den Schwankungen der Taupunktwerte wurde ein Fehler von ± 1 K abgeleitet.

In Abbildung 5.2 ist die gemessene Zusammensetzung der Teilchen im Verlauf dieses Experimentes dargestellt. Es ergaben sich Werte zwischen 65 und 70 Gew.%, wobei die Variation im Bereich des Meßfehlers lag, der ca. 4 Gew.% betrug. Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, wurde die Zusammensetzung aus dem Zählratenverhältnis der Masse 18 und der Summe der Schwefelsäurelinien bestimmt. Hierbei wurde alleine der Aerosolanteil an den Zählraten betrachtet, und die Kalibrationsgerade für das System H_2SO_4/H_2O (Abb. 4.7) erlaubte die Konversion von Zählratenverhältnissen in Molverhältnisse bzw. Gewichtsanteile.

Neben solchen Referenzexperimenten, die zum Test des Verfahrens und der Meßtechnik dienten, wurden injizierte Teilchen Temperaturänderungen unterworfen. Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen Meßverlauf und Teilchenzusammensetzung von solchen Experimenten. Die AIDA-Kammer wurde von 231 bzw. 235 K über zwei Stufen auf 188 – 189 K gekühlt und anschließend wieder stufenweise erwärmt. Eingezeichnet ist der Verlauf der mittleren Gastemperatur. Die Temperaturmessungen auf den verschiedenen Niveaus der Kammer variierten nur gering. In Bodennähe kam es allerdings beim Abkühlen zu zwischenzeitlichen Abweichungen von bis zu 2 K. Die Temperaturen in Höhe der Probenahme des Aerosolstrahlmassenspektrometers stimmten jedoch gut mit der mittleren Gastemperatur überein, so daß diese für die Zusammensetzung der Teilchen entscheidend war. Sie ließ sich mit einer Genau-

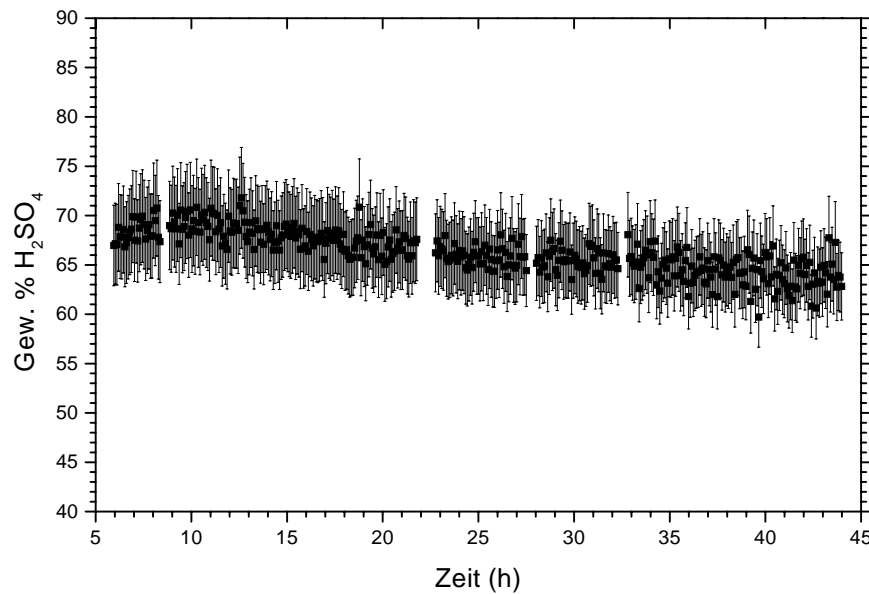


Abbildung 5.2: Gemessene Aerosolzusammensetzung ausgedrückt in Gewichtsanteilen H_2SO_4 mit experimentellem Fehler. Die Werte sind gegen die Dauer des Experimentes aufgetragen.

igkeit von 0,5 K bestimmen.

Die Messungen wurden bei Taupunkten von 208 bzw. 214 K begonnen, was H_2O -Mischungsverhältnissen von 39 bzw. 88 ppm bezogen auf 140 mbar entspricht. Diese Taupunkttemperaturen blieben konstant, solange sie unter den Temperaturen der Kammerwand lagen. Danach bildete sich Eis auf den Wänden, das im Weiteren den Wasserpartialdruck bestimmte. Er war gleich dem Wasserdampfdruck über Eis, so daß der Taupunkt der Wandtemperatur folgte, die beim Abkühlen unter der Gastemperatur lag. Dadurch ergaben sich die Abweichungen zwischen Taupunkttemperatur und Gastemperatur beim Abkühlen. Beim Aufwärmen folgte der Taupunkt der Wandtemperatur und entkoppelte von dieser, wenn sie den Anfangswert des Taupunktes passierte. Der Fehler der Taupunktsbestimmung ließ sich wieder mit ± 1 K abschätzen.

Den Darstellungen der experimentellen Bedingungen sind jeweils die gemessenen Teilchenzusammensetzungen gegenübergestellt. Diese umfassen leider nicht den gesamten Experimentverlauf, da zwischenzeitlich Probleme bei der Fokussierung des Aerosolstrahls auftraten. Abbildung 5.3 zeigt deutlich die Aufnahme von Wasser, wenn die Temperatur bei konstantem Taupunkt sank. In diesem Fall nahm die relative Feuchte zu, was zu wasserreicheren Teilchen führte. Entsprechend gaben am Ende des Experimentes die Teilchen wieder Wasser ab, und die alte Zusammensetzung wurde wieder erreicht. In den Phasen der Eissättigung änderte sich die Zusammensetzung nur wenig, wie Abbildung 5.4 zeigt. Der Fehler bei der Bestimmung der Gewichtsanteile lag bei diesen Experimenten bei 3 – 4 Gew. %.

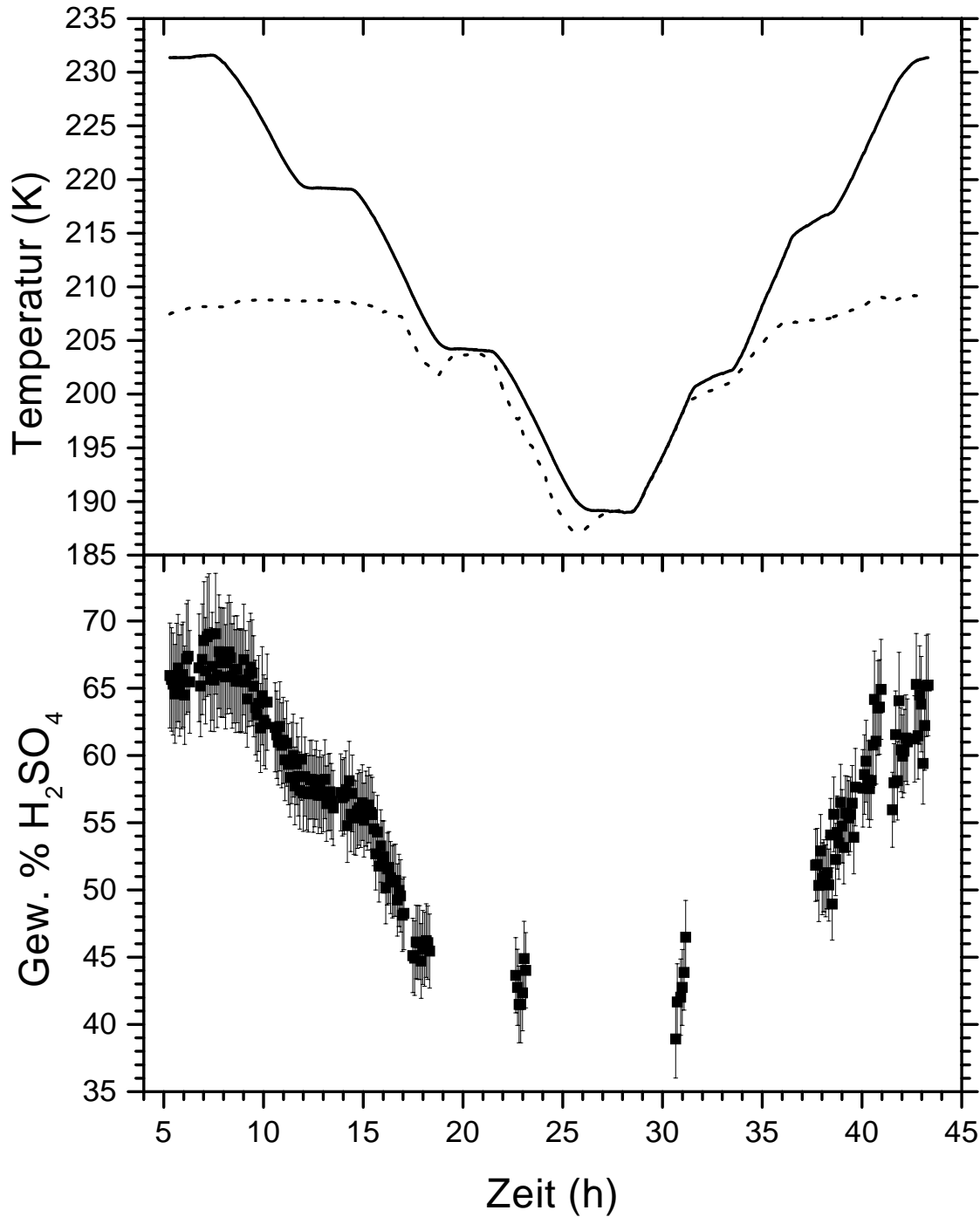


Abbildung 5.3: Ergebnisse des ersten Experimentes mit Temperaturvariation aufgetragen gegen die Dauer des Experimentes: oben die mittlere Gastemperatur (durchgezogen) und die Taupunktstemperatur (gepunktet), unten die Aerosolzusammensetzung ausgedrückt in Gewichtsanteilen H_2SO_4 mit experimentellem Fehler.

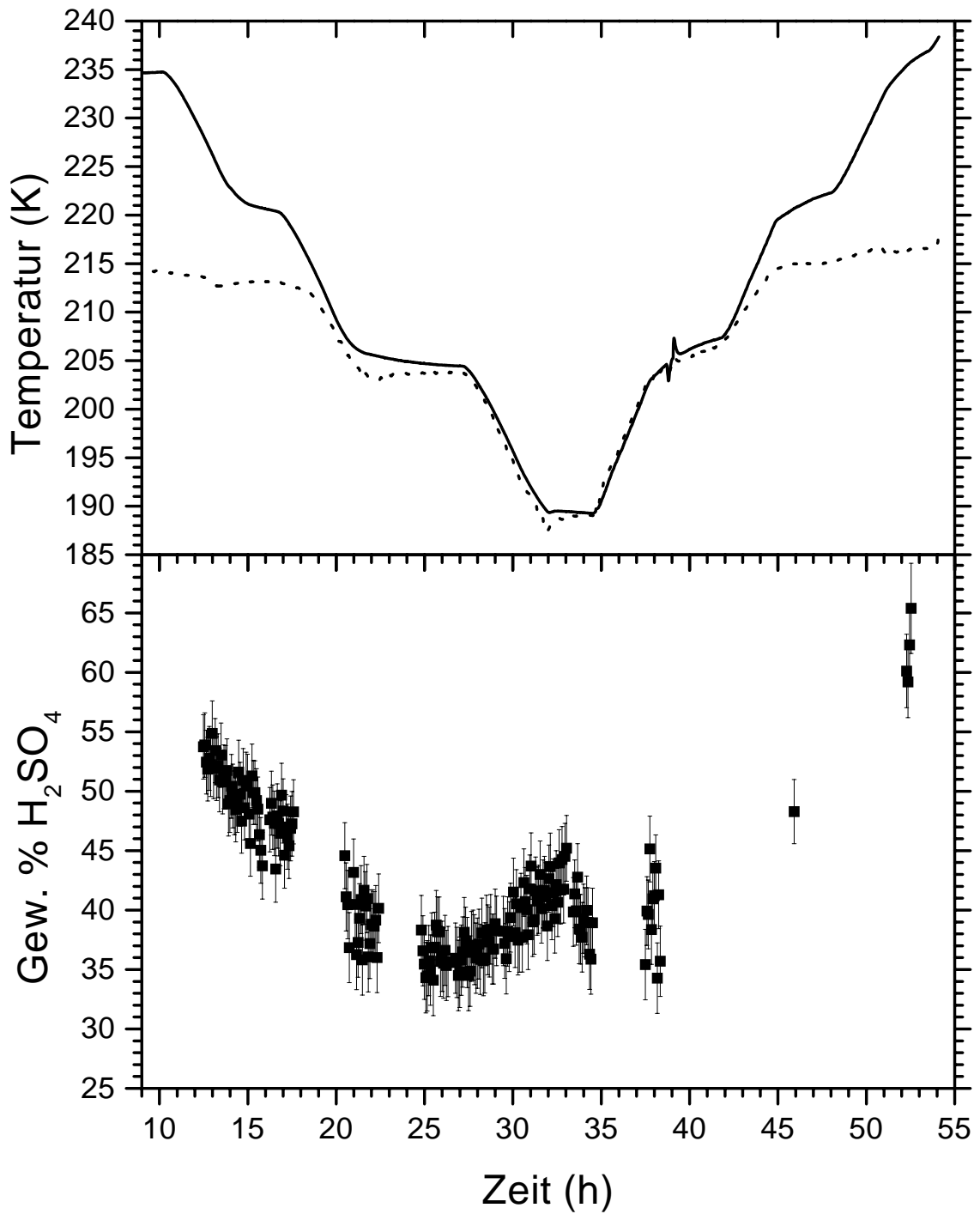


Abbildung 5.4: Ergebnisse des zweiten Experimentes mit Temperaturvariation aufgetragen gegen die Dauer des Experimentes: oben die mittlere Gastemperatur (durchgezogen) und die Taupunkttemperatur (gepunktet), unten die Aerosolzusammensetzung ausgedrückt in Gewichtsanteilen H_2SO_4 mit experimentellem Fehler.

5.2 Diskussion

5.2.1 Modellvergleich der Teilchenzusammensetzung

Die beobachtete Reversibilität der Teilchenzusammensetzung beim Erwärmen läßt vermuten, daß die Teilchen flüssig blieben. Dies stände auch im Einklang mit anderen Labormessungen, die in Kapitel 2 beschrieben wurden. Sie stimmen größtenteils darin überein, daß binäre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen nur bei deutlicher Übersättigung gegenüber Eis durch homogene Nukleation von Eis im Lösungströpfchen gefrieren können. Es liegt daher nahe, die beobachteten Zusammensetzungen der Teilchen mit Modellrechnungen für unterkühlte flüssige Aerosole zu vergleichen.

Dabei wird eine analytische Form des Gleichgewichtsmodells von Carslaw et al. [Car95a] verwendet. Dieser Programmcode ist allgemein zugänglich und stellt eine Vereinfachung des ausführlichen Modells von Carslaw et al. [Car95b] dar, das das System $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ für stratosphärische Bedingungen beschreibt. Das umfassende Programm ist rechnerisch aufwendiger, da der Zusammenhang von Aktivitätskoeffizienten und Zusammensetzung der Teilchen iterative Rechnungen nötig macht. In das Modell gehen Arbeiten von Clegg und Brimblecombe ein, die auch speziell das binäre System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ untersuchten (siehe Clegg und Brimblecombe [Cle95]). Die wesentliche Vereinfachung der analytischen Version besteht darin, daß die effektive Henrykonstante H^* und die Lösungskonzentrationen für das ternäre System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aus den Eigenschaften der beiden binären Systeme $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet werden. Hierzu wurden die Ergebnisse des ausführlichen Modells für die binären Systeme als Polynome der Temperatur T und des Wasserpartialdruckes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ parametrisiert. Unter der weiteren Annahme, daß der Wasserpartialdruck als konstant betrachtet werden kann, werden aus T und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ die Werte für die binären Systeme berechnet. Die Hinzunahme der vorgegebenen Gesamtmengen an HNO_3 und H_2SO_4 erlaubt es, hieraus die Zusammensetzung des ternären Systems zu berechnen. Dabei wird auf Massenerhaltung der Gesamt- HNO_3 geachtet und ihre Aufteilung zwischen Gasphase und kondensierter Phase bestimmt. H_2SO_4 dagegen befindet sich unter polaren stratosphärischen Bedingungen nur in der kondensierten Phase.

Dieser Rückgriff auf die binären Systeme schränkt die Genauigkeit der vereinfachten Modellversion für die Berechnung ternärer Zusammensetzungen ein, wie im nächsten Kapitel diskutiert wird. Für das binäre System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ bleibt jedoch die Genauigkeit des ausführlichen Modellcodes erhalten, der zur Parametrisierung verwendet wurde. Dabei muß jedoch die Annahme eines konstanten Wasserpartialdruckes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ gerechtfertigt sein. Wenn die Menge des kondensierten H_2O gegenüber dem Wasser in der Gasphase vernachlässigt werden kann, bleibt der H_2O -Partialdruck durch die Wasseraufnahme in die Teilchen unbeeinflusst, und die Vereinfachung ist erlaubt. Bei den AIDA-Experimenten lag die maximale Sulfatmenge zu Beginn eines Experimentes bei ca. 100 ppbv, während das H_2O -Mischungsverhältnis mit 40–90 ppmv fast drei Größenordnungen höher war. Daher wurde die Gasphase durch die Wasseraufnahme in die Teilchen nicht meßbar beeinflusst. Kontrollierte Eis an den Kammerwänden den Wasserpartialdruck, kompensierte die Nachlieferung von

den Wänden die Aufnahme in die Teilchen, so daß eine konstante H_2O -Gasphase automatisch gewährleistet war. Es muß auch angemerkt werden, daß mit dem Taupunkthygrometer Gesamtwasser bestimmt wird, da die Teilchen bei der Probenahme verdampfen. Man mißt also nicht den H_2O -Partialdruck alleine, sondern die Summe aus Partialdruck und kondensiertem Wasser. Doch selbst bei den niedrigsten H_2O -Partialdrücken, die beim Temperaturminimum von 188 K erreicht wurden, war das H_2O -Mischungsverhältnis über 200 mal höher als das H_2SO_4 -Mischungsverhältnis, so daß selbst hier das kondensierte Wasser gegenüber dem Gasphasenwasser vernachlässigt werden kann. Daher darf man die Taupunktwerte in Wasserpartialdrücke umrechnen und als Eingangsparameter für das Modell verwenden.

Außerdem geht die Temperatur ein, wobei die mittlere Gastemperatur in der AIDA für die Modellrechnungen gewählt wurde. Das Programm verlangt auch die Eingabe des H_2SO_4 -Mischungsverhältnisses. Es wurde entsprechend den aus den Filtermessungen ermittelten Werten eingegeben. Allerdings hat dies für das binäre System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ keinen Einfluß auf die Modellergebnisse, da es sich nur über eine Entleerung der H_2O -Gasphase auswirken könnte, die die vereinfachte Version des Modells aber ausschließt, wie oben beschrieben wurde. Die Größenverteilung beeinflusst die Gleichgewichtszusammensetzungen nicht, solange die Teilchendurchmesser größer als $0,2 \mu\text{m}$ sind. Bei kleineren Teilchen müßte der Kelvin-Effekt berücksich-

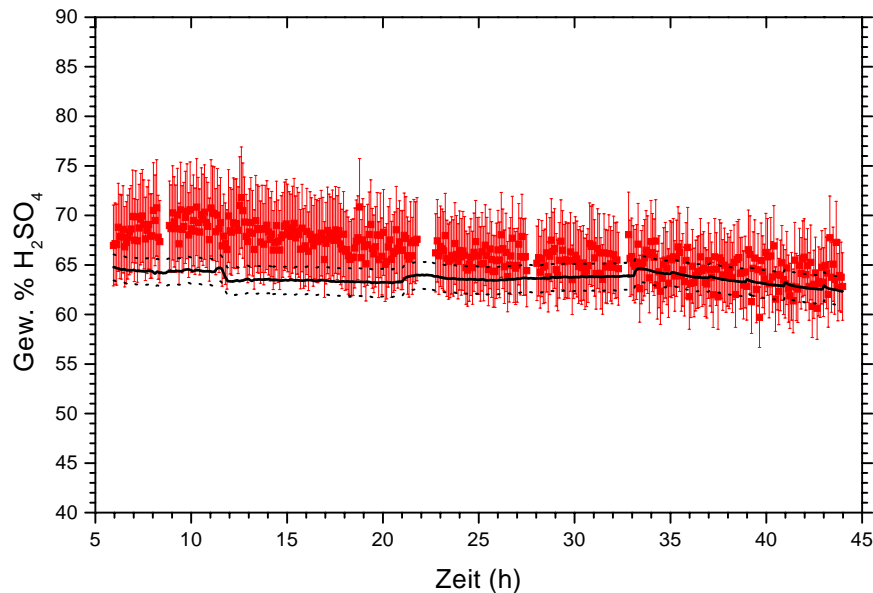


Abbildung 5.5: Vergleich der gemessenen Aerosolzusammensetzung mit berechneten Werten unter Verwendung des Modells von Carslaw et al. [Car95a] für das Referenzexperiment. Die Punkte geben die gemessenen Gewichtsanteile H_2SO_4 mit experimentellem Fehler wieder. Die Modellresultate (Linie) sind mit einem Fehlerbereich (gepunktet) versehen, der sich aus der Unsicherheit von T und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ergibt (siehe Text).

tigt werden. Hierzu wurden die Volumenverteilungen betrachtet, die zeigten, daß der Kelvin-Effekt vernachlässigt werden kann.

Für die Modellrechnungen wurde die Unsicherheit in der Temperaturmessung mit $\pm 0,5\text{ K}$ angenommen und der Fehler des Taupunktes mit $\pm 1\text{ K}$. Der angegebene Bereich der modellierten Ergebnisse wird jeweils durch die Extremfälle ($T_{\text{Gas}} + 0,5\text{ K}$, $T_{\text{Taup.}} - 1\text{ K}$) und ($T_{\text{Gas}} - 0,5\text{ K}$, $T_{\text{Taup.}} + 1\text{ K}$) eingegrenzt, da die Wasseraufnahme um so stärker ist, je tiefer die Temperatur und je höher der Wasserpartialdruck, also der Taupunkt, ist.

In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse des Referenzexperimentes mit den berechneten Werten verglichen. Man sieht, daß die Resultate im Rahmen der Fehler gut übereinstimmen. Die leichte Variation der gemessenen Gewichtsanteile liegt im Bereich des Fehlers. Dieser Fehler beinhaltet mögliche systematische Abweichungen bei einer großen Änderung der Aerosolmenge, wie sie in diesem sehr lange dauernden Experiment auftrat. Daher ist es nicht verwunderlich, daß die Übereinstimmung nur im Rahmen des Meßfehlers gewährleistet ist. Die Unsicherheiten in T und p_{H_2O} wirken sich hier nur gering auf die Modellrechnung aus.

Das erste Abkühllexperiment ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Man sieht, daß die

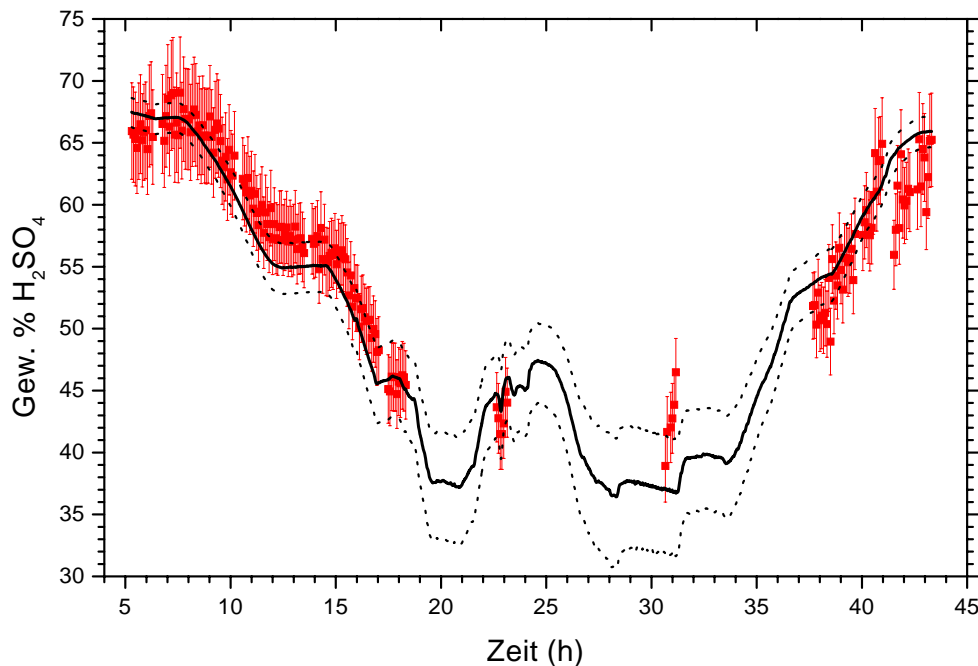


Abbildung 5.6: Vergleich der gemessenen Aerosolzusammensetzung mit berechneten Werten unter Verwendung des Modells von Carslaw et al. [Car95a] für das erste Experiment mit Temperaturvariation. Die Punkte geben die gemessenen Gewichtsanteile H_2SO_4 mit experimentellem Fehler wieder. Die Modellresultate (Linie) sind mit einem Fehlerbereich (gepunktet) versehen, der sich aus der Unsicherheit von T und p_{H_2O} ergibt (siehe Text).

gemessene Wasseraufnahme und -abgabe gut mit den berechneten Änderungen der Teilchenzusammensetzung übereinstimmt. Auch der dynamische Verlauf des Experimentes findet sich sehr gut wieder. In der Experimentphase mit Eis an der Kammerwand sind die Auswirkungen der Unsicherheiten in T und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ auf die modellierten Werte größer, wie die eingezeichneten Fehlerbereiche der Modellrechnung zeigen. In dieser Phase liegen leider nur zwei Meßstellen vor, die aber mit dem Modell übereinstimmen. Beim anschließenden Aufwärmen lassen sich die gemessenen Gewichtsanteile gut mit den modellierten Zusammensetzungen flüssiger Teilchen beschreiben.

Vom zweiten Experiment mit Temperaturvariation ist in Abbildung 5.7 nur der

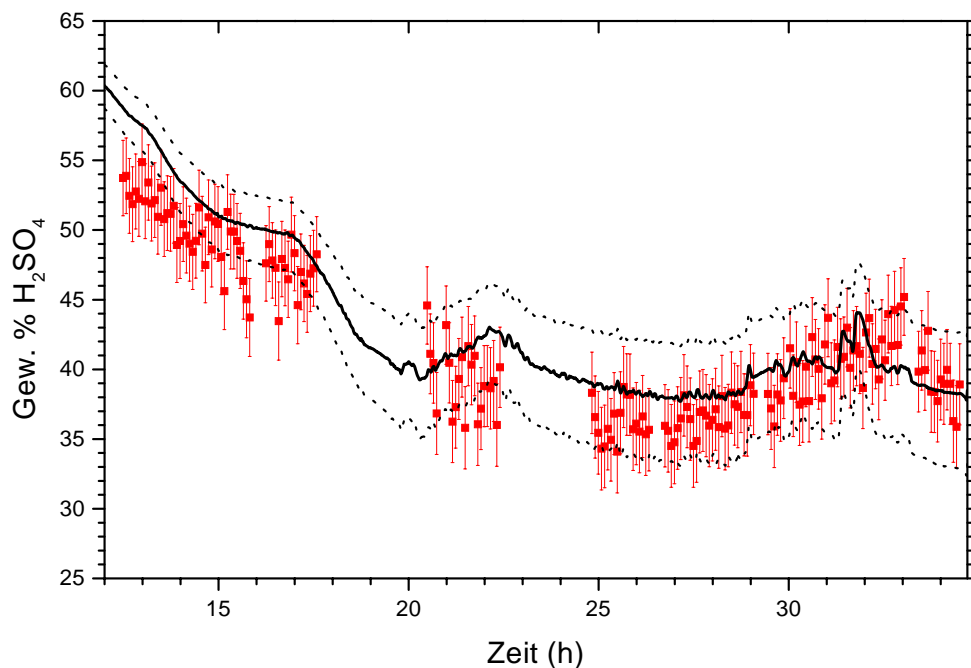


Abbildung 5.7: Vergleich der gemessenen Aerosolzusammensetzung mit berechneten Werten unter Verwendung des Modells von Carslaw et al. [Car95a] für den Abkühlzweig des zweiten Experimentes mit Temperaturvariation. Die Punkte geben die gemessenen Gewichtsanteile H_2SO_4 mit experimentellem Fehler wieder. Die Modellresultate (Linie) sind mit einem Fehlerbereich (gepunktet) versehen, der sich aus der Unsicherheit von T und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ergibt (siehe Text).

Abkühlzweig dargestellt, da für das Aufwärmen nur wenige Datenpunkte existieren. Diese stimmen jedoch ähnlich gut mit den modellierten Werten überein, wie der gezeigte, vergrößerte Ausschnitt. Neben der Wasseraufnahme beim Abkühlen mit konstantem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ zwischen Stunde 12 und 18, sieht man im Bereich von Stunde 20 bis 35 eisgesättigte Bedingungen mit konstanter oder sinkender Temperatur. Da hier mit T auch $p_{\text{H}_2\text{O}}$ sinkt, erwartet man nur geringe Veränderungen der Zusammensetzung, wie die modellierten Werte zeigen. Dies wird durch die gemessenen Werte bekräftigt.

Die gezeigten Experimente bestätigen gut die Modellrechnungen von Carslaw et al. [Car95a, Car95b], die für das System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ auf der Parametrisierung von Clegg und Brimblecombe [Cle95] beruhen. Damit können die Empfehlungen von Massucci et al. [Mas96] bestärkt werden. Sie haben eigene Messungen von H_2O -Gleichgewichtspartialdrücken über $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen und Messungen anderer Autoren, wie z. B. Zhang et al. [Zha93a], mit Rechnungen verglichen. Dabei fanden sie ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der Parametrisierung von Clegg und Brimblecombe. Die hier gezeigten Messungen erweitern den Bereich der Übereinstimmung hin zu tieferen Temperaturen. Die Messungen von Massucci et al. und Zhang et al. erstrecken sich für stratosphärentypische Zusammensetzungen bis zu 200 K. Middlebrook et al. [Mid93] gelang es, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Filme teilweise bis 182 K zu unterkühlen. Die Messung der Zusammensetzung bei festem H_2O -Partialdruck weist jedoch einen größeren Fehler auf als die vorliegende Studie.

Auf einen Vergleich dieser $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Messungen mit dem Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b] wird verzichtet. Dieses Modell ist vor allem für ternäre Systeme optimiert, wie in Kapitel 2 erwähnt wurde. Tabazadeh et al. [Tab97c] stützten eine spätere Parametrisierung des binären Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ auf die Arbeit von Clegg und Brimblecombe [Cle95], die auch dem hier verwendeten Modell von Carslaw et al. zu Grunde liegt.

Eine gute Beschreibung der Teilchenzusammensetzung gerade bei tiefen Temperaturen ist für die Beurteilung heterogener Reaktionen von großer Bedeutung, wie Ravishankara und Hanson [Rav96] zeigten. Zwar sind polare stratosphärische Wolkenteilchen durch die Aufnahme von HNO_3 charakterisiert, doch haben auch binäre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen eine Auswirkung auf die Ozonzerstörung durch heterogene Reaktionen, wie z. B. der Hydrolyse von NO_2 . Dies ist besonders ausgeprägt, wenn die Menge an schwefelsäurehaltigen Aerosolen durch Vulkanausbrüche erhöht ist, wie Hofmann und Solomon [Hof89] darstellten. Darüberhinaus ist das Verständnis des binären Systems aber auch Voraussetzung für eine Beschreibung ternärer Teilchen, auf die im nächsten Kapitel eingegangen wird.

5.2.2 Phase der Teilchen

Die beobachtete Zusammensetzung der Teilchen läßt sich gut unter der Annahme flüssiger Aerosole beschreiben, was ein starkes Indiz gegen das Auftreten von Phasenübergängen ist. Dieser Aspekt soll hier näher betrachtet werden. An Hand des Phasendiagramms wird geprüft, welche festen Phasen thermodynamisch möglich gewesen wären, und wie weit die Teilchen bezüglich dieser Phasen unterkühlt waren. Ein Gefrieren der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen würde die Ratenkoeffizienten der heterogenen Reaktionen stark verringern, wie Hanson und Ravishankara [Han93] zeigten. Außerdem ist der Bildungsprozeß ternärer Teilchen davon abhängig, ob flüssige oder feste $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosole zu Beginn vorliegen.

Abbildungen 5.8 und 5.9 zeigen die Verläufe der H_2O -Gasphase für die beiden Experimente mit Temperaturzyklen. Der gemessene Wasserpartialdruck ist über der mittleren Gastemperatur in der AIDA aufgetragen, wobei die Abkühlphase blau,

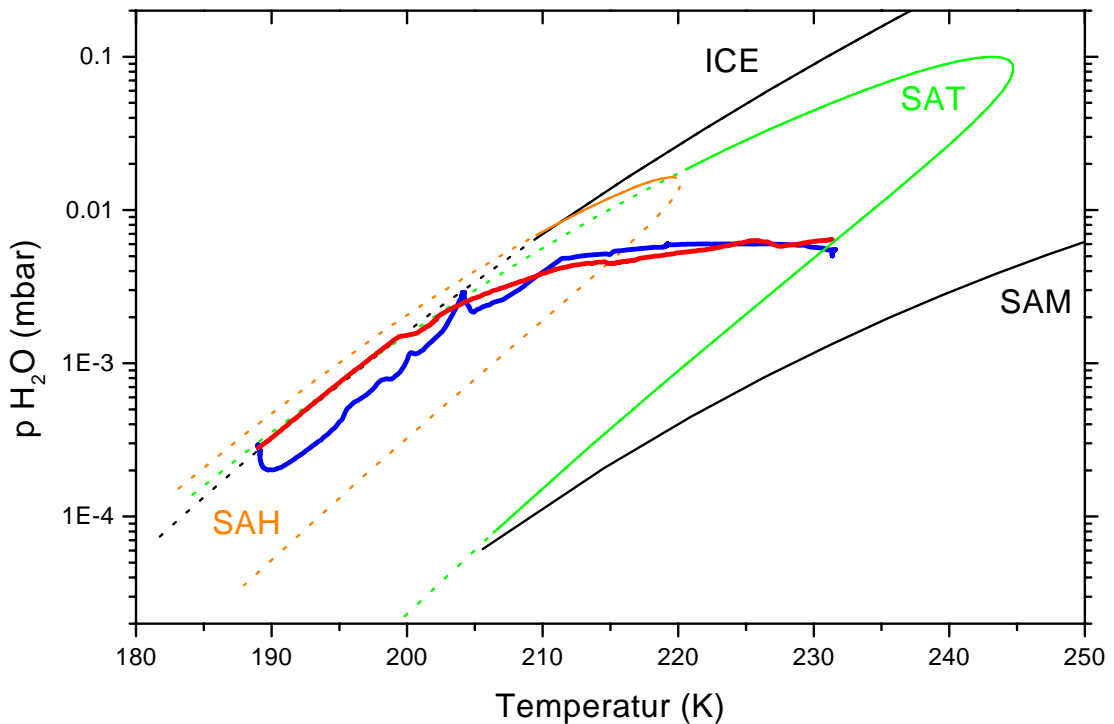


Abbildung 5.8: Verlauf des gemessenen Wasserpartialdruckes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ gegenüber der mittleren Gastemperatur T für das erste Experiment mit Temperaturvariation: blau: Abkühlphase, rot: Aufwärmphase. Zum Vergleich sind die Gleichgewichtspartialdrücke der flüssigen Lösungen aufgetragen, die mit den angegebenen festen Phasen im Gleichgewicht stehen. Die Phasengrenzlinien und die Gleichgewichtspartialdrücke wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet. Die metastabilen Bereiche sind gepunktet.

und die Aufwärmphase rot dargestellt ist.

Zum Vergleich sind die H_2O -Gleichgewichtspartialdrücke der Grenzlinien von flüssiger und fester Phase aus Kapitel 2 eingetragen. Diese wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet. Sie grenzen die H_2O -Partialdrücke ein, für die die angegebene Phase stabil ist. Es sind im Gegensatz zum Phasendiagramm in Kapitel 2 auch die metastabilen Bereiche mit eingezeichnet. Beide Experimente beginnen am Rand des Tetrahydrat(SAT)-Stabilitätsbereichs und durchqueren diesen. Bei tieferen Temperaturen verläuft die Gasphase auch im Bereich des Hemi-Hexahydrates (SAH). Schließlich folgt der Wasserpartialdruck der Eiskoexistenzlinie, da Eis an den Kammerwänden die H_2O -Gasphase bestimmt. Dabei hängen Untersättigung bzw. Übersättigung bezüglich Eis von der Temperaturdifferenz zwischen Kammerwand und Gasphase beim Kühlen oder Wärmen des Behälters ab. Bei kleinen Abweichungen von der Eis-Koexistenzlinie muß aber auch die Meßgenauigkeit für Taupunkt und Gastemperatur berücksichtigt werden. Eine ähnliche Einschränkung gilt für den Verlauf bezüglich der SAT-Koexistenzlinie. Im Rahmen

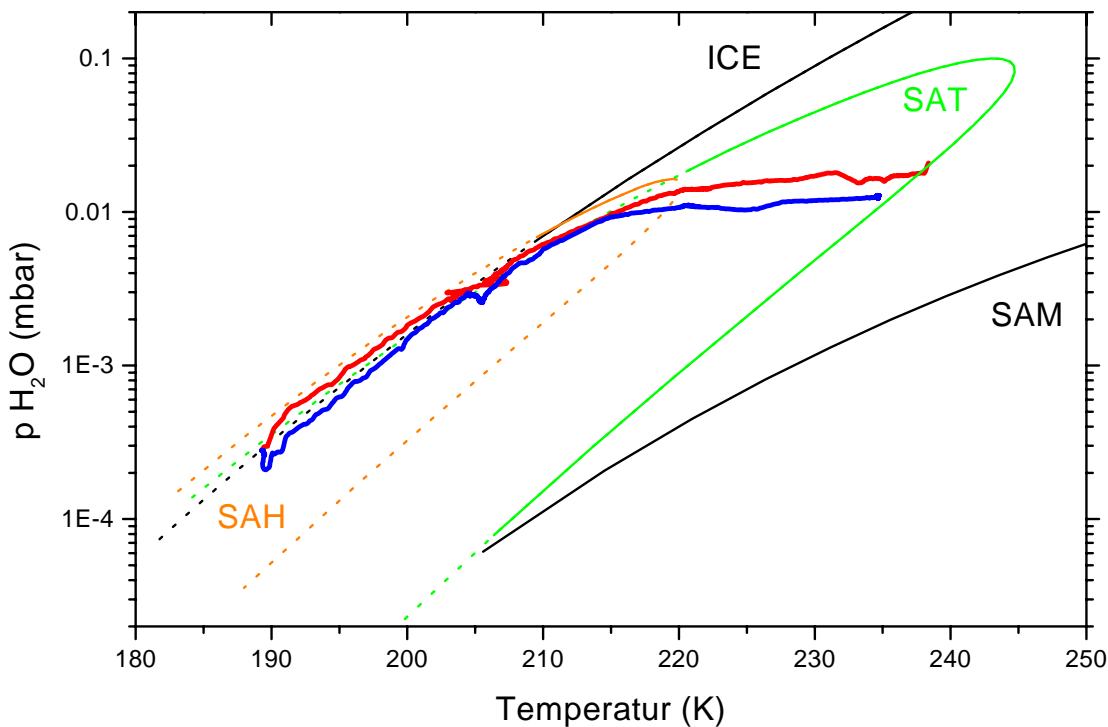


Abbildung 5.9: Verlauf des gemessenen Wasserpartialdruckes p_{H_2O} gegenüber der mittleren Gastemperatur T für das zweite Experiment mit Temperaturvariation: blau: Abkühlphase, rot: Aufwärmphase. Zum Vergleich sind die Gleichgewichtspartialdrücke der flüssigen Lösungen aufgetragen, die mit den angegebenen festen Phasen im Gleichgewicht stehen. Die Phasengrenzlinien und die Gleichgewichtspartialdrücke wurden von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet. Die metastabilen Bereiche sind gepunktet.

der Meßgenauigkeit für Temperatur und Taupunkt ist es möglich, daß sich neben Eis zwischenzeitlich auch SAT an der Kammerwand gebildet hat. In den Perioden konstanten Wasserpartialdruckes, in denen die Gasphase nicht von der Wand kontrolliert wird, liegt für flüssige Teilchen Übersättigung gegenüber SAT vor, da die (T, p_{H_2O}) -Verläufe im Inneren des SAT-Bereichs liegen. Für die wandkontrollierten Zeitabschnitte beobachtet man Sättigung gegenüber SAT, da die Verläufe näherungsweise der SAT-Koexistenzlinie folgen. Daher wäre die Bildung des Tetrahydrates in diesen Experimenten thermodynamisch möglich, und es bliebe im Verlauf des Experimentes stabil.

Die beobachteten Verläufe der Gewichtsanteile sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 dargestellt. Die mittlere Gastemperatur ist gegen die H_2SO_4 -Gewichtsanteile aufgetragen. Die Kühlphasen sind wieder blau und die Aufwärmphasen rot markiert. Neben den Meßwerten sind auch die modellierten Zusammensetzungsverläufe eingezeichnet, die sich im vorhergehenden Abschnitt für flüssige Teilchen ergaben. Zum Vergleich sieht man die Phasengrenzlinien [Koo, Car95b] aus Kapitel 2, wobei

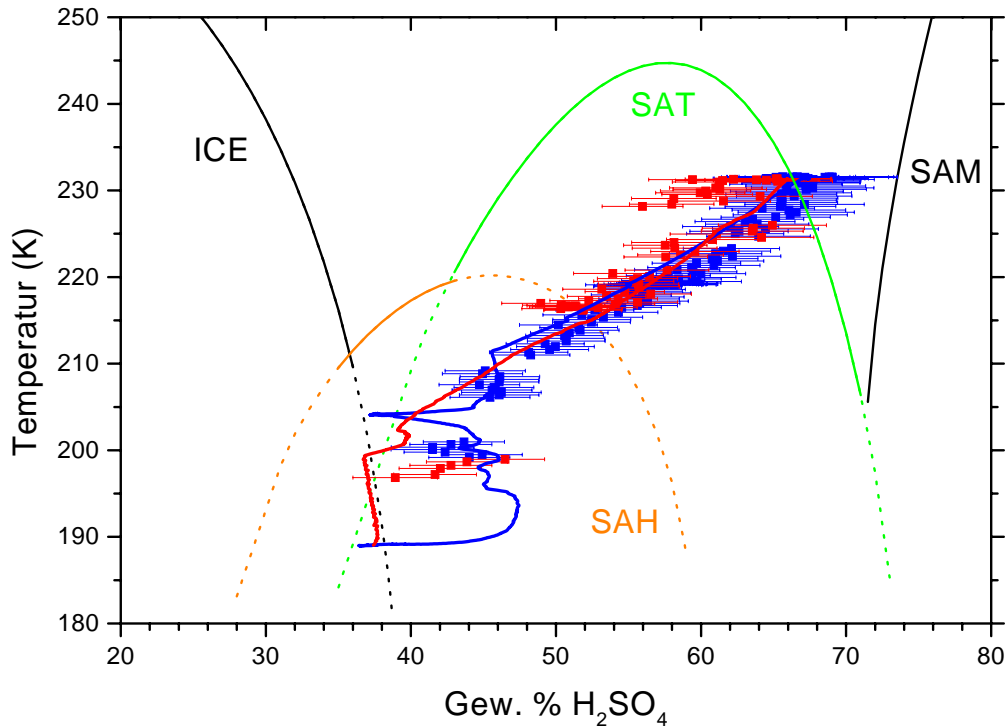


Abbildung 5.10: Verlauf der gemessenen H_2SO_4 -Gewichtsanteile gegenüber der mittleren Gastemperatur T für das erste Experiment mit Temperaturvariation: blau: Abkühlphase, rot: Aufwärmphase. Neben den Meßwerten mit Fehler sind auch die Modellrechnungen für flüssige Teilchen eingetragen [Car95a]. Zum Vergleich sind die Phasengrenzen zwischen flüssiger und festen Phasen eingezeichnet, die von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet wurden. Metastabile Bereiche sind gepunktet.

auch die metastabilen Bereiche hinzugenommen sind. Die Teilchen nehmen beim Kühlen Wasser auf und geben dieses beim Aufwärmen wieder ab, wie man es für flüssige Teilchen erwarten würde. Der Wasseranteil steigt nicht weiter, sobald der Wasserpartialdruck mit der Wandtemperatur sinkt. Dies gilt ab Temperaturen, die kleiner sind als die anfänglichen Taupunkttemperaturen von 208 bzw. 214 K. In Abbildung 5.11 ist sehr gut zu sehen, wie die Zusammensetzung der Teilchen in dieser Experimentphase der Koexistenzlinie mit Eis folgt. Dies deutet auf flüssige Teilchen hin, da diese bei Eis an der Kammerwand Zusammensetzungen besitzen, die sich aus der Koexistenzlinie mit Eis ergeben.

SAT-Teilchen hätten einen H_2SO_4 -Gewichtsanteil von 58 Gew.%, der stabil ist, solange nur SAT-Teilchen vorliegen. Wäre dies der Fall, so müßte der Verlauf der Teilchenzusammensetzung einer vertikalen Linie bei 58 Gew.% folgen, da die gebildeten SAT-Teilchen bis zum Ende des Experimentes stabil wären. Diesem widerspricht aber der beobachtete Verlauf. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein kleiner Teil der Teilchen dennoch als SAT vorliegt, da bei der Messung

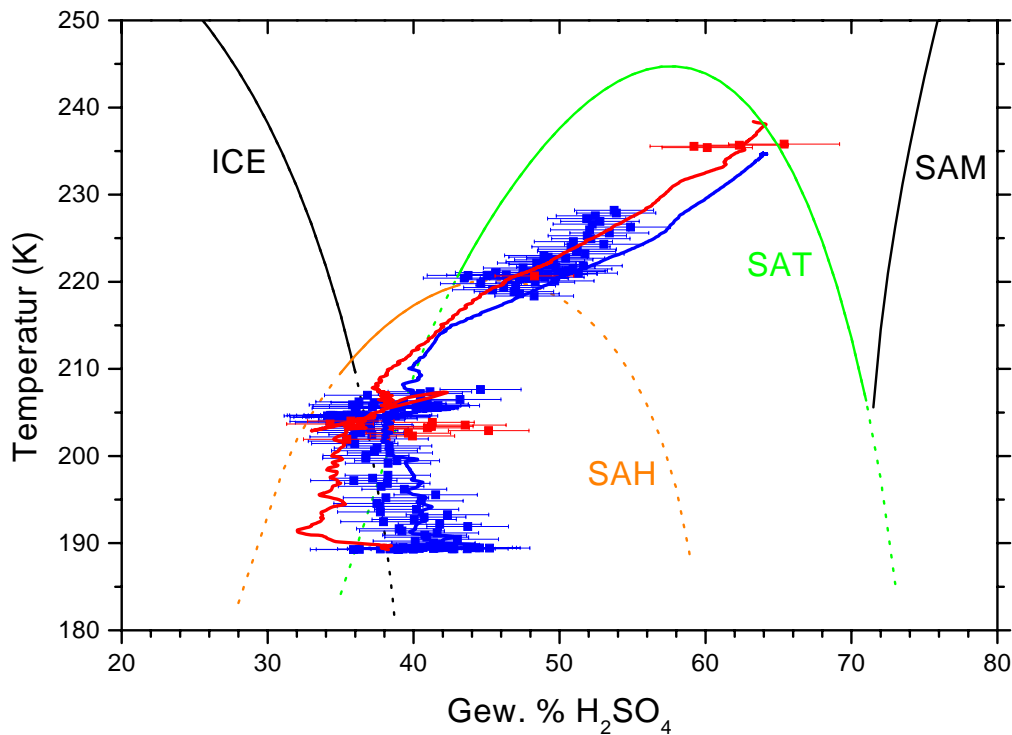


Abbildung 5.11: Verlauf der gemessenen H_2SO_4 -Gewichtsanteile gegenüber der mittleren Gastemperatur T für das zweite Experiment mit Temperaturvariation: blau: Abkühlphase, rot: Aufwärmphase. Neben den Meßwerten mit Fehler sind auch die Modellrechnungen für flüssige Teilchen eingetragen [Car95a]. Zum Vergleich sind die Phasengrenzlinien zwischen flüssiger und festen Phasen eingezeichnet, die von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet wurden. Metastabile Bereiche sind gepunktet.

der Teilchenzusammensetzung über alle Partikel gemittelt wird. Daher sind abweichende Zusammensetzungen von Teilchenanteilen nicht zu unterscheiden, zumal sich aus dem Fehler der Zusammensetzungsmessung ein Gewichtsprozentbereich ergibt. Innerhalb dieser Einschränkung bestätigen die Messungen, daß sich SAT-Teilchen trotz Übersättigungen auch in der Zeitskala von Tagen nicht bilden. Dabei wurden Unterkühlungen bezüglich SAT von bis zu 25 K durchlaufen, wie die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen.

Kapitel 6

Experimente mit ternären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen

Polare stratosphärische Wolkenteilchen sind durch die Aufnahme von HNO_3 bei Temperaturen unter 200 K gekennzeichnet. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, wird die Zusammensetzung der unterkühlten ternären Partikel durch Modelle vorhergesagt. Der Zusammenhang zwischen Komposition der Lösung, Temperatur und Gasphase wurde von Zhang et al. [Zha93b] durch Dampfdruckmessungen über makroskopischen ternären Lösungen experimentell untersucht. Diese Messungen stützen die hier betrachteten Modelle von Tabazadeh et al. [Tab94b] und Carslaw et al. [Car95a]. Aerosolkammerexperimente erlauben es, die Modelle auf andere Weise zu hinterfragen, wobei die Aerosole im $\text{sub}\mu\text{m}$ -Bereich tiefere Unterkühlungen der flüssigen Phase zulassen. Dadurch können Teilchen typischer Zusammensetzung bei Temperaturen der polaren Stratosphäre untersucht werden. Die Kompositionsanalyse erlaubt es, Modellvorhersagen zu verifizieren oder zu falsifizieren, da gleichzeitig alle Parameter bestimmt werden, die in die Modellrechnungen eingehen. Durch schnelle adiabatische Temperaturvariationen ändert sich die Zusammensetzung der Teilchen. Die Kompositionsanalyse gemeinsam mit den übrigen Parametern ermöglicht es, Gleichgewicht bzw. Nichtgleichgewicht zwischen Teilchen und Gasphase zu prüfen. Schließlich können auch Aussagen über mögliche Phasenübergänge getroffen werden.

6.1 Ergebnisse

Die Experimente wurden, abgesehen von adiabatischen Temperaturänderungen, bei konstanter Temperatur durchgeführt. Hier werden Messungen bei 199 K und 188 K gezeigt. Der Druck betrug 140 mbar und wurde zum adiabatischen Kühlen gesenkt und anschließend zum adiabatischen Wärmen wieder auf den alten Wert erhöht. Der Wasserpartialdruck wurde jeweils durch Belegung der Kammerwand mit Eis vorgegeben. Eine besondere Schwierigkeit lag in der Kontrolle der HNO_3 -Gasphase. Dies wird ausführlich bei Tiede [Tie00] diskutiert. Im Folgenden werden hierzu nur die Aspekte erläutert, die für die Interpretation der Daten unmittelbar notwendig sind. Die Wände stellen eine starke Senke für HNO_3 dar. Bildet sich z. B. ein NAT/Eis-

Gemisch auf der Wand, so liegt der resultierende HNO_3 -Dampfdruck bei 0,2 ppbv für 199 K bzw. 0,01 ppbv für 188 K, jeweils bezogen auf 140 mbar [Han88a]. Diese geringen Mengen HNO_3 in der Gasphase reichen nicht aus, um stratosphärentypische Gewichtsanteile an HNO_3 in den Teilchen zu erhalten. Daher wurde während der Experimente kontinuierlich HNO_3 zugegeben, um im Gleichgewicht von Zuleitung und Wandsenke höhere Gasphasenwerte zu erhalten. Unter diesen Bedingungen wurden hochkonzentrierte H_2SO_4/H_2O -Teilchen injiziert, die in der Kammer HNO_3 und H_2O aufnahmen. Mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer konnte man die resultierenden Teilchenzusammensetzungen bestimmen. Durch die adiabatischen Temperaturvariationen kam es zur zusätzlichen Aufnahme von HNO_3 und H_2O beim Abkühlen bzw. zu deren Abgabe beim Aufwärmen.

6.1.1 Experiment bei 199 K

In Abbildung 6.1 sind die Parameter des Experimentes bei 199 K gegenüber der Zeit dargestellt. Als Zeitnullpunkt wurde das Ende des Aerosoleinlasses gewählt. Der Druck betrug zunächst 140 mbar und wurde bei Stunde 4 auf 117 mbar gesenkt, um das adiabatische Abkühlen einer Leewelle zu simulieren. Dies ist an der gleichzeitigen Abnahme der Gastemperatur um ca. 3 K zu sehen, während die gepunktet eingezeichnete Wandtemperatur konstant blieb. Die mittlere Kühlrate während des achtminütigen Pumpens lag bei 24 K/h, wobei zwischenzeitlich höhere Werte auftraten. Nach dem Pumpen kehrte die Gastemperatur durch Wärmetransport von den Wänden wieder zu ihrem alten Wert von 199 K zurück. Dies dauerte ca. 12 Minuten, wie später noch im Detail gezeigt wird. Die Druckerhöhung bei Stunde 6,5 führte zu einem adiabatischen Erwärmen. Der Fluß der Gaszuführung wurde dabei so gewählt, daß die Temperaturvariation dem Abkühlen ähnlich war. Um schnelle Temperaturänderungen richtig zu erfassen und auch lokale Temperaturvariationen aufzulösen, wurde ein schneller Temperatursensor in unmittelbarer Nähe der Linse des Aerosolstrahlmassenspektrometers installiert. Dadurch konnte eine Genauigkeit von 0,3 K bei der Temperaturmessung erreicht werden.

Die Wandtemperatur läßt sich mit der Parametrisierung von Marti und Mauersberger [Mar93b] in einen H_2O -Partialdruck umrechnen, da Eis an den Wänden vorlag. Bezogen auf 140 mbar ergeben sich 10 ppmv. Die Eisbeschichtung wurde durch H_2O -Zufuhr vor Beginn des Experimentes erreicht und durch Taupunktmessungen bestätigt. Diese liegen nur für die Zeit vor Aerosoleinlaß vor, da die Aerosole die Taupunktmessungen durch Ablagerungen auf dem Spiegel störten. Die Eisbeschichtung sollte jedoch das ganze Experiment hindurch für eine wandkontrollierte Gasphase sorgen. Die Wandtemperatur ließ sich auf 0,5 K genau bestimmen. Bei den Leewellsimulationen kam es zu Eisübersättigung beim Abkühlen und Untersättigung beim Aufwärmen, da die Gastemperatur von der konstanten Wandtemperatur abwich. Beim Abkühlen muß jedoch berücksichtigt werden, daß die durch Pumpen reduzierte Menge an H_2O in der Gasphase erst von der eisbeschichteten Wand nachgeliefert werden muß. Daher wich der H_2O -Partialdruck zwischenzeitlich von dem Wert ab, der sich aus der Wandtemperatur ergab, wie später noch diskutiert wird. Vor dem Zeitnullpunkt wurden über 20 Minuten hinweg hochkonzentrierte $H_2SO_4/$

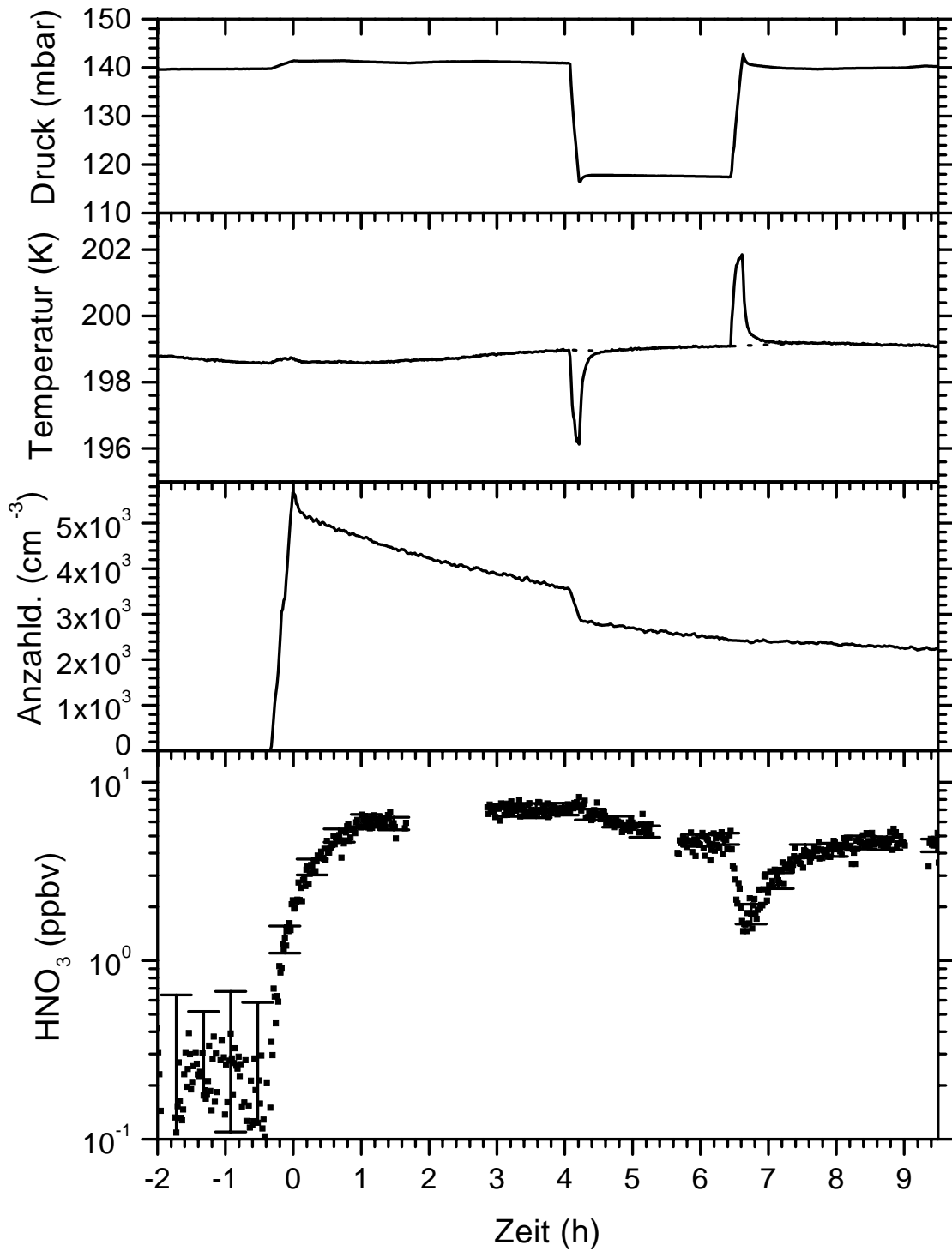


Abbildung 6.1: An der AIDA gemessene Parameter des ternären Experimentes bei 199 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlaß): Druck in der Kammer, Gastemperatur (durchgezogen) und Wandtemperatur (gepunktet), Teilchenanzahldichte, Gesamt HNO₃.

H_2O -Aerosole eingeleitet. Die maximale Anzahldichte zu Beginn betrug $5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-3}$ und nahm im Laufe der Messung durch Sedimentation und Diffusion zu den Kammerwänden ab. Beim Abpumpen verringerte sich die Teilchendichte entsprechend dem Verhältnis der Drücke. Beim Wiederauffüllen blieb diese volumenbezogene Menge unverändert. Die relative Änderung der Teilchendichte wird verwendet, um den Verlauf der Sulphatmenge zu bestimmen, wobei Filtermessungen zur Festlegung des Absolutwertes dienen. Dies wird bei den Modellrechnungen in der Diskussion erläutert, wo auch auf den Fehler dieses Verfahrens eingegangen wird.

Bei den angegebenen HNO_3 -Mischungsverhältnissen handelt es sich um Gesamt- HNO_3 , die sich aus Gasphase und kondensierter Phase zusammensetzt. Vor Einlaß der Teilchen lag nur gasförmige HNO_3 vor, deren Menge sich durch ein Gleichgewicht zwischen Zuleiten von außen und Transport zu den Kammerwänden ergab. Die zugeleitete Menge wurde möglichst groß gewählt, war aber durch die Gefahr der Teilchenbildung auf Grund Übersättigungen im Einlaßbereich beschränkt. Bei diesem Experiment wurden ca. 6 ppbv/h bezogen auf Kammerbedingungen zugeleitet (siehe Tiede [Tie00]). Dies ergab eine HNO_3 -Gasphase vor Teilcheneinlaß von 0,2–0,7 ppbv. Da dieser Wert nahe an der Nachweisgrenze der HNO_3 -Messung liegt, besitzt er einen größeren Fehler. Nach Zugabe der Teilchen stieg Gesamt- HNO_3 deutlich an. Diese Zunahme muß durch die Aufnahme von HNO_3 in die Teilchen bedingt sein, da der HNO_3 -Partialdruck durch die zusätzliche Senke, die die Teilchen darstellen, ab- und nicht zunimmt. Nach einer Stunde verlangsamte sich die Zunahme. Zwischen Stunde 3 und 4 war das Mischungsverhältnis konstant. Das Abpumpen führte zu einer leichten Abnahme im Gesamt- HNO_3 . Das Wiederbefüllen bewirkte eine deutliche Reduktion der HNO_3 -Menge, die durch das Verdünnen mit HNO_3 freier synthetischer Luft nicht erklärbar ist. Auch dies deutet auf HNO_3 in der kondensierten Phase als dominierenden Bestandteil hin, da eine Erwärmung zur Abgabe von HNO_3 aus den Teilchen mit anschließendem Transport zur Kammerwand führt. Abgesehen von der Bestimmung der Gasphase vor Teilcheneinlaß beträgt die Unsicherheit in der HNO_3 -Messung ca. 10 – 15%.

Abbildung 6.2 zeigt die Ergebnisse der Kompositionsanalyse für dieses Experiment. Die Auswertung ist im Moment auf die Bestimmung von HNO_3/H_2O -Molverhältnissen beschränkt. Gegenüber den im Kapitel 5 beschriebenen Experimenten mit H_2SO_4/H_2O -Teilchen, wurde die Verdampferkugel ausgetauscht. Die neue Konfiguration ist bezüglich HNO_3/H_2O kalibriert. Die Kalibration für das System H_2SO_4/H_2O hat sich auf Grund technischer Probleme verzögert. Dadurch kann die Angabe von Gewichtsanteilen noch nicht erfolgen. Ein Modellvergleich ist allerdings auch auf Basis der Molverhältnisse HNO_3/H_2O gut möglich. Der im Abschnitt 4.2 diskutierte Beitrag von dissoziiertem H_2SO_4 zum Wassersignal ist bei diesen Experimenten vergleichsweise gering, da die Teilchen hohe H_2O -Anteile besitzen, wie in der Diskussion näher erläutert wird.

Die Ergebnisse sind wieder über der Experimentzeit aufgetragen. Zur Orientierung ist auch der Temperaturverlauf gezeigt. In der Mitte sind die Zählraten der für H_2O , HNO_3 , NO_2 und NO relevanten Massen 18, 30, 46 und 63 dargestellt. Diese beinhalten alleine die kondensierte Phase, wie auch der Anstieg beim Teilchenein-

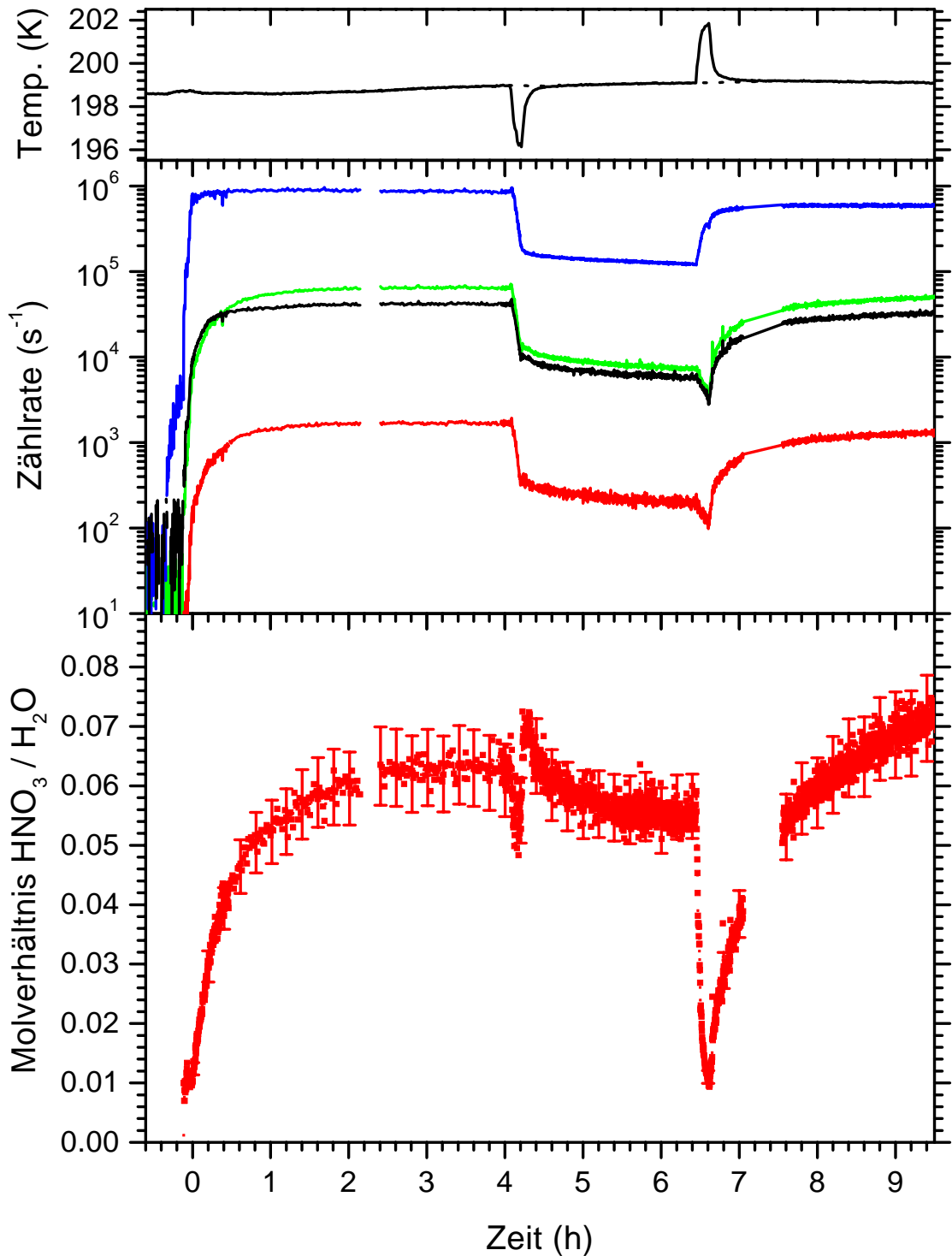


Abbildung 6.2: Mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer gemessene Werte für das ternäre Experiment bei 199 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosol-einlaß). Mitte: Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 30 (schwarz), 46 (grün) und 63 (rot). Unten: Resultierende Molverhältnisse HNO₃/H₂O mit Fehler. Oben wird zum Vergleich der Temperaturverlauf gezeigt.

laß zeigt. Die Druckvariationen zur Leewellensimulation hatten Auswirkungen auf die Intensität der Signale, da der Aerosolstrahl vom Druck beeinflusst wurde. Dies wirkt sich aber nicht auf die Bestimmung von Molverhältnissen aus, da diese relative Aussage von der Intensität des Aerosolsignals unabhängig ist. Beim Wiederbefüllen und dem damit verbundenen Aufwärmen zeigen schon die Zählratenverläufe die Abnahme des HNO_3 -Anteils in den Teilchen verglichen zu H_2O . Während das Signal auf der Masse 18 (H_2O^+) wieder ansteigt, sieht man in den mit HNO_3 und seinen Zersetzungsprodukten verbundenen Zählraten eine Abnahme, die mit der Temperaturerhöhung korreliert ist. Aus den Zählratenverläufen der Massen 30, 46 und 63 konnte die Zersetzung von HNO_3 in NO_2 und NO bestimmt werden, wie im Abschnitt 4.3 beschrieben wurde. Hierbei ergab sich ein NO -Anteil, der mit der Aerosolmenge variierte und im Mittel bei 20 % lag, während der NO_2 -Anteil über das ganze Experiment hinweg zu vernachlässigen war. Dies entspricht den Erwartungen für wasserreiche Teilchen, wie ebenfalls in 4.3 erläutert wurde.

Daß wasserreiche Teilchen vorlagen, zeigen die experimentell bestimmten Molverhältnisse HNO_3/H_2O . Die Aufnahme von HNO_3 in die Teilchen ist durch den Anstieg des HNO_3/H_2O -Verhältnisses zu Beginn erkennbar. Diese war nach ca. 3 Stunden abgeschlossen und das Molverhältnis blieb bis zum Abkühlereignis konstant. Abpumpen und das damit verbundene adiabatische Kühlen führten zu einer Variation des HNO_3/H_2O -Verhältnisses, das sich danach auf einem etwas niedrigeren Wert stabilisierte. Die Abkühlphase des Experimentes wird ebenso wie die Aufwärmphase bei der Diskussion im Detail betrachtet. Das adiabatische Erwärmen war von einer starken Abnahme des HNO_3/H_2O -Verhältnisses geprägt. Dieser schnellen HNO_3 -Abgabe folgte eine sukzessive Aufnahme, die derjenigen zu Beginn des Experimentes ähnlich ist. Der Fehler bei der Bestimmung des Molverhältnisses ist jeweils angegeben und betrug im Mittel 15 %. Darin sind Fehler der Zählratenverläufe und Unsicherheiten der HNO_3/H_2O -Kalibration enthalten. Zusätzliche systematische Abweichungen auf Grund der Dissoziation von H_2SO_4 in der Verdampferkugel können im Moment nur durch den Modellvergleich abgeschätzt werden, wie in der Diskussion erläutert wird.

6.1.2 Experiment bei 188 K

Das Experiment bei 188 K war in seinem Ablauf dem vorhergehenden sehr ähnlich. Abbildung 6.3 zeigt seine Parameter. Abpumpen und Gaszuführung führten wieder zu Variationen der Gastemperatur von ca. 3 K gegenüber der Wandtemperatur. Ein Taupunkt von 188 K durch Eis an der Kammerwand gewährleistete für dieses Experiment ein Wassermischungsverhältnis von 1,7 ppmv bezogen auf 140 mbar. Dies entspricht einem typischen stratosphärischen Wert von 5 ppmv bezogen auf 50 mbar. Der Abschluß des Teilcheneinlasses definierte den Zeitnullpunkt. Gleiche Einleitbedingungen führten wieder zu einer anfänglichen Teilchendichte von $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$, die anschließend durch Sedimentation und Diffusion zu den Wänden abnahm. Das Abpumpen führte zu einer Reduktion der Teilchendichte.

Durch die niedrigere Temperatur kam es im Vergleich zum Experiment bei 199 K leichter zur Teilchenbildung auf Grund der HNO_3 -Zuleitung. Daher mußte der zugeführte HNO_3 -Fluß reduziert werden und betrug ca. 2 ppbv/h bezogen auf Kam-

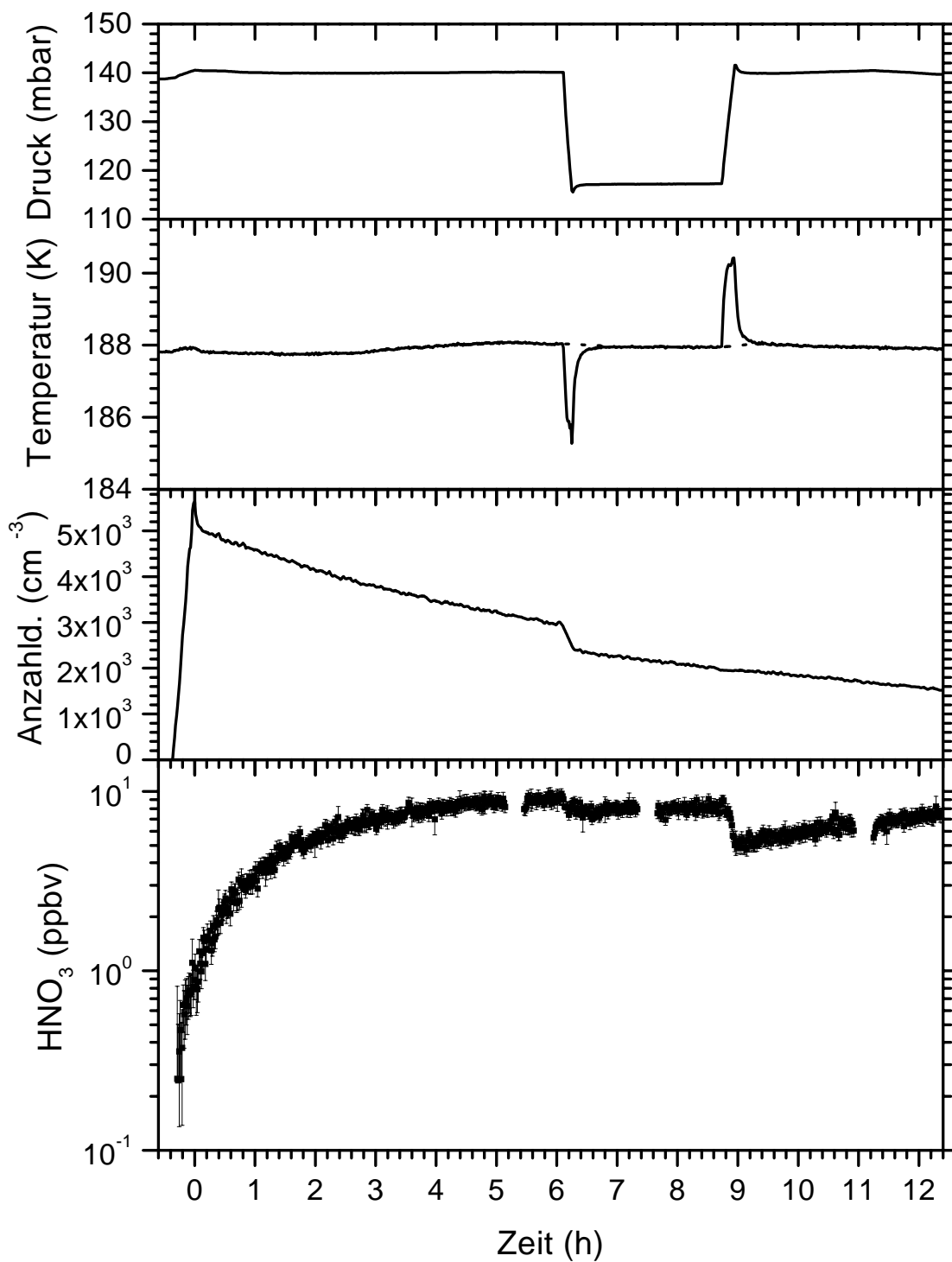


Abbildung 6.3: An der AIDA gemessene Parameter des ternären Experimentes bei 188 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlaß): Druck in der Kammer, Gastemperatur (durchgezogen) und Wandtemperatur (gepunktet), Teilchenanzahldichte, Gesamt HNO₃.

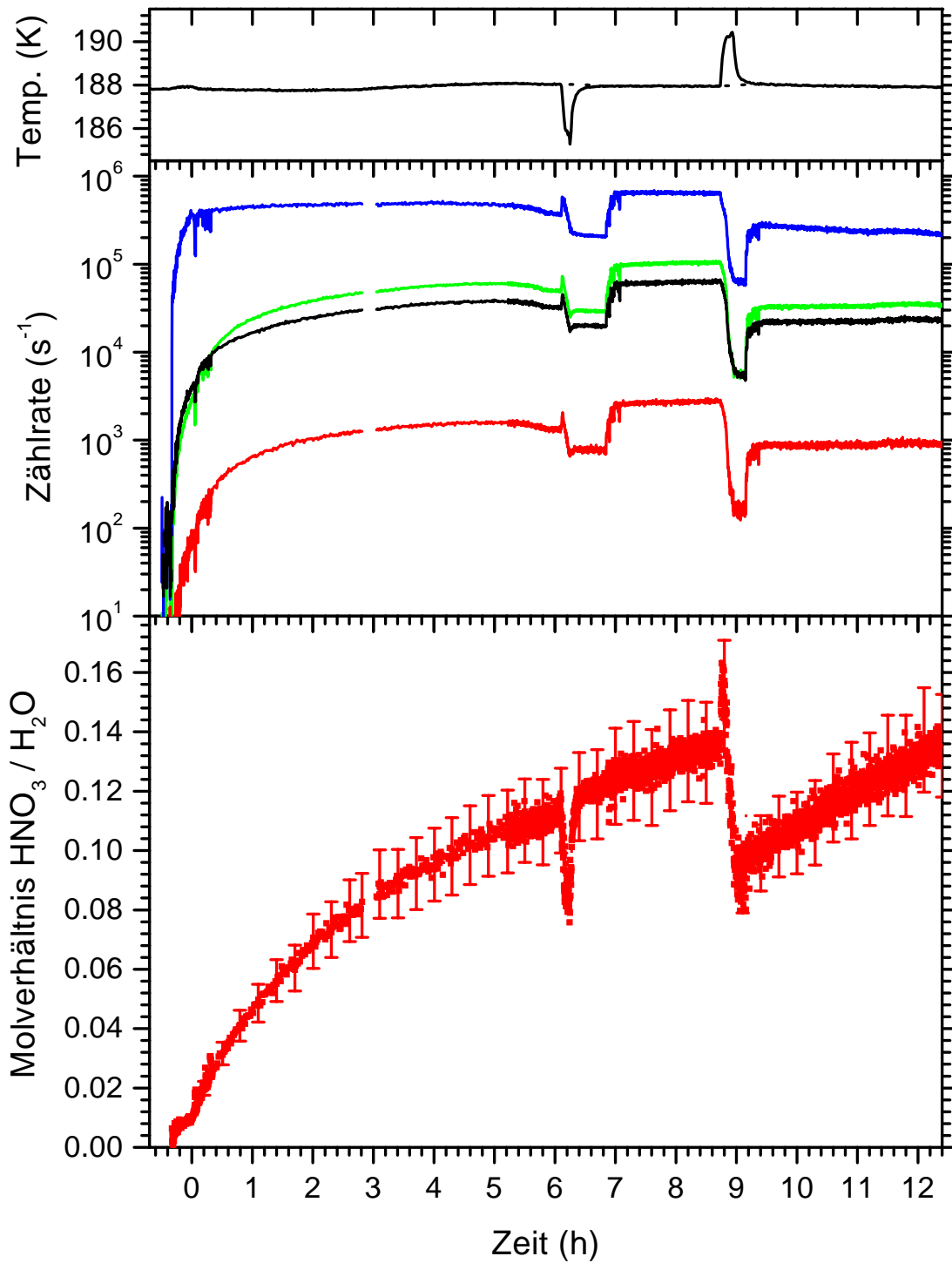


Abbildung 6.4: Mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer gemessene Werte für das ternäre Experiment bei 188 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosol-einlaß). Mitte: Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 30 (schwarz), 46 (grün) und 63 (rot). Unten: Resultierende Molverhältnisse HNO_3/H_2O mit Fehler. Oben wird zum Vergleich der Temperaturverlauf gezeigt.

merbedingungen [Tie00]. Dies führte zu einem niedrigeren Mischungsverhältnis für die HNO_3 in der Gasphase vor Einleiten der Teilchen. Der Wert konnte auf unter 0,4 ppbv abgeschätzt werden. Eine genauere Bestimmung war durch die Nachweisgrenze der HNO_3 -Messung nicht möglich. Der gezeigte Gesamt- HNO_3 -Verlauf war daher wieder primär von Partikel- HNO_3 geprägt. Der Anstieg erstreckte sich über einen längeren Zeitraum und war auch beim Abpumpen nach 6 Stunden noch nicht völlig abgeschlossen. Die Druckreduktion führte zu einer zwischenzeitlichen leichten Abnahme, bevor sich die Zunahme weiter fortsetzte. Auffüllen und Aufwärmen bewirkten einen deutlichen Rückgang von Gesamt- HNO_3 , gefolgt von einem langsamen Anstieg.

Die Unsicherheiten bei der Bestimmung dieser Parameter entsprachen den Fehlern des Experimentes bei 199 K.

Die Resultate der Kompositionsanalyse sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Temperatur dient wieder zu Orientierung. Nach dem Intensitätsverlust durch die Druckvariation bei Stunde 6 konnten durch Nachjustieren der Linsenstellung die Zählraten wieder erhöht werden. Der Justagevorgang ist an Schwankungen in den Zählraten zu erkennen, wie man sie auch zu Beginn des Experimentes sieht. Bei Stunde 7 war die Justage abgeschlossen. Auch nach dem Auffüllen bei Stunde 9 wurde wieder neu justiert. Mit einer Zeitauflösung von 10 s für die Abfrage aller Massen war der Meßtakt schnell gegenüber den Intensitätsschwankungen, so daß sie sich nicht auf die Bestimmung der Molverhältnisse auswirkten. Die Berechnung der HNO_3 -Dissoziation ergab wieder einen ca. 20-prozentigen NO-Anteil und kein NO_2 .

Das Molverhältnis $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ zeigt eine Zunahme von HNO_3 gegenüber H_2O , die sich über die ganze Experimentdauer erstreckte und nur von den adiabatischen Temperaturänderungen unterbrochen wurde. Das Kühlen führte zu einer Abnahme des Molverhältnisses für die Dauer der erniedrigten Temperaturen. Das Aufwärmen erhöhte kurzzeitig das Verhältnis, um es dann gegenüber dem Wert vor dem Erwärmen abzusinken. Danach wurde die von den Teilchen abgegebene HNO_3 allmählich wieder aufgenommen. Die Fehler der Molverhältnisbestimmung lagen wieder im Mittel bei 15 %.

6.2 Diskussion

Kennt man Temperatur, Druck und die Mischungsverhältnisse von H_2O , HNO_3 und H_2SO_4 , läßt sich mit Hilfe von Modellen die Zusammensetzung der Teilchen berechnen, die mit diesen Bedingungen im Gleichgewicht sind. Hierzu werden die Gleichgewichtsmodelle von Carslaw et al. [Car95b, Car95a] und Tabazadeh et al. [Tab94b] herangezogen, die im Kapitel 2 beschrieben wurden. Alle Parameter sind bekannt, wobei die H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse im Folgenden noch aus Filterprobennahmen und dem Verlauf der Teilchenanzahldichte abgeleitet werden. Gemessene und gerechnete Teilchenzusammensetzungen können so miteinander verglichen werden. Aus dem Verlauf der Teilchenzusammensetzung lassen sich unter gewissen Umständen auch Aussagen über mögliche Phasenübergänge ableiten. Auch dieser Aspekt wird im Folgenden diskutiert.

6.2.1 Experiment bei 199 K

H_2SO_4 -Mischungsverhältnis

Bei der Berechnung der Zusammensetzung von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen im Kapitel 5 konnte die H_2SO_4 -Menge vernachlässigt werden. Die vereinfachte analytische Version des Modells von Carslaw et al. [Car95a] betrachtete den H_2O -Partialdruck als konstant. Diese Vereinfachung war physikalisch gerechtfertigt, da die H_2SO_4 -Mengen gegenüber dem Wasser sehr gering waren, so daß Aufnahme von H_2O in die Teilchen die Gasphase nicht nennenswert beeinflusste. Diese Vereinfachung bezüglich des Wassers wird auch für die ternären Experimente gerechtfertigt sein, wie im Weiteren noch gezeigt wird. Auch HNO_3 kann, wie H_2O , in der Gasphase und in der kondensierten Phase vorliegen. Da die HNO_3 -Gesamtmengen jedoch um 2 bis 3 Größenordnungen geringer sind als die von H_2O , wird die Gasphase durch die Aufnahme von HNO_3 in die Teilchen beeinflusst. Diese Aufnahme hängt von der Teilchenmenge ab. Daher ist es für die Modellierung ternärer Teilchen wichtig, das H_2SO_4 -Mischungsverhältnis zu kennen, da diese vollständig kondensierte Substanz das Maß für die Teilchenmenge darstellt.

Die Sulphatmenge wurde an der AIDA durch Filterprobennahmen und anschlie-

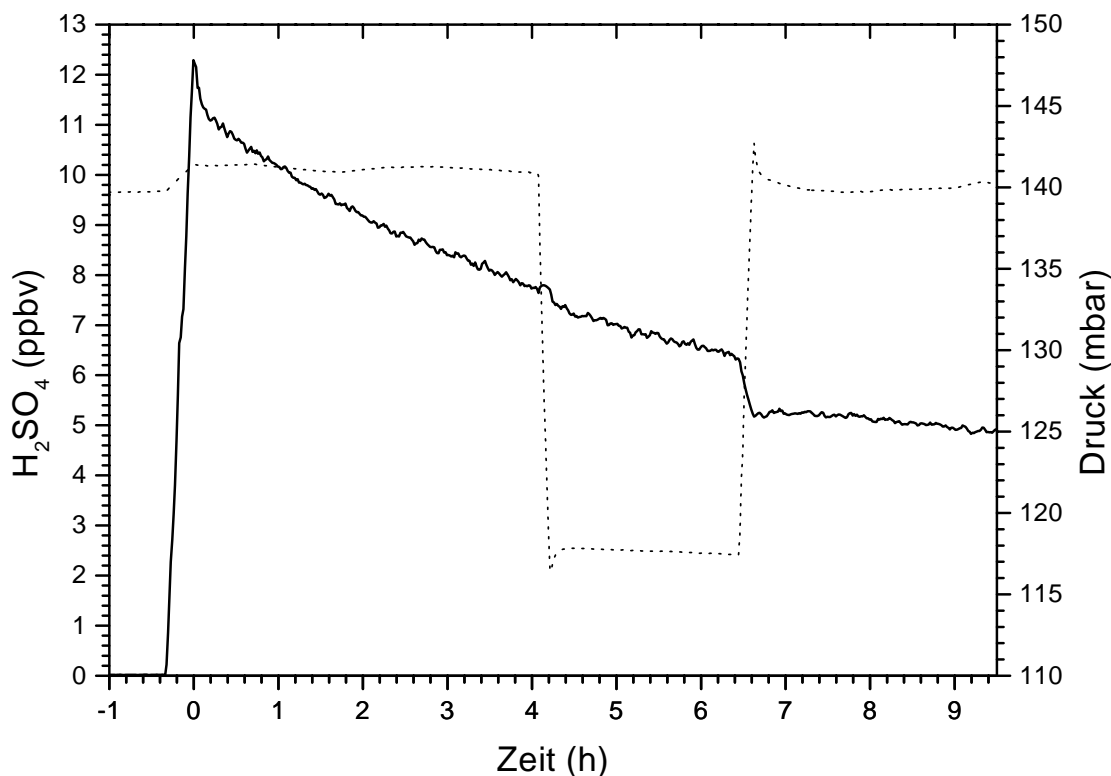


Abbildung 6.5: Sulphatverlauf für das ternäre Experiment bei 199 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlaß). H_2SO_4 in ppbv (durchgezogen). Zum Vergleich ist der Druckverlauf (gepunktet) eingezeichnet.

bende Ionenchromatographie bestimmt. Auf Grund der kleinen Substanzmengen in der Kammer wurden die Proben über mindestens eine Stunde hinweg entnommen. Dadurch besitzte diese Methode nur eine geringe Zeitauflösung. Hinzu kam, daß bei abnehmender Aerosolmenge die Genauigkeit sank. Daher wurde mit dieser Technik nur die Menge eine Stunde nach Aerosoleinlaß bestimmt, und die relative Änderung mit der Zeit über den Verlauf der Teilchenanzahldichte skaliert. Dies enthält die Näherung, daß sich die Größenverteilung der Sulphatkerne während des Experimentes nicht signifikant ändert. Abbildung 6.5 zeigt das resultierende H_2SO_4 -Mischungsverhältnis für das Experiment bei 199 K. Die H_2SO_4 -Menge nahm von anfänglich 12 ppbv im Verlauf des Experimentes auf 5 ppbv am Ende ab. Zum Vergleich ist der Druckverlauf eingezeichnet. Beim Abpumpen sank das Mischungsverhältnis nicht, da die synthetische Luft und die Teilchen in gleicher Weise reduziert wurden. Beim Wiederbefüllen mit teilchenfreier Luft reduzierte sich das Mischungsverhältnis entsprechend dem Druckverhältnis. Der relative Fehler der Sulphatbestimmung mittels Filterprobennahme und Ionenchromatographie betrug 20 % [Möh]. Dagegen ist der Fehler der Messung der Teilchenanzahldichte zu vernachlässigen, da von dieser nur der relative Verlauf und nicht der Absolutwert verwendet wurde. Daher wird der relative Fehler von 20 % auch für das H_2SO_4 -Mischungsverhältnis übernommen.

Die so ermittelten Werte für die H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse werden als Eingabeparameter für die Modellrechnungen verwendet. Sie beeinflussen die Aufteilung des ebenfalls eingehenden Gesamt- HNO_3 zwischen Gasphase und kondensierter Phase. Außerdem sind sie für das relative Verhältnis von HNO_3 und H_2SO_4 in den Teilchen von großer Bedeutung, da die verfügbare Gesamtmenge an HNO_3 vorgegeben ist. Die H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse von einigen ppbv sind gering gegenüber den 10 ppmv H_2O in der Gasphase, die bei diesem Experiment vorlagen. Schon auf Grund dieser Mengenbetrachtungen wird der H_2O -Partialdruck durch die Wasseraufnahme in die Teilchen nicht beeinflußt, ohne daß man das zusätzliche Argument der H_2O -Nachlieferung von den Kammerwänden bemühen muß.

Gesamtverlauf

In Abbildung 6.6 sind die experimentell ermittelten Molverhältnisse mit modellierten Werten verglichen. Das mittlere Bild zeigt Rechnungen mit dem Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b] und das untere Bild Rechnungen mit der analytischen Form des Modells von Carslaw et al. [Car95a]. Jeder berechnete Punkt kennzeichnet einen Gleichgewichtszustand, der den zum jeweiligen Experimentzeitpunkt vorliegenden Parametern entspricht. Die Werte sind unabhängig von zeitlich vorausgehenden Rechnungen und nur zu Zwecken der Darstellung über der Zeit aufgetragen. Dies darf nicht mit stratosphärischen Trajektorienrechnungen verwechselt werden. Zusätzlich ist die jeweilige Temperatur mit angegeben. Die experimentellen Werte sind rot gezeichnet und mit Fehlerbalken versehen. Die Modelle wurden mit drei verschiedenen Datensätzen gerechnet, die farblich voneinander getrennt sind. In die blau markierten Resultate gehen die experimentell ermittelten Parameter ein,

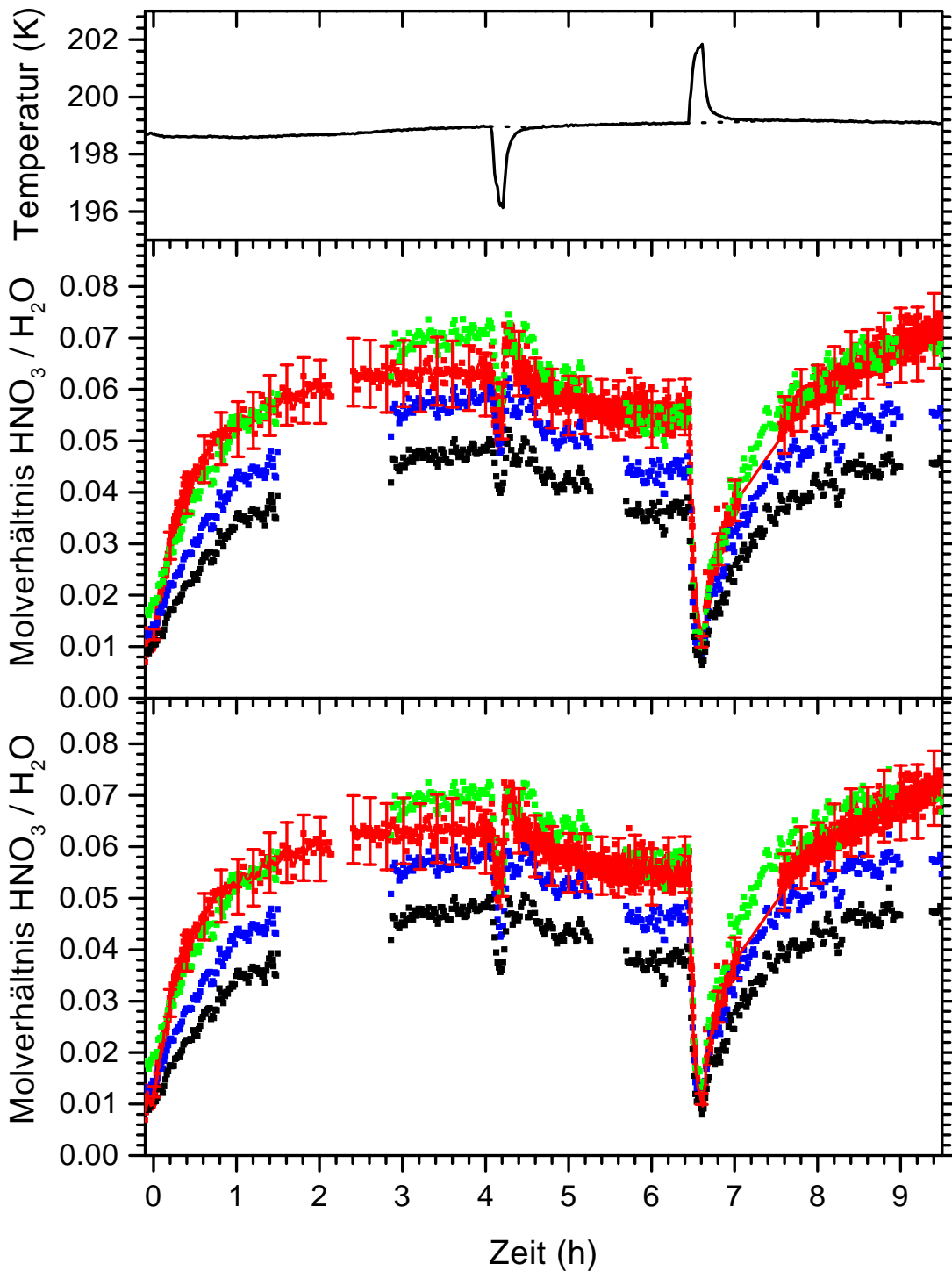


Abbildung 6.6: Vergleich der gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse (rot mit Fehlerbalken) mit modellierten Werten für das ternäre Experiment bei 199 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlaß). Oben: Temperaturverlauf zum Vergleich. Mitte: Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b]. Unten: Modell von Carslaw et al. [Car95a]. Blau sind jeweils die Modellergebnisse für die gemessenen Eingangswerte an HNO_3 und H_2SO_4 gezeigt. Grün und schwarz zeigen die Auswirkungen der Unsicherheiten in HNO_3 und H_2SO_4 auf die Rechnungen (siehe Text).

die in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurden. Die schwarzen und grünen Symbole markieren den Bereich der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse, der sich aus der Unsicherheit bei der Bestimmung der HNO_3 - und H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse ergibt. Für die schwarz gezeichneten Werte wurden die H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse um ihren relativen Fehler von 20 % erhöht, und die gemessene Gesamt- HNO_3 um ihren Fehler gesenkt. Die grün markierten Werte ergaben sich für das andere Extrem der innerhalb des Fehlers minimalen H_2SO_4 - und maximalen HNO_3 -Mengen. Sensitivitätsstudien haben ergeben, daß sich Variationen der Temperatur und der H_2O -Menge in ihren Fehlerbereichen geringer auf die Ergebnisse auswirken als die gezeigten Variationen von HNO_3 und H_2SO_4 . Daher wurden nur diese Fälle dargestellt.

Ein Vergleich der gemessenen Molverhältnisse mit den Ergebnissen von Gleichgewichtsmodellen setzt voraus, daß zu jedem Zeitpunkt die Teilchen mit der umgebenden Gasphase im Gleichgewicht sind. Diese Annahme ist nicht selbstverständlich. Mit Hilfe von Formeln bei Meilinger [Mei95a] läßt sich die Zeit abschätzen, die ein einzelnes Teilchen einer bestimmten Größe benötigt, um bei einer vorgegebenen Gasphase und Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung zu erreichen. Dabei ist bei den Kammerexperimenten, wie auch in der Stratosphäre, die Aufnahme von HNO_3 der limitierende Schritt, da diese in der Gasphase viel seltener ist als H_2O . Betrachtet man für das vorliegende Experiment die Teilchenzusammensetzung bei Stunde 4, vor der ersten Temperaturvariation, und nimmt aus dem Vergleich mit Größenverteilungsmessungen einen Teilchendurchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ an, so kann man für eine vorgegebene HNO_3 -Gasphase die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichtes berechnen. Für die HNO_3 -Gasphase sollen $0,5 \text{ ppbv}$ HNO_3 eingesetzt werden, was im Bereich der gemessenen Werte vor Zuleiten der Teilchen liegt. Dann ergeben sich als e-Werts-Zeit für die exponentielle Annäherung an die Gleichgewichtszusammensetzung 35 Minuten. Der Partialdruck geht hierbei reziprok ein, weshalb eine entsprechende Rechnung für H_2O nur 0,8 Sekunden ergibt.

Dieser Betrachtung liegt das Bild zu Grunde, daß der Partialdruck konstant ist und das Teilchen solange HNO_3 aufnimmt, bis sein HNO_3 -Dampfdruck gleich dem Partialdruck ist, wodurch Gleichgewicht erreicht ist. Um die Prozesse in der AIDA-Kammer zu beschreiben, muß man diese Vorstellung modifizieren. Vor Zuleiten der Aerosole wird der Partialdruck durch das Einleiten von HNO_3 -Gas von außen und den Transport zu den Kammerwänden bestimmt. Werden nun $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen zugefügt, so stellen diese eine zusätzliche Senke für HNO_3 dar und können somit den Partialdruck erniedrigen, da die Quelle gleich bleibt und die Senke sich vergrößert. Daß die Teilchen eine wichtige Senke darstellen, zeigt die Zunahme des Gesamt- HNO_3 nach Zugabe der Teilchen, die mit einigen ppbv/h in der gleichen Größenordnung lag wie die Zulieferung von außen, die 6 ppbv/h betrug. In einer solchen Situation kann das Gleichgewicht zwischen den Teilchen und der umgebenden Gasphase schneller erreicht werden, da einerseits der Dampfdruck über den Teilchen durch die Aufnahme von HNO_3 steigt, und andererseits der Partialdruck abgesenkt wird. Somit wird die Angleichung von Partialdruck und Dampfdruck, die die Gleichgewichtseinstellung charakterisiert, früher erreicht. Dabei hängt die Entleerung der

Gasphase von der Aerosolmenge ab, die bei dem vorliegenden Experiment 10 bis 50 mal höher war als in der Stratosphäre. Dies beschleunigt die Partialdruckabsenkung. Hieraus resultiert folgende Hypothese für die während des Experimentes ablaufenden Prozesse. Die Teilchen treffen in der AIDA-Kammer auf eine vorgegebene HNO_3 -Gasphase. Durch Aufnahme von HNO_3 in die Teilchen steigt deren Dampfdruck und fällt vor allem der Partialdruck, so daß eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Teilchen und Gasphase zu Stande kommt. Durch die fortlaufende Zuleitung von HNO_3 -Gas von außen wird das Gleichgewicht durch eine Erhöhung des Partialdruckes gestört. Die Teilchen reagieren hierauf durch weitere Aufnahme von HNO_3 und stellen jeweils das Gleichgewicht wieder her. Da die HNO_3 -Zuleitung von außen langsam ist, kann es jeweils zur Einstellung des Gleichgewichtes kommen. Dieser Prozeß führt zu einer permanenten Zunahme des HNO_3 -Anteils in den Teilchen und dauert so lange, bis die Teilchen einen HNO_3 -Dampfdruck erreicht haben, der dem HNO_3 -Partialdruck vor Zuleiten der Teilchen entspricht. Dieser Zustand ist stabil, da der Partialdruck wieder durch Zugabe von HNO_3 -Gas von außen und Transport zu den Kammerwänden aufrechterhalten wird. Die Teilchen stellen keine Senke mehr dar, da ihr Dampfdruck gleich diesem Partialdruck ist, sie also im Gleichgewicht sind. Wird beispielsweise durch Erwärmen HNO_3 aus den Teilchen entfernt und ihr HNO_3 -Dampfdruck damit gesenkt, so setzt die HNO_3 -Aufnahme von neuem ein.

Diese Hypothese kann im strengen Sinn nur durch ein komplexes dynamisches Modell geprüft werden, das einerseits die größenabhängige Dynamik der Gasaufnahme in die Teilchen und andererseits auch die Transportprozesse in der AIDA-Kammer bezüglich Einleiten von HNO_3 und dessen Transport zu den Kammerwänden beschreiben kann. Ein solches Modell steht nicht zur Verfügung. Die Hypothese wird von dem Vergleich der eingeleiteten HNO_3 -Mengen und der Zunahme der Gesamt- HNO_3 gestützt, die oben geschildert wurde. Außerdem kann mit den Gleichgewichtsmodellen der HNO_3 -Dampfdruck über den jeweils berechneten Teilchen bestimmt werden. Es zeigt sich, daß dieser in den Phasen konstanter Teilchenzusammensetzung innerhalb des Fehlers mit dem Partialdruck vor Zugabe der Partikel übereinstimmt. Auch dies stützt die Annahme des Gleichgewichtes zwischen Teilchen und Gasphase. Diese Aspekte werden bei Tiede [Tie00] näher erläutert. Im Folgenden wird geprüft, ob sich die gemessenen Molverhältnisse durch die verwendeten Gleichgewichtsmodelle konsistent beschreiben lassen.

Abbildung 6.6 zeigt, daß die gemessenen HNO_3/H_2O -Molverhältnisse gut mit den Werten übereinstimmen, die mit den Modellen von Tabazadeh et al. [Tab94b] und Carslaw et al. [Car95a] berechnet wurden. Die Phasen mit adiabatischen Temperaturänderungen werden später noch im Detail dargestellt. Über die ganze Versuchsdauer hinweg folgen die berechneten Werte den gemessenen Verhältnissen. Dabei ergibt sich die beste Übereinstimmung unter Verwendung der hohen Gesamt- HNO_3 - und der niedrigen H_2SO_4 -Werte für die Modellrechnungen.

Es muß eingeschränkt werden, daß die Korrektur des durch Dissoziation von H_2SO_4 gebildeten Wassers noch aussteht. Da sie im Moment nur mit Hilfe der Modellrechnungen abgeschätzt werden kann, wurde sie bei den eingezeichneten experimentellen

Werten mit Fehlerbalken nicht berücksichtigt. Die Modellrechnungen ergeben, daß in den Teilchen im Vergleich zu 100 Wassermolekülen nur 8 – 9 Schwefelsäuremoleküle vorhanden sind. Dadurch kann die Schwefelsäure die Wasserbestimmung auch bei kompletter Dissoziation von H_2SO_4 nur um 8–9 % nach oben verfälschen. Die gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse enthalten also eine systematische Unterschätzung von bis zu 9 %. Gegenüber der angegebenen Unsicherheit von $\pm 15\%$, die sich aus den Fehlern der Zählratenverläufe und der Unsicherheit der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration ergibt, ist dieser Fehler systematisch und verschiebt die dargestellten Werte zu höheren $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnissen. Aus dem Vergleich der 9 % mit den Fehlerbalken von 15 % wird aber deutlich, daß auch bei Berücksichtigung der systematischen Abweichung die Übereinstimmung innerhalb des Fehlers der Messung und der Parametrisierung des Modells erhalten bleibt.

Daß die gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse stets über den mittleren Werten der Modellrechnungen liegen, kann nicht an Nichtgleichgewichtseffekten liegen. Diese würden zu niedrigeren $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen führen, da die Wasseraufnahme viel schneller erfolgt als die HNO_3 -Aufnahme, wie oben gezeigt wurde.

Die Ergebnisse der beiden Modelle unterscheiden sich nur gering. Auch punktuelle Vergleiche mit dem ausführlichen Programmcode von Carslaw et al. [Car95b], der über das Internet [Cle] zugänglich ist, ergaben übereinstimmende Werte. Dies bedeutet, daß die Genauigkeit der Modellrechnungen im vorliegenden Fall durch den in den Abschnitten 2.2 und 5.2 diskutierten Rückgriff auf die Eigenschaften binärer Systeme nicht nennenswert beeinträchtigt wird.

Abkühlen

In Abbildung 6.7 ist der Modellvergleich für das adiabatische Abkühlen vergrößert dargestellt. Durch das Abpumpen wurde die Gastemperatur gegenüber der Wandtemperatur um knapp 3 K abgesenkt. Dies führte zu Variationen in der Teilchenzusammensetzung. Rot sind wieder die gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse eingezeichnet. Die Linie stellt ein 20-Sekunden-Mittel über jeweils drei Meßpunkte dar. Die Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit bei der Bestimmung der Molverhältnisse (ca. 15 %). Hinzu kommt wieder der systematische Fehler von bis zu 9 %, um den die Molverhältnisse unterschätzt werden. Die Ergebnisse der Rechnungen mit den Gleichgewichtsmodellen von Tabazadeh et al. [Tab94b] (Mitte) und Carslaw et al. [Car95a] (unten) sind wieder in blau, schwarz und grün dargestellt, wobei sich der Bereich aus den Unsicherheiten der Eingabeparameter HNO_3 und H_2SO_4 ergibt, wie vorne erläutert wurde.

Messung und Rechnung zeigen eine zwischenzeitliche Abnahme des Molverhältnisses, wobei der Wiederanstieg bei den gemessenen Werten früher erfolgt als bei den gerechneten Molverhältnissen. Dadurch kommt es zu einer Abweichung zwischen Stunde 4,2 und 4,3, die bei der Verwendung des Modells von Carslaw et al. ausgeprägter ist als bei der Rechnung mit dem Programm von Tabazadeh et al.. In den sonstigen Phasen stimmen die gemessenen Molverhältnisse gut mit den gerechneten Gleichgewichtswerten überein.

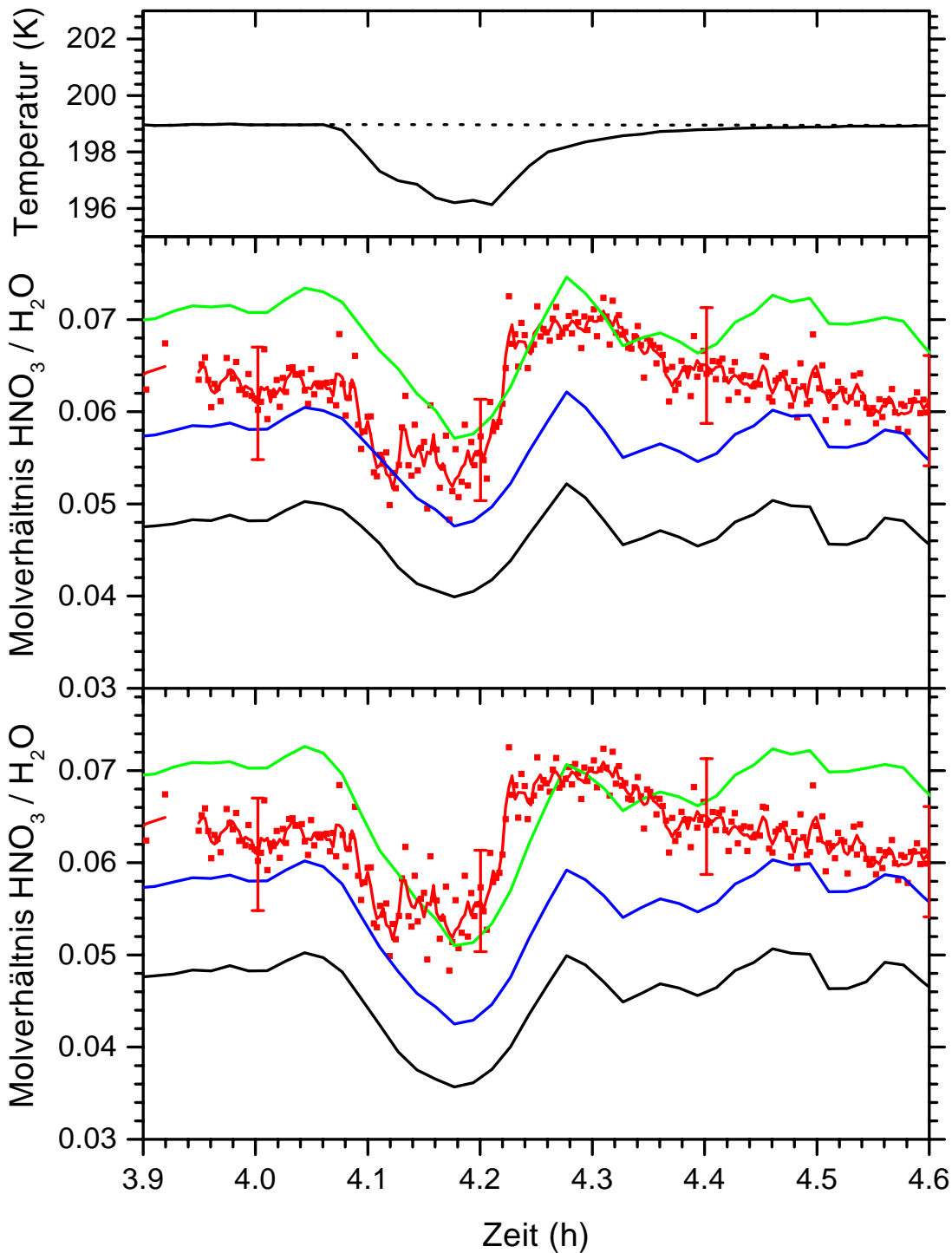


Abbildung 6.7: Vergleich der gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse (rot mit Fehlerbalken) mit modellierten Werten für die Abkühlphase. Oben: Temperaturverlauf zum Vergleich. Mitte: Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b]. Unten: Modell von Carslaw et al. [Car95a]. Blau sind jeweils die Modellergebnisse für die gemessenen Eingangswerte an HNO_3 und H_2SO_4 gezeigt. Grün und schwarz zeigen die Auswirkungen der Unsicherheiten in HNO_3 und H_2SO_4 auf die Rechnungen (siehe Text).

Die beobachtete Diskrepanz ist kein Anzeichen für eine Abweichung vom Gleichgewicht. In diesem Fall müßten die gemessenen Werte unter den modellierten liegen, da die H_2O -Aufnahme schneller erfolgt als die HNO_3 -Aufnahme. Sie deutet aber auch nicht notwendigerweise auf eine Unterschätzung der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse in den Modellen hin. Der Verlauf des H_2O -Partialdruckes in dieser Periode des Experimentes ist nicht genau bekannt. Durch das Abpumpen wird auch H_2O entfernt, so daß der Partialdruck zunächst abnimmt. Da jedoch Eis auf den Kammerwänden vorliegt und die Wandtemperatur konstant ist, bleibt der H_2O -Dampfdruck über den Wänden erhalten und H_2O wird von den Wänden her in das Kammervolumen nachgeliefert. Der zeitliche Verlauf des H_2O -Partialdruckes hängt davon ab, wie sich die Zeitskalen von Abpumpen auf der einen und H_2O -Diffusion von den Wänden auf der anderen Seite zueinander verhalten. Idealerweise sollte dieser Verlauf durch eine sehr empfindliche und schnelle Messung des Wasserpartialdruckes bestimmt werden. Taupunktsensoren sind für derartige Messungen zu langsam. Die Fluoreszenzmethode zur Bestimmung des H_2O -Mischungsverhältnisses aus Jülich [Zög99] könnte dies leisten, doch stand sie nur bei einem kleinen Teil der Experimente zur Verfügung. Alternativ könnte man versuchen, die H_2O -Nachlieferung von den Kammerwänden mit Hilfe eines Modells der Kammerbedingungen zu berechnen. Für die Rechnungen mit den Gleichgewichtsmodellen mußten daher vereinfachende Annahmen gemacht werden. Hierzu wurde die Nachlieferung von der Wand als unendlich schnell angenommen und der Partialdruck als konstant betrachtet. Dies ist in der Realität nicht der Fall, so daß der H_2O -Partialdruck überschätzt wird. Dadurch ergeben sich bei den Modellrechnungen zu kleine $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse während des Abpumpens, und die gemessenen Werte liegen zwischenzeitlich über den berechneten. Der Vergleich von gemessenen und modellierten Molverhältnissen zeigt die Sensitivität des Verfahrens. Er weist auf die Bedeutung einer Wasserpartialdruckmessung mit guter Zeitauflösung und einer Modellierung der Transportprozesse von und zur Kammerwand für die Interpretation der Ergebnisse hin. Für HNO_3 stellt sich dieses Problem nicht, da eine Messung mit ausreichender Zeitauflösung vorliegt.

Wenn Gastemperatur und Wandtemperatur wieder übereinstimmen, muß auch der H_2O -Partialdruck wieder dem Dampfdruck von Eis auf den Wänden entsprechen, da Wärmetransport und Gasdiffusion in ähnlichen Zeitskalen erfolgen sollten. Ab diesem Zeitpunkt stimmen die gemessenen und modellierten Werte wieder gut überein, so daß sich die Partikel nach dem Abkühlereignis weiterhin als unterkühlte flüssige Teilchen beschreiben lassen. Hierauf wird am Ende des Abschnittes nochmals eingegangen.

Erwärmen

Abbildung 6.8 zeigt den Ausschnitt des adiabatischen Wärmens. Die Auftragung ist analog zum Abkühlereignis und die gemessenen Werte enthalten wieder einen kleinen systematischen Fehler hin zu einer Unterschätzung der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse. Die Temperaturen lagen bis zu 3 K über der Wandtemperatur. Der Vergleich zeigt, daß gemessener und berechneter Verlauf einander eng folgen, und die Übereinstim-

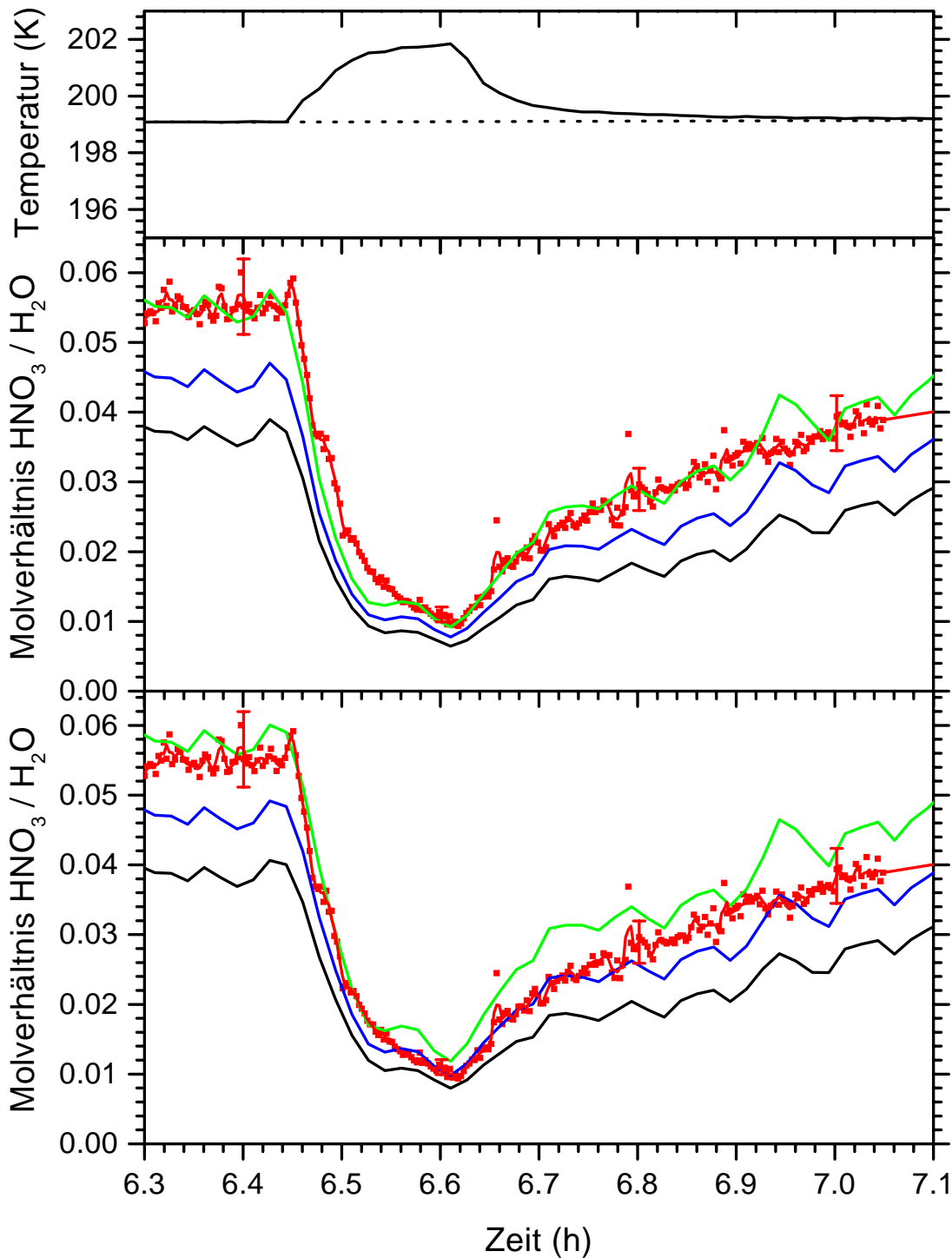


Abbildung 6.8: Vergleich der gemessenen HNO_3/H_2O -Molverhältnisse (rot mit Fehlerbalken) mit modellierten Werten für die Aufwärmphase. Oben: Temperaturverlauf zum Vergleich. Mitte: Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b]. Unten: Modell von Carslaw et al. [Car95a]. Blau sind jeweils die Modellergebnisse für die gemessenen Eingangswerte an HNO_3 und H_2SO_4 gezeigt. Grün und schwarz zeigen die Auswirkungen der Unsicherheiten in HNO_3 und H_2SO_4 auf die Rechnungen (siehe Text).

mung im Rahmen der Fehler sehr gut ist. Die Unterschiede zwischen den beiden Modellen sind wieder gering im Vergleich zu den Fehlern, doch zeigt hier das Modell von Carslaw et al. eine leicht bessere Übereinstimmung.

Da die Erwärmung durch Einleiten von sehr trockener synthetischer Luft erfolgt, wird hier der H_2O -Partialdruck nicht beeinflusst und kann ohne die Verwendung vereinfachender Annahmen aus der Wandtemperatur berechnet werden. Damit sind in diesem Fall die Parameter für die Gleichgewichtsmodelle gut definiert und die gute Übereinstimmung mit den Meßwerten bestätigt diese Modelle.

Zur Einstellung des Gleichgewichtes müssen die Teilchen HNO_3 und H_2O abgeben, da durch die Erwärmung ihre Dampfdrücke steigen. Für Wasser erfolgt dies wegen des hohen Partialdruckes schnell, und das abgegebene Wasser kann gegenüber dem Gasphasenwasser vernachlässigt werden. Der Vergleich der gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse mit den Werten der Gleichgewichtsmodelle spricht dafür, daß auch für HNO_3 die Gleichgewichtseinstellung rasch erfolgt. Sonst müßten die gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse während des Aufwärmens über den Gleichgewichtswerten liegen, da H_2O schneller abgegeben wird als HNO_3 . Dies ist aber nicht der Fall. Die Gleichgewichtseinstellung wird in diesem Fall dadurch beschleunigt, daß das freiwerdende HNO_3 -Gas nicht instantan zur Wand diffundieren kann, sondern den HNO_3 -Partialdruck zwischenzeitlich erhöht. Ein höherer Partialdruck führt einerseits zu einem schnelleren Austausch zwischen kondensierter Phase und Gasphase [Mei95b]. Andererseits wird das Gleichgewicht dadurch schneller erreicht, daß gleichzeitig der Dampfdruck durch HNO_3 -Abgabe erniedrigt und der Partialdruck erhöht wird. Somit kommt es früher zu einer Angleichung. Diese Erhöhung des Partialdruckes ist um so ausgeprägter, je mehr Aerosol vorhanden ist, so daß der Effekt in der AIDA-Kammer gegenüber der Stratosphäre verstärkt ist. Es liegt also ähnlich wie bei dem H_2O -Partialdruck beim Abpumpen eine zeitliche Limitierung der Diffusion zu bzw. von den Wänden vor. Sie stellt hier aber kein Meßproblem dar, da Gesamt- HNO_3 ausreichend schnell gemessen wird.

Zusammenfassung und Diskussion der Phase der Teilchen

Betrachtet man das gesamte Experiment, so liegt bis auf die Zeit adiabatischen Kühlens Übereinstimmung zwischen den gemessenen Molverhältnissen und den mit den Gleichgewichtsmodellen berechneten Werten vor. Die Abweichungen beim Kühlen können durch eine Überschätzung des Wasserpartialdruckes in dieser Experimentphase erklärt werden. Damit lassen sich die Resultate konsistent mit Gleichgewichtsmodellen von Tabazadeh et al. und Carslaw et al. beschreiben und bestätigen diese Parametrisierungen.

Die beobachteten Partikel werden hierbei als unterkühlte flüssige Teilchen beschrieben und auch die Bestimmung der Depolarisation durch die Streulichtmessung weist für dieses Experiment zwar einen großen Fehler auf, doch bestätigt sie innerhalb des Fehlers das Ausbleiben eines Phasenüberganges [Nin]. Es kommt also nicht zur Ausbildung von Hydraten, obwohl die flüssigen Teilchen gegenüber diesen festen Phasen übersättigt sind. Rechnungen mit dem ausführlichen Programmcode von Carslaw et

al. [Car95b, Cle] ergeben z. B. für Stunde 4 und 9,5 Übersättigungen gegenüber NAT um einen Faktor 5. Dies bestätigt die in Abschnitt 2.3.2 geschilderten Gefrierexperimente, die ebenfalls keine Bildung von Hydraten in unterkühlten Lösungen beobachteten. Auch beim adiabatischen Kühlen kam es zu keinem Phasenübergang. Dies ist von Bedeutung, da beim Abkühlen Eisübersättigung auftrat. In Kapitel 2 wurde geschildert, daß homogene Eisnukleation durch Eisübersättigung nach derzeitigem Kenntnisstand der wahrscheinlichste Weg zur Ausbildung fester Phasen ist. Das Experiment kann verwendet werden, um eine Untergrenze für die Eisübersättigung abzuleiten, die für homogene Eisnukleation im Lösungströpfchen nötig ist.

Abbildung 6.9 zeigt die für das adiabatische Kühlen berechnete Eisübersättigung.

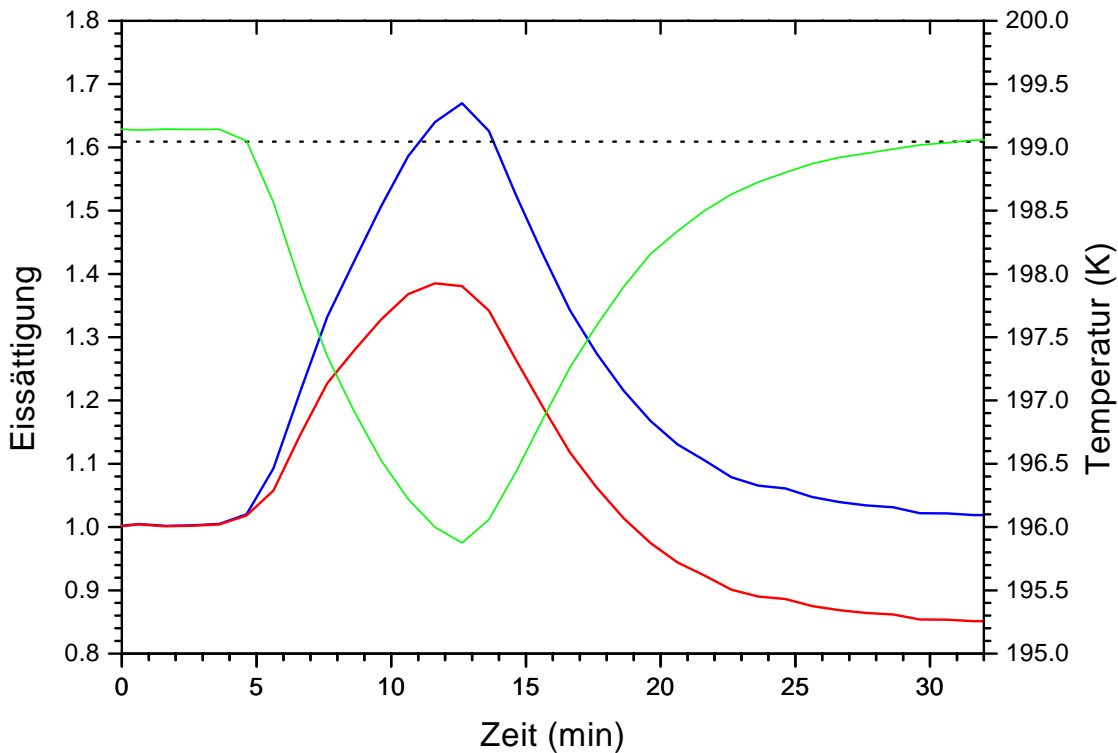


Abbildung 6.9: Berechnete Eissättigungen in der Abkühlphase. Blau: Annahme unendlich schneller H_2O -Nachlieferung von den Kammerwänden. Rot: Annahme fehlender H_2O -Nachlieferung von den Kammerwänden. Die gestrichelte Linie zeigt die für Eis-Nukleation notwendige Übersättigung nach Koop et al. [Koo00] (siehe Text). Zum Vergleich ist in grün die mittlere Gastemperatur eingezeichnet.

Der Verlauf wird über einer Minutenzeitskala mit willkürlichem Zeitnullpunkt aufgetragen. Als Temperatur wurde die mittlere Gastemperatur gewählt. Sie ist in grün eingezeichnet. In blau und rot sind berechnete Eisübersättigungen dargestellt, die für zwei Extremfälle stehen. Der blaue Verlauf ergibt sich, wenn man unendlich schnelle H_2O -Nachlieferung von den eisbeschichteten Kammerwänden annimmt. Dadurch bleibt der H_2O -Partialdruck konstant und die Eisübersättigung ergibt sich als

Verhältnis dieses Partialdruckes zu dem mit der Gastemperatur berechneten Dampfdruck über Eis. Es handelt sich dabei um die maximal mögliche Eisübersättigung, die aber in Realität nicht erreicht wird, da durch das Abpumpen der H_2O -Partialdruck zwischenzeitlich abgesenkt wird. Dies ist die gleiche Problematik, die zuvor bei dem Modellvergleich für das Abkühlereignis diskutiert wurde. Der andere Extremfall ergibt sich, wenn man die Nachlieferung von der Wand vernachlässigt. In diesem Fall bleibt beim Abpumpen das Mischungsverhältnis konstant und der Partialdruck sinkt entsprechend der Druckänderung. Dividiert man diesen abnehmenden Partialdruck durch den mit der Gastemperatur berechneten Dampfdruck über Eis, so ergibt sich der rote Verlauf. Er stellt die minimale Eisübersättigung dar und entspricht nicht der Realität, da Nachlieferung von der Wand auf jeden Fall stattfindet. Dies zeigt sich vor allem am Ende, wo dieses Szenario eine dauerhafte Eisuntersättigung nach sich zieht. Während sich die Gastemperatur durch Wärmenachlieferung von der Wand wieder auf den alten Wert erhöht hat, bleibt der Partialdruck um das Druckverhältnis reduziert, da der erniedrigte Druck vorerst beibehalten wird. Die wirklich auftretende Eisübersättigung liegt zwischen den beiden Kurven.

Aus den Zusammensetzungsmessungen vor und nach dem Abkühlereignis kann man indirekt ableiten, daß es zu keiner Eisnukleation kam, obwohl Eisübersättigungen von mindestens 1,4 und höchstens 1,65 durchlaufen wurden. Dies läßt sich mit Berechnungen notwendiger Eisübersättigungen vergleichen. Auf das ternäre System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ist die neue Parametrisierung von Koop et al. [Koo00] anwendbar. Sie fordern, daß die homogene Nukleation unabhängig von den gelösten Substanzen nur von der Wasseraktivität abhängt. Dies erlaubt es ihnen, für eine bestimmte Nukleationsrate bei einer vorgegebenen Temperatur die notwendige Eisübersättigung zum Erreichen dieser Nukleationsrate zu berechnen. Angewandt auf die Situation bei dem AIDA-Experiment ergibt sich folgender Wert: Um in einem Lösungströpfchen mit $0,4 \mu\text{m}$ Durchmesser innerhalb einer Minute Nukleation zu erreichen, ist bei 196 K eine Eisübersättigung von 1,61 nötig. Dieser Wert wurde als gepunktete Linie in das Diagramm aufgenommen. Der Vergleich zeigt, daß er nur im Extremfall unendlich schneller Nachlieferung von der Wand erreicht würde. Da die wirkliche Eisübersättigung in dem Experiment niedriger war, sind die Beobachtungen mit dem berechneten Wert vereinbar. Zu einer Verifizierung oder Widerlegung dieser Theorie sind in Zukunft größere und genauer bestimmte Übersättigungen nötig.

6.2.2 Experiment bei 188 K

H_2SO_4 -Mischungsverhältnis

Die gemessenen Molverhältnisse $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ des Experimentes bei 188 K lassen sich in ähnlicher Weise mit modellierten Werten vergleichen, wie bei dem vorhergehenden Experiment. Als Eingabeparameter benötigt man die H_2SO_4 -Mischungsverhältnisse. Sie wurden aus Filterprobenahmen und dem Verlauf der Teilchenanzahldichte bestimmt. Die H_2SO_4 -Mengen sind in Abbildung 6.10 gezeigt und enthalten eine relative Unsicherheit von 20 %. Die Reduktion des Mischungsverhältnisses beim Wie-

derbefüllen mit partikelfreier synthetischer Luft ist deutlich zu erkennen.

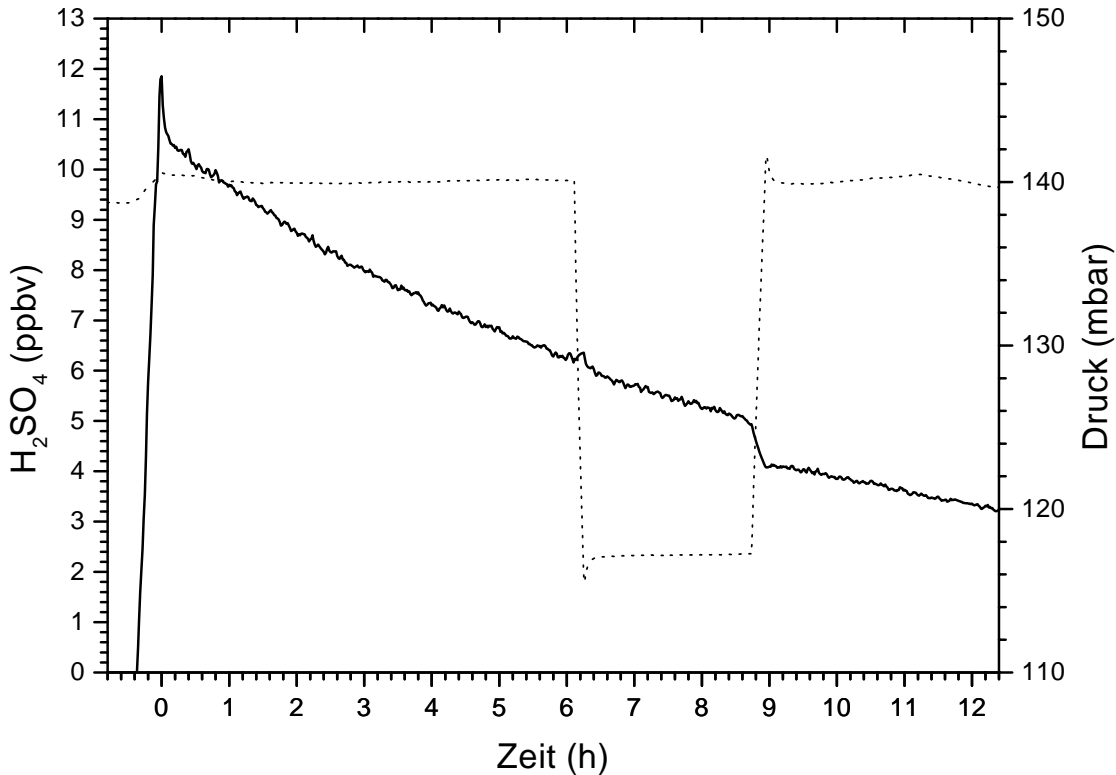


Abbildung 6.10: Sulphatverlauf für das ternäre Experiment bei 188 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlaß). H_2SO_4 in ppbv (durchgezogen). Zum Vergleich ist der Druckverlauf (gepunktet) eingezeichnet.

Gesamtverlauf

Die Mischungsverhältnisse von H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O zusammen mit Druck und Temperatur führen zu den modellierten $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen, die in Abbildung 6.11 dargestellt sind. Dabei wurde in der Mitte wieder das Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b] und unten das Modell von Carslaw et al. [Car95a] verwendet. Die farbliche Markierung wurde beibehalten, so daß sich die blauen Punkte auf die gemessenen Werte als Eingabeparameter beziehen, während schwarz für maximales H_2SO_4 und minimales HNO_3 steht und grün den umgekehrten Fall repräsentiert. Diese theoretischen Werte werden mit den experimentell bestimmten Molverhältnissen verglichen, die rot dargestellt sind und die relativen Fehler auf Grund von Zählratenfehler und Unsicherheiten in der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Kalibration enthalten (ca. 15%). Das gemessene Molverhältnis besitzt wieder einen systematischen Fehler durch die Dissoziation von H_2SO_4 in der Verdampferkugel, die zu einer Überschätzung des Wassersignals und damit zu einer Unterschätzung des $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisses führt. Da bei der

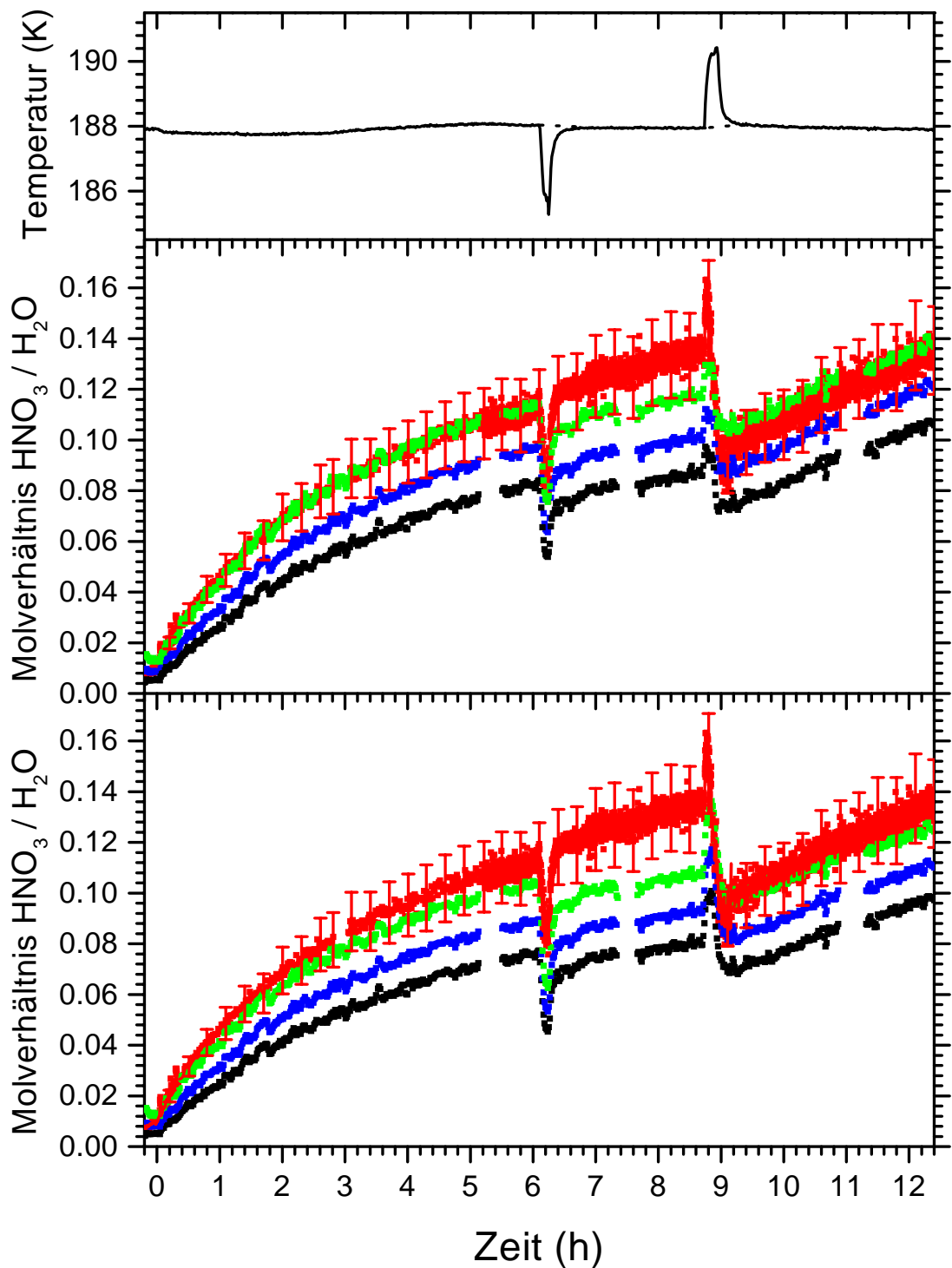


Abbildung 6.11: Vergleich der gemessenen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse (rot mit Fehlerbalken) mit modellierten Werten für das ternäre Experiment bei 188 K aufgetragen über der Zeit (Zeitnullpunkt: Aerosoleinlaß). Oben: Temperaturverlauf zum Vergleich. Mitte: Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b]. Unten: Modell von Carslaw et al. [Car95a]. Blau sind jeweils die Modellergebnisse für die gemessenen Eingangswerte an HNO_3 und H_2SO_4 gezeigt. Grün und schwarz zeigen die Auswirkungen der Unsicherheiten in HNO_3 und H_2SO_4 auf die Rechnungen (siehe Text).

tieferen Temperatur der H_2SO_4 -Anteil gegenüber dem H_2O -Anteil in den Teilchen noch geringer ist als beim vorherigen Experiment, kann der systematische Fehler maximal 6 – 8 % betragen. Dieser Wert wurde aus den Modellrechnungen entnommen und kommt zu der eingezeichneten Unsicherheit hinzu.

Die HNO_3 -Aufnahme vollzieht sich bei diesem Experiment deutlich langsamer und ist zu keinem Zeitpunkt abgeschlossen. Wieder stellen die injizierten Partikel eine zusätzliche Senke für HNO_3 dar. Durch deren Aufnahme erhöhen sie ihren HNO_3 -Dampfdruck und entleeren gleichzeitig die Gasphase, so daß es durch Angleichung von Dampfdruck und Partialdruck zum Gleichgewicht zwischen Teilchen und Gasphase kommt. Dieses Gleichgewicht stellt sich stets neu ein, da es von außen durch die Zuleitung von HNO_3 gestört wird. Diese Zuleitung ist bei diesem Experiment mit ca. 2 ppbv/h langsamer als beim vorherigen Experiment, bei dem sie 6 ppbv/h betrug. Dadurch ist auch die sukzessive HNO_3 -Aufnahme verzögert. Der stabile Zustand, bei dem die Teilchen so viel HNO_3 aufgenommen haben, daß ihr Dampfdruck gleich dem Partialdruck vor Zuleiten der Teilchen ist, wird innerhalb der Meßzeit nicht erreicht. Für den Vergleich mit Gleichgewichtsmodellen ist jedoch nur nötig, daß sich zum jeweiligen Zeitpunkt ein Gleichgewicht zwischen Teilchen und Gasphase eingestellt hat. Hierfür ist das langsame Zuleiten sogar von Vorteil, da es den Teilchen Zeit läßt auf die Störung des Gleichgewichtes zu reagieren.

Abgesehen von dem Bereich zwischen Stunde 6 und 9, auf den im Folgenden noch eingegangen wird, stimmen die berechneten Molverhältnisse mit den gemessenen Werten im Rahmen der Fehler überein. Die experimentellen Werte liegen hierbei wieder am oberen Rand des Modellbereiches, der sich ergibt, wenn man die minimalen H_2SO_4 - und die maximalen HNO_3 -Mischungsverhältnisse annimmt, die mit den Messungen der Parameter verträglich sind. Da Messung und Modellierung jedoch innerhalb des Fehlers überlappen, ist der Unterschied nicht ausreichend signifikant, um die Genauigkeit der Modelle in Zweifel zu ziehen.

Der Unterschied zwischen den beiden Modellen ist hier größer als bei dem anderen Experiment. Verglichen mit den gemessenen Werten erhält man mit dem Modell von Tabazadeh et al. eine leicht bessere Übereinstimmung. Bei Stunde 6, unmittelbar vor der ersten Temperaturvariation, beträgt der Unterschied zwischen den Molverhältnissen der beiden Modelle 10 % bei Betrachtung der grünen Verläufe mit hohem HNO_3 und niedrigem H_2SO_4 . Um zu prüfen, ob dies an den Vereinfachungen der analytischen Version des Modells von Carslaw et al. [Car95a] liegt, wurde für diesen Zeitpunkt auch eine Rechnung mit dem ausführlichen Programmcode [Car95b] durchgeführt, der über das Internet zugänglich ist [Cle]. Dieser Wert liegt aber nur 3 % über der Rechnung mit der analytischen Version, so daß die Hauptdifferenz zwischen den Modellergebnissen an prinzipiellen Unterschieden in den Parametrisierungen von Tabazadeh et al. [Tab94b] und Carslaw et al. [Car95b] liegt. Die vorliegenden Messungen würden die Parametrisierung von Tabazadeh et al. favorisieren, doch sind die Unterschiede zwischen den Modellen so klein, daß mit der erreichten Genauigkeit in der Bestimmung der Eingangsgrößen und in der Messung der Molverhältnisse zwischen den Modellen nicht differenziert werden kann.

Abkühlen und Erwärmen

Zwischen dem adiabatischen Kühlen kurz nach Stunde 6 und dem adiabatischen Wärmen bei Stunde 9 kommt es zu einer Diskrepanz zwischen den gemessenen Molverhältnissen und den berechneten Werten beider Modelle. Sie ist genau von den beiden Temperaturvariationen zeitlich eingegrenzt, die in den Abbildungen 6.12 und 6.13 im Detail dargestellt sind. Die Art der Auftragung ist analog zum vorhergehenden Abschnitt. Während in Abbildung 6.12 gemessene und modellierte Werte vor dem Abkühlen innerhalb des Fehlers übereinstimmen, weichen sie nach der Temperaturvariation ab. Der zeitliche Beginn dieser Abweichung liegt in der Abkühlphase. Dieser Verlauf ist prinzipiell anders als bei dem Experiment bei 199 K. Dort war es auf Grund der Überschätzung des H_2O -Partialdruckes in den Modellrechnungen zu einer zwischenzeitlichen Abweichung gekommen, die nach dem Abkühlereignis wieder verschwand. Im vorliegenden Fall bleibt die Diskrepanz bis zum adiabatischen Wärmen erhalten, das in Abbildung 6.13 gezeigt ist. Während Experiment und Modell vor dem Aufwärmen differieren, liegt danach wieder Übereinstimmung vor. Dabei liegt der Zeitpunkt des Übergangs wieder in der Temperaturvariation. Zu Beginn des Experimentes wurde die HNO_3 -Zuleitung so eingestellt, daß es gerade zu keiner Teilchenbildung auf Grund von Übersättigungen im Einleitbereich kam. Dies war bei diesem Experiment im Vergleich zu dem vorausgehenden schwieriger, da die Kammertemperatur niedriger war. Deshalb mußten kleinere HNO_3 -Einleiteraten gewählt werden. Betrachtet man die Abbildungen 6.11 - 6.13, so liegt die Vermutung nahe, daß sich beim adiabatischen Kühlen Teilchen gebildet haben, die ein höheres $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis besaßen als 0,1. Wenn diese Teilchen nur in einem kleinen Temperaturbereich stabil waren, so konnten sie durch das adiabatische Wärmen wieder entfernt werden. Die Teilchenbildung beim Kühlen erscheint möglich, da bei konstanten Einleitbedingungen die Gastemperatur um bis zu 3 K abgesenkt wurde. Befand man sich zuvor nahe an der Schwelle zur Teilchenbildung, so konnte sie durch eine solche Temperaturerniedrigung überschritten werden. Hier empfiehlt es sich für die Zukunft, vor Einleiten der Aerosole eine identische Leewellensimulation mit der reinen Gasphase durchzuführen, um eine spätere Teilchenbildung beim Abkühlen auszuschließen. Daß solche Teilchen nur in einem kleinen Temperaturbereich stabil sind, deckt sich mit Beobachtungen bei anderen Experimenten. Durch Nukleation in der AIDA gebildete Partikel verschwanden in manchen Fällen durch adiabatisches Erwärmen.

Über die Art dieser Teilchen kann aus den Messungen wenig gesagt werden. Sie müssen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse größer als 0,1 besitzen und zumindest über 3 Stunden hinweg neben den ternären Teilchen existieren können. Die quantitative Gewichtung zwischen den ternären Teilchen und diesen Partikeln, die wohl binär sind und aus HNO_3 und H_2O bestehen, ist nicht bekannt. Sie kann sich während der 3 Stunden ebenso ändern, wie die Zusammensetzung der ternären und der binären Teilchen. Man muß hierbei berücksichtigen, daß die Kompositionsanalyse nur die mittlere Zusammensetzung des Teilchengemisches wiedergibt. Die Streulichtmessung war nicht empfindlich genug, um Änderungen durch diese evtl. sehr kleinen Teilchen zu detektieren [Nin].

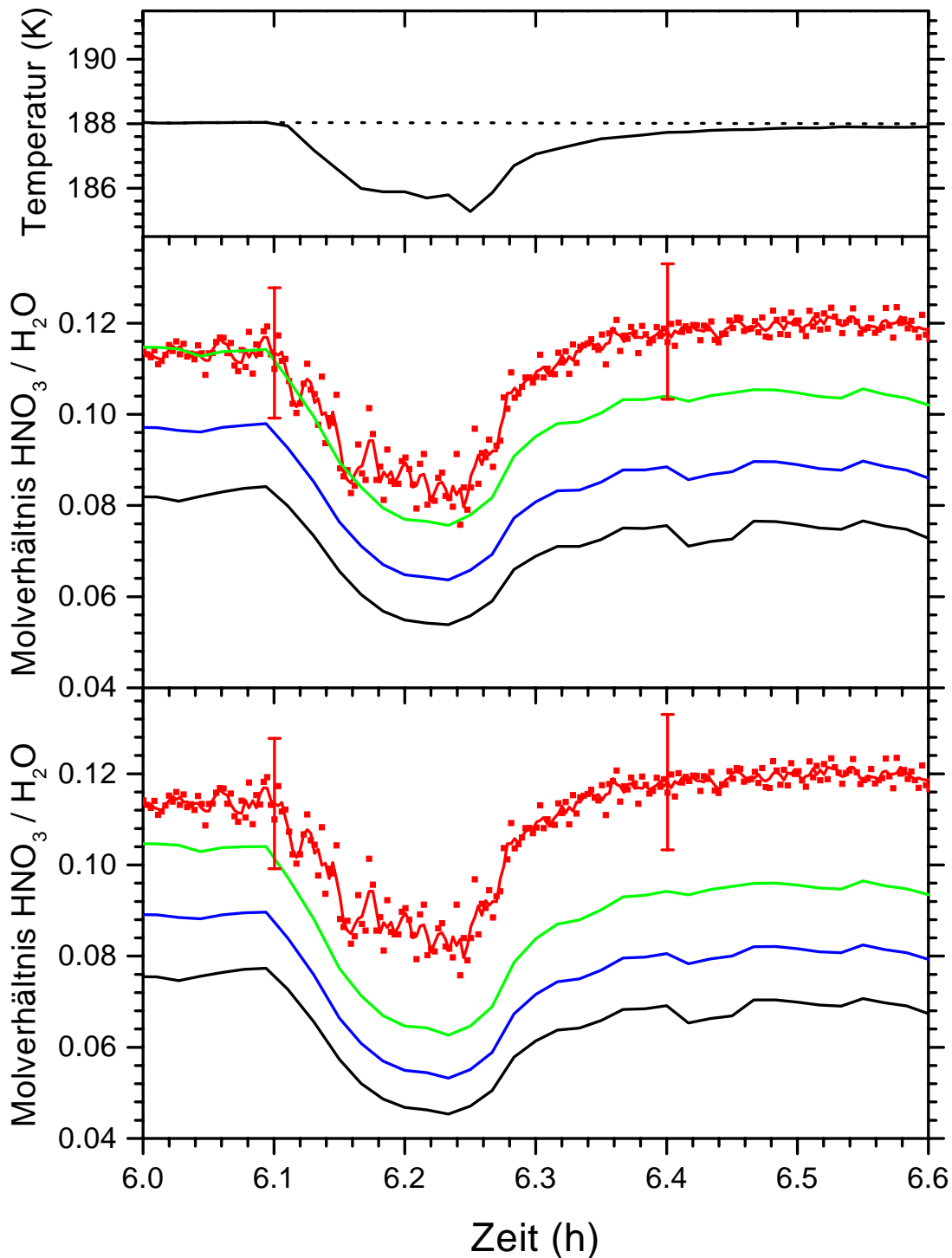


Abbildung 6.12: Vergleich der gemessenen HNO_3/H_2O -Molverhältnisse (rot mit Fehlerbalken) mit modellierten Werten für die Abkühlphase. Oben: Temperaturverlauf zum Vergleich. Mitte: Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b]. Unten: Modell von Carslaw et al. [Car95a]. Blau sind jeweils die Modellergebnisse für die gemessenen Eingangswerte an HNO_3 und H_2SO_4 gezeigt. Grün und schwarz zeigen die Auswirkungen der Unsicherheiten in HNO_3 und H_2SO_4 auf die Rechnungen (siehe Text).

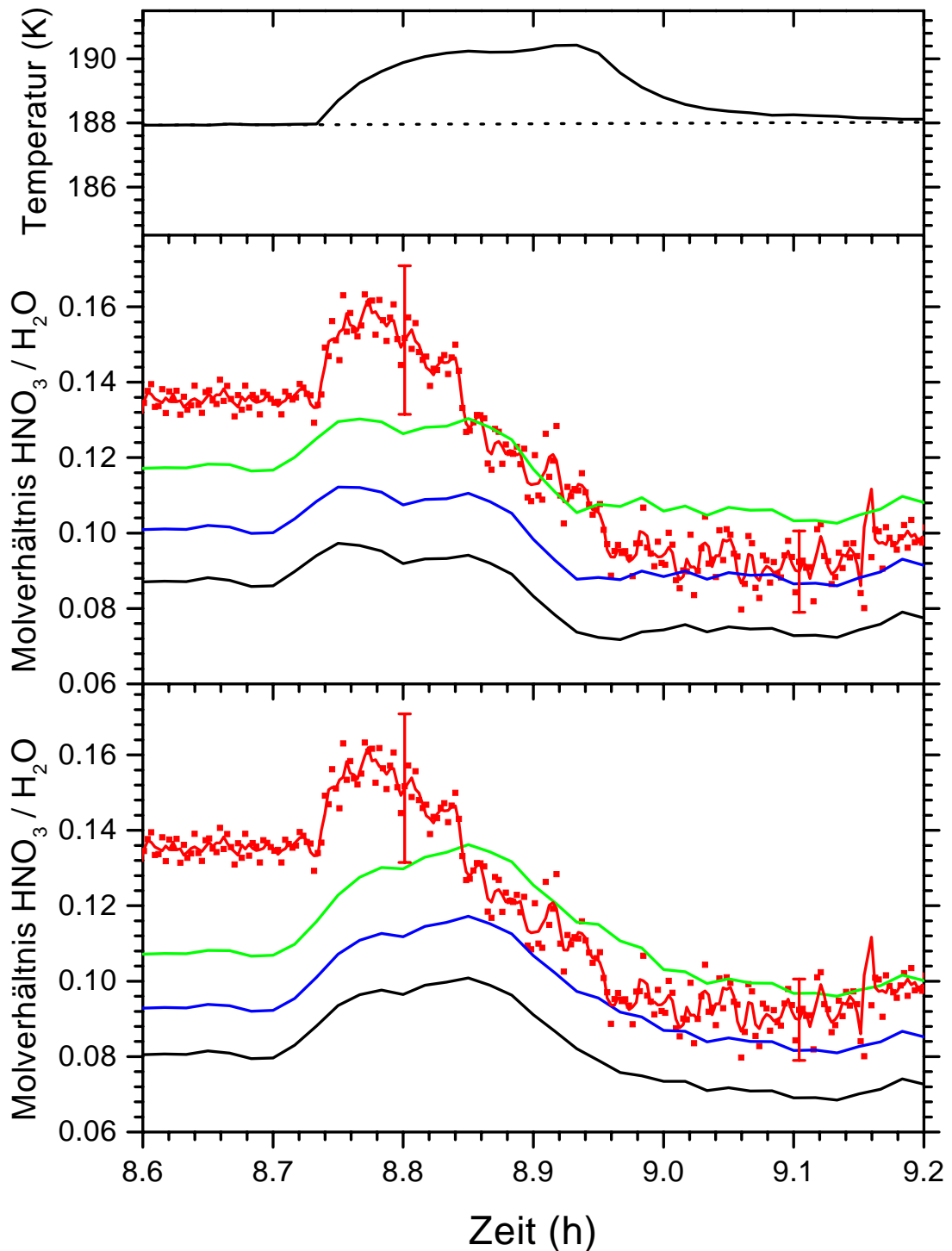


Abbildung 6.13: Vergleich der gemessenen HNO₃/H₂O-Molverhältnisse (rot mit Fehlerbalken) mit modellierten Werten für die Aufwärmphase. Oben: Temperaturverlauf zum Vergleich. Mitte: Modell von Tabazadeh et al. [Tab94b]. Unten: Modell von Carslaw et al. [Car95a]. Blau sind jeweils die Modellergebnisse für die gemessenen Eingangswerte an HNO₃ und H₂SO₄ gezeigt. Grün und schwarz zeigen die Auswirkungen der Unsicherheiten in HNO₃ und H₂SO₄ auf die Rechnungen (siehe Text).

Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß auf Grund von Phasenübergängen beim adiabatischen Kühlen die Molverhältnisse nicht mehr mit den Gleichgewichtsmodellen für flüssige Teilchen konsistent beschrieben werden können. Solche festen Phasen könnten durch das Wärmen wieder schmelzen, so daß dann die Beschreibung als flüssige Teilchen wieder gerechtfertigt wäre. Der Verlauf der gemessenen Molverhältnisse beim Abkühlen in Abbildung 6.12 spricht eher gegen eine solche Interpretation. Die Übereinstimmung ändert sich in sehr kurzer Zeit. Dies ist leichter mit plötzlicher Teilchenbildung im Temperaturminimum zu erklären, als mit Phasenübergängen, bei denen auf die Bildung von Gefrierkeimen die Ausbildung des Kristalls und das anschließende Anwachsen der festen Teilchen folgt. Die Informationen reichen jedoch nicht aus, um sicher zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden. Es empfehlen sich daher weitere Messungen mit der oben beschriebenen zusätzlichen Leewellensimulation für die reine Gasphase.

Zusammenfassung

Abgesehen von dieser Periode des Experimentes, bei der zusätzliche Partikel existierten oder gefrorene Teilchen vorlagen, zeigen die gemessenen Molverhältnisse Übereinstimmung mit den Gleichgewichtsmodellen von Tabazadeh et al. [Tab94b] und Carslaw et al. [Car95a]. Damit wurde bei 188 K die Bestätigung dieser Parametrisierungen zum Rand des Temperaturbereichs hin ausgeweitet, für den in der Stratosphäre flüssige Teilchen erwartet werden. Eis an der Kammerwand ergab einen Taupunkt von 188 K, was einem typischen Wasserpartialdruck von 5 ppmv bezogen auf 50 mbar in der Stratosphäre entspricht. Phasenübergänge beim adiabatischen Kühlen und Wärmen sind bei diesem Experiment nicht auszuschließen, wie oben beschrieben wurde. Vor Stunde 6 und nach Stunde 9 sprechen die gemessenen Verläufe aber für flüssige Teilchen, obwohl Rechnungen mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b, Cle] für die Zeit vor Stunde 6 und bei Stunde 12 Übersättigungen gegenüber NAT um einen Faktor 13 ergeben.

Kapitel 7

Experimente mit binären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen

Bei sehr tiefen Temperaturen bestehen die polaren stratosphärischen Wolkenteilchen vor allem aus H_2O und HNO_3 , wie im Abschnitt 2.2 gezeigt wurde. In der Aerosolkammer ist es schwierig, den H_2SO_4 -Anteil in den Teilchen beliebig zu senken, da hierfür ein höherer HNO_3 -Partialdruck nötig wäre. Die Kammerwand stellt eine permanente Senke für HNO_3 dar, so daß Partialdruckerhöhungen durch Zuleiten von HNO_3 -Gas von außen erreicht werden müssen. Im vorausgehenden Kapitel wurde gezeigt, daß der zugeleitete Fluß beschränkt werden muß, um Teilchenbildung auf Grund von Übersättigungen im Einlaßbereich zu vermeiden. Die Teilchen besaßen laut Gleichgewichtsmodell bei 188 K noch einen H_2SO_4 -Anteil von 18 Gew.%. Um diese Beschränkung zu umgehen, wurde mit Teilchen experimentiert, die nur aus HNO_3 und H_2O bestanden. Sie sollen den stratosphärischen Grenzfall zu vernachlässigender H_2SO_4 -Anteile simulieren.

7.1 Ergebnisse

Um mit reinen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen zu arbeiten, mußten andere Techniken der Partikelerzeugung verwendet werden. Der Effekt der heteromolekularen Nukleation, der im vorhergehenden Kapitel wohl als störendes Artefakt auftrat, konnte hier bewußt genutzt werden. Durch Einleiten von HNO_3 -Gas, das immer auch einen gewissen Anteil H_2O enthielt, kam es zu Übersättigungen im Einlaßbereich, die groß genug waren, um zur Nukleation von HNO_3 und H_2O zu führen. Dabei war auch der in der Kammer bereits vorliegende H_2O -Partialdruck von Bedeutung. Bei Eissättigung kam es viel leichter zur Teilchenbildung als bei Untersättigung. Anders als bei den Experimenten mit ternären Teilchen wurde nicht permanent HNO_3 eingelassen, sondern die Zuleitung erfolgte pulsartig. Dazu wurde ein mit synthetischer Luft, HNO_3 und H_2O gefüllter Kolben von Atmosphärendruck in die Kammer expandiert, die sich bei 140 mbar befand. Anschließend wurde noch einige Minuten mit synthetischer Luft gespült. Die größte Übersättigung ergab sich zu Beginn des Einleitens. Der Nachteil dieser Methode ist, daß die auftretenden Übersättigungen, die zur Teilchenbildung

fürten, schwer quantifizierbar sind. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt daher bei der Stabilität oder den Veränderungen einmal gebildeter Teilchen und nicht bei dem ursprünglichen Nukleationsprozeß.

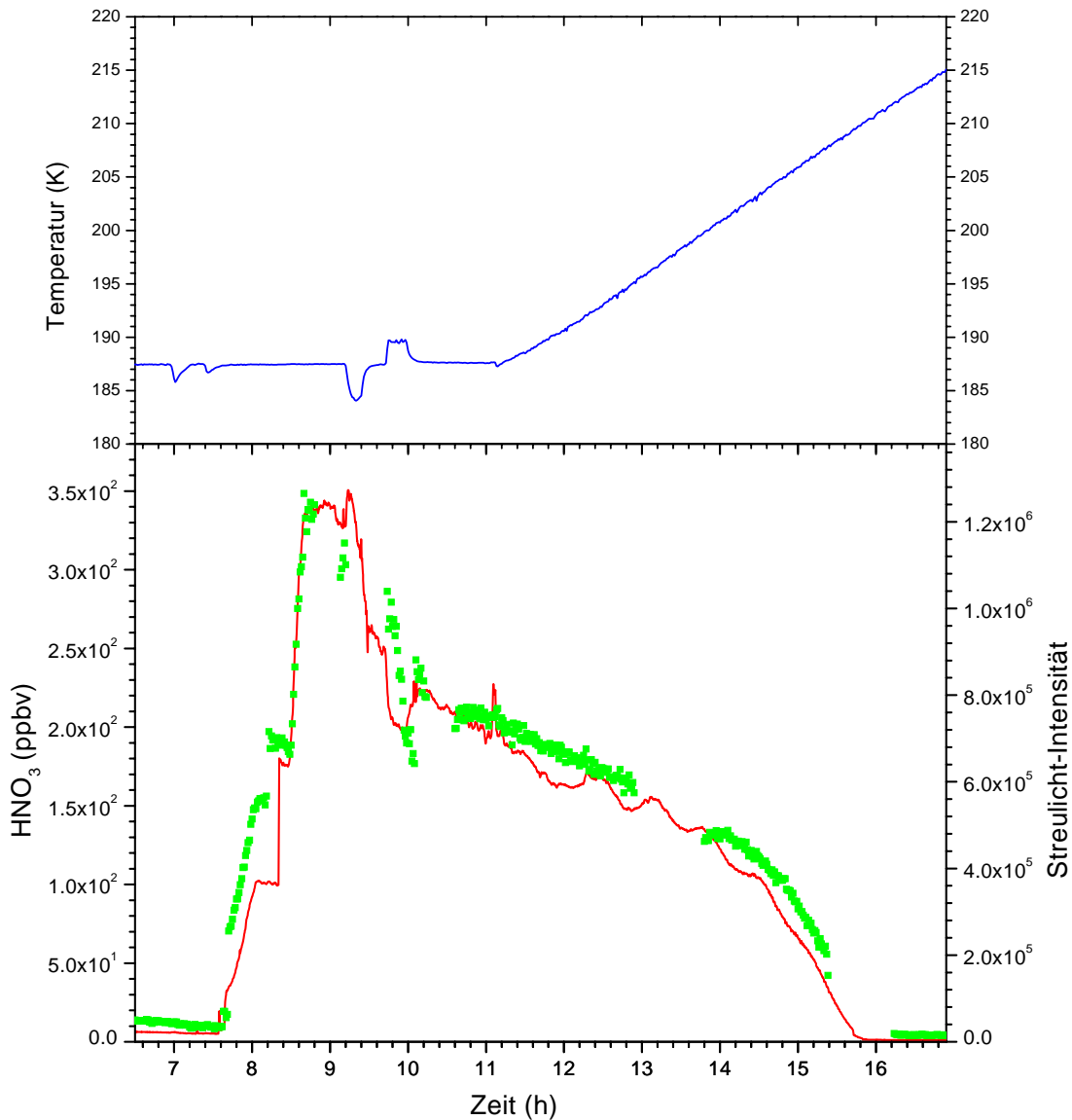


Abbildung 7.1: An der Kammer gemessene Parameter für das binäre Experiment mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. Oben: Temperaturverlauf. Unten: Gesamt HNO_3 (grüne Symbole) und Intensität des Streulichtes (in willk. Einheiten) (rote Linie).

Das hier dargestellte Experiment zeichnet sich durch eine stratosphärentypische Feuchte aus. Es wurde wieder bei 188 K und Eissättigung durchgeführt. Der Druck betrug 140 mbar und wurde nur zur Lewellensimulation in gleicher Weise variiert,

wie es bereits bei den Experimenten mit ternären Teilchen gezeigt wurde. In Abbildung 7.1 sind der Verlauf der Gastemperatur, des Gesamt- HNO_3 und der Intensität des Streulichtsignals gegenüber der Zeit aufgetragen. Da dem dargestellten Ausschnitt Tests vorausgegangen waren, beginnt die Zeitachse bei Stunde 7. Nach einer Phase konstanter Temperatur, die nur von adiabatischen Temperaturvariationen unterbrochen war, wurde ab Stunde 11 die Kammer aufgewärmt, und die Temperatur stieg von anfänglich 188 K auf 215 K am Ende.

Dem Experiment war eine Abkühlphase vorausgegangen, die nicht gezeigt ist. In ihr konnte die Eisbeschichtung der Wand verifiziert werden. Diese war durch Wassereinflaß bei 200 K erreicht worden. Messungen des H_2O -Mischungsverhältnisses mit der Fluoreszenstechnik zeigten, daß der Wasserpartialdruck beim Abkühlen durch Eis auf den Kammerwänden bestimmt war. Im dargestellten Zeitraum stand die Wassermessung aus technischen Gründen nicht mehr zur Verfügung. Durch den Test beim Abkühlen ist jedoch gewährleistet, daß bei dem Temperaturplateau und auch beim Aufwärmen mindestens bis 200 K Eissättigung vorlag. Angesichts der eingeleiteten Wassermengen ist jedoch zu vermuten, daß auch bei höheren Temperaturen noch Eissättigung vorhanden war.

In der Abkühlphase wurden auch Tests zur Partikelerzeugung durchgeführt, weshalb bei Stunde 7 noch geringe Mengen an Restteilchen vorhanden waren, wie das von null verschiedene Signal des Streulichtes zeigt. Zwischen Stunde 7,6 und 8,6 wurden in mehreren Pulsen insgesamt 680 ppbv HNO_3 bezogen auf Kammerbedingungen eingelassen. Dies führte zu dem Anstieg im Streulichtsignal und in der Gesamt- HNO_3 . Die enge Korrelation von Gesamt- HNO_3 und Streulichtsignal über das gesamte Experiment hinweg spricht dafür, daß Gesamt- HNO_3 vor allem durch die kondensierte Phase geprägt war. Der Anstieg zu Beginn auf ca. 350 ppbv bezogen auf 140 mbar zeigt, daß ungefähr die Hälfte der eingeleiteten Menge nukleierte und kondensierte, während die andere Hälfte zu den Kammerwänden diffundierte oder beim Einlaß Verluste auftraten. Bei den Meßlücken in der HNO_3 -Bestimmung wurde versucht, mit Hilfe eines Impaktors die kondensierte Phase von der Gasphase zu trennen, um Aufschlüsse über den HNO_3 -Partialdruck zu gewinnen. Dabei zeigte sich aber, daß die Gasphase um Größenordnungen unter der kondensierten Phase lag und wegen der Gefahr einer nicht vollständigen Partikelabtrennung nicht genau genug bestimmt werden konnte. Nur am Ende des Experimentes konnte der HNO_3 -Partialdruck gemessen werden. Das Streulichtsignal zeigt, daß die Teilchen bei Stunde 15,7 verschwanden, was einer Temperatur von 209 K entsprach. Die HNO_3 -Bestimmung bei Stunde 16,2, 212 K entsprechend, gibt daher die reine Gasphase wieder mit einem Wert von 4 ± 1 ppbv bezogen auf 140 mbar. Das schnellere Verschwinden der Teilchen zwischen Stunde 14,5 und 15,7 wird im Folgenden noch diskutiert. Zuvor hatte die Aerosolmenge allmählich abgenommen, wie Streulichtsignal und Gesamt- HNO_3 übereinstimmend zeigen. Dies ist durch Sedimentation und Diffusion der Partikel zu den Kammerwänden erklärbar. Starke Variationen der Teilchenmenge waren mit den adiabatischen Temperaturänderungen verbunden. Auch dieser Aspekt wird bei der Diskussion im Detail betrachtet.

Die Ergebnisse der Kompositionsanalyse sind in Abbildung 7.2 ebenfalls über der

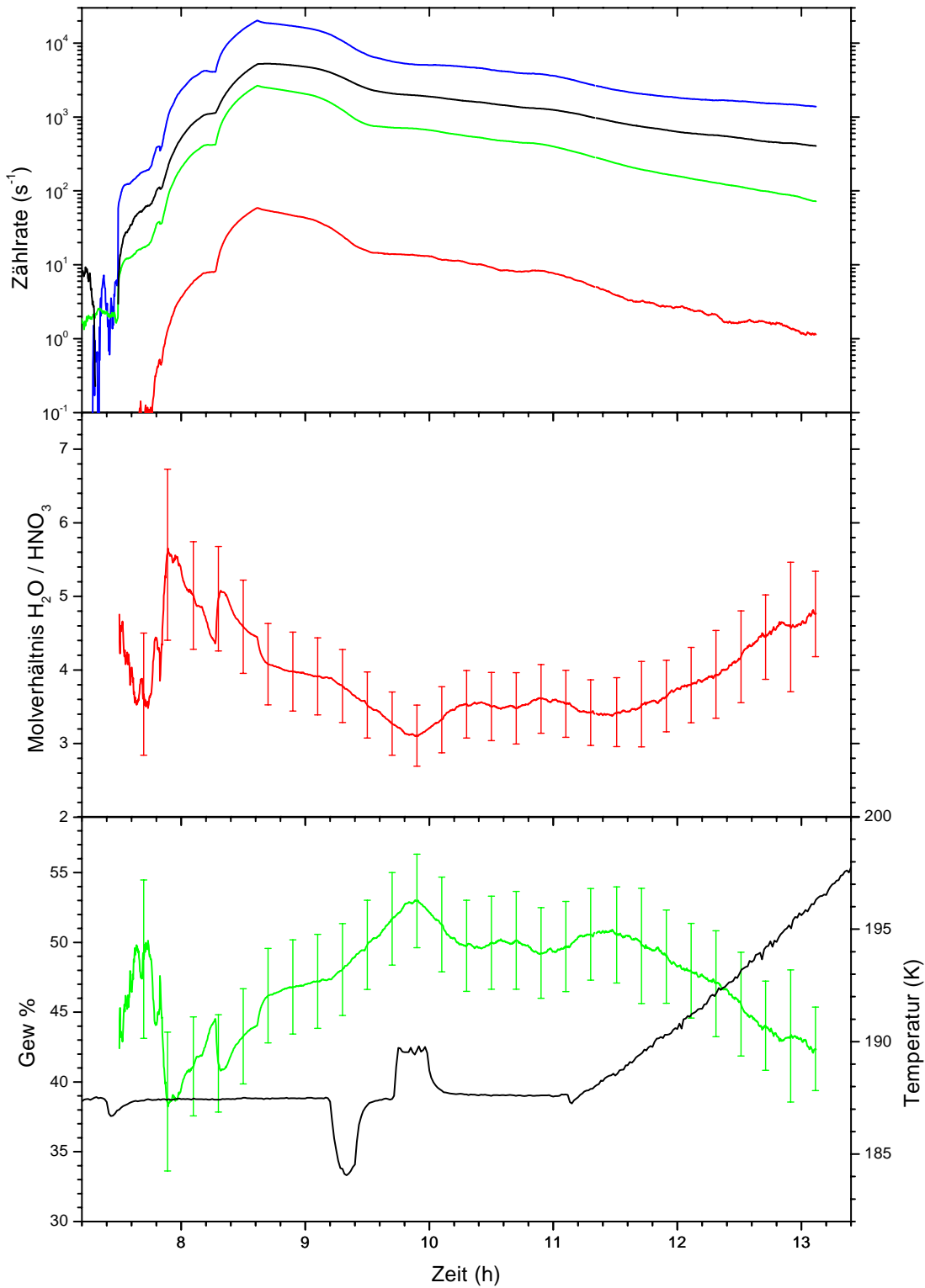


Abbildung 7.2: Mit dem Aerosolstrahlmassenspektrometer gemessene Werte für das binäre Experiment mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. Oben: Zählraten der kondensierten Phase auf den Massen 18 (blau), 30 (schwarz), 46 (grün) und 63 (rot). Mitte: Resultierende Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ mit Fehler. Unten: Resultierende Gew % HNO_3 mit Fehler. Zum Vergleich ist der Temperaturverlauf (schwarze Linie) gezeigt.

Zeit dargestellt. In das untere Bild wurde der Temperaturverlauf zur Orientierung mit aufgenommen. Neben den Zählratenverläufen (oben) sind die resultierenden Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (Mitte) und die Gewichtsanteile HNO_3 (unten) gezeigt. Die Zählraten für H_2O , HNO_3 , NO_2 und NO auf den Massen 18 (blau), 30 (schwarz), 46 (grün) und 63 (rot) wurden zeitlich über 20 Minuten gemittelt. Dies war nötig, um den statistischen Fehler der Zählrate auf Masse 63 gering zu halten, wenn das Aerosolsignal sehr klein wurde. Der relative Fehler für die Bestimmung der Molverhältnisse ist $\leq 15\%$ und für die Gewichtsprozentbestimmung $\leq 4\text{ Gew}\%$. Neben dem statistischen Fehler, der durch Zeitmittelung stark reduziert werden kann, können sehr niedrige Zählraten auch durch Ausgasen von Restsubstanzen verfälscht werden, da die zuvor höheren Substanzmengen zu Memorieeffekten führen. Daher war nach 13 Stunden die Zusammensetzung der Teilchen nur mit einer großen Unsicherheit zu bestimmen. Auf die Angabe dieser Ergebnisse wurde deshalb verzichtet.

Die Zählratenverläufe zeigen die mehrstufige Partikelproduktion und die anschließende Abnahme der Aerosolmenge. Ein starker Intensitätsverlust war mit dem adiabatischen Kühlen verbunden. Diesen Rückgang zeigte auch das Streulichtsignal, wie später noch im Detail diskutiert wird. Im Vergleich zu den Experimenten mit ternären Teilchen waren die Intensitäten geringer. Daher war auch die Zersetzung von HNO_3 stärker ausgeprägt, und der Anteil der unzersetzten HNO_3 am Gesamtsignal betrug nur noch 20 – 50 % je nach Aerosolmenge. Bei den Zersetzungsprodukten überwog NO , wobei auch NO_2 nicht zu vernachlässigen war. In Abschnitt 4.3.3 wurde die Berechnung der Zersetzungsprodukte für dieses Beispiel gezeigt.

Jeder Partikeleinlaß führte zunächst zu hohen $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnissen, die dann bis zur nächsten Teilchenproduktion abnahmen. Dadurch ergab sich der sägezahnartige Verlauf des Molverhältnisses zu Beginn des Experimentes. Bei sehr geringen Aerosolmengen kann es am Anfang zu erniedrigten HNO_3 -Signalen auf Grund von Konditionierung der Verdampferkugel kommen. In diesem Fall tritt aber das erhöhte $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Verhältnis auch trotz vorheriger Konditionierung auf, so daß es sich um keinen apparativen Einlaßeffect handelt. Vielmehr waren die Teilchen bei ihrer Erzeugung wasserreicher. Bei Stunde 8,6 war die Teilchenerzeugung abgeschlossen und die Molverhältnisse zeigen Werte um 4. Das adiabatische Kühlen leitete eine Reduktion des Molverhältnisses ein, die beim adiabatischen Wärmen ihren tiefsten Wert erreichte. Der genaue Verlauf in dieser Phase wird in der Diskussion mit einer besseren Zeitaufösung betrachtet. Nach den Temperaturvariationen ergab sich ein zunächst konstanter Wert von 3,5, der anstieg, sobald die Kammer gewärmt wurde. Die HNO_3 -Gewichtsanteile wurden aus den Molverhältnissen bestimmt und zeigen den zum Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ reziproken Verlauf.

7.2 Diskussion

Die Zusammensetzung der beobachteten Teilchen war geprägt von erhöhten Wasseranteilen unmittelbar nach Produktion der Partikel, die dann HNO_3 -reicher wurden. Auffällig waren außerdem die Variationen der Zusammensetzung bei den adia-

batischen Temperaturänderungen und die Zunahme des Wasseranteils beim Erwärmen der Kammer. Diese Beobachtungen sollen gemeinsam mit den übrigen Parametern diskutiert werden. Der Wasserpartialdruck war mindestens bis zur Temperatur von 200 K gleich dem Dampfdruck von Eis an den Kammerwänden. Informationen über die HNO_3 -Gasphase liegen für das Ende des Experimentes vor, nachdem das Streulichtsignal das Verschwinden der Teilchen zeigte. Gesamt- HNO_3 und die Intensität des Streulichtes liefern zuvor Informationen über die Aerosolmenge. Aussagen über die Phase der Teilchen können mit Hilfe des Streulichtsignals nicht gemacht werden, da bei der verwendeten Detektion in Vorwärtsrichtung die Intensität zwar höher, die Sensitivität für die Bestimmung der Depolarisation jedoch sehr gering ist [Nin]. Schließlich muß bei der Interpretation noch berücksichtigt werden, daß sich die Partikel bei großer Übersättigung im Einlaßbereich bildeten.

Experimentverlauf im Phasendiagramm

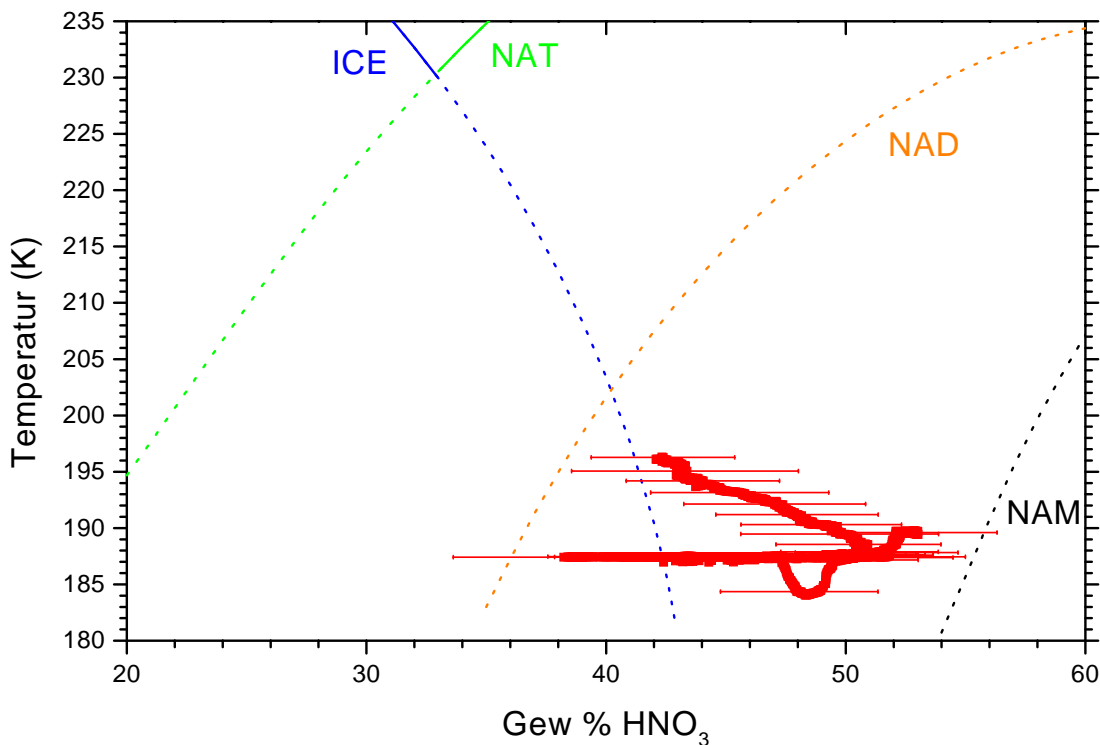


Abbildung 7.3: Verlauf der gemessenen HNO_3 -Gewichtsanteile (rot mit Fehlerbalken) gegenüber der Gastemperatur. Zum Vergleich sind die Phasengrenzlinien zwischen flüssiger und festen Phasen eingezeichnet, die von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet wurden. Metastabile Bereiche sind gepunktet.

Um aus den beobachteten Zusammensetzungen Aussagen über Art und Phase der Teilchen abzuleiten, sind die gemessenen Gewichtsanteile gegenüber der Gastempe-

ratur im Phasendiagramm dargestellt (Abbildung 7.3). Neben den Meßwerten mit Fehlerbalken sind die Phasengrenzlinien zwischen flüssiger und festen Phasen eingezeichnet, die von Koop [Koo] mit dem Modell von Carslaw et al. [Car95b] berechnet wurden. Gegenüber der Darstellung in Abschnitt 2.1 sind die metastabilen Bereiche als gepunktete Linien hinzugenommen. Bis auf den kleinen von Eis und NAT begrenzten Bereich am oberen Bildrand stellen in dem gezeigten Temperaturbereich die festen Phasen die stabilere Form dar. Es wurde jedoch schon darauf hingewiesen, daß Teilchen stark unterkühlen können, so daß die flüssige Phase als metastabiler Zustand existieren kann. Die metastabilen flüssigen $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen, die mit einer der angegebenen festen Phasen im Gleichgewicht sind, besitzen Zusammensetzungen, die durch die gepunkteten Koexistenzlinien gegeben sind.

Übertragen auf das vorliegende Experiment müssen flüssige $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen, die mit Eis auf den Kammerwänden koexistieren, Zusammensetzungen besitzen, die auf der blauen gepunkteten Linie liegen. Bei einem Teilchengemisch von flüssigen Teilchen und Eisteilchen läge die gemittelte Zusammensetzung beider Phasen links von dieser Linie. Die beobachteten Zusammensetzungen liegen aber abgesehen von den wasserreichen Teilchen zu Beginn des Experimentes rechts von der Koexistenzlinie mit Eis. Selbst im Rahmen des Fehlers überlappen sie nicht mit dieser, so daß das beobachtete Teilchengemisch HNO_3 reicher ist, als flüssige $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen in Koexistenz mit Eis. Während die wasserreichen Teilchen zu Beginn nur kurz vorlagen, wurden Gewichtsanteile um 50 Gew% über Stunden hinweg beobachtet, wie Abbildung 7.2 zeigt. Eine Erklärung der beobachteten Zusammensetzungen durch ein Gemisch zwischen flüssigen Teilchen und festen Hydraten wie NAT, NAD oder NAM ist thermodynamisch nicht möglich, da es die Phasenregel (Formel (2.1) in Abschnitt 2.1) verletzen würde. Mit der Flüssigkeit, dem Hydrat, dem Eis an den Wänden und der Gasphase würden in dem zwei Komponentensystem vier Phasen vorliegen. Solche Vier-Phasen-Gemische besitzen jedoch keinen Freiheitsgrad und existieren nur bei bestimmten Temperaturen an den sogenannten Quadrupelpunkten. In dem dargestellten Ausschnitt des Phasendiagramms gibt es zwei solcher Punkte: den Schnittpunkt der Koexistenzlinien von Eis und NAT und den Schnittpunkt der metastabilen Koexistenzlinien von Eis und NAD. Ihre Temperaturen betragen 230 K bzw. 202 K und unterscheiden sich deutlich von den Temperaturen des Experimentes. Daher kann es sich bei den beobachteten Teilchen um kein Gleichgewicht von vier Phasen handeln. Somit bleibt als einzige Möglichkeit die Koexistenz von Eis mit einem Hydrat. Dabei stehen NAD und NAT zur Auswahl, die mit Eis koexistieren können. Aus thermodynamischer Sicht ist hierbei NAT stabiler, wie Messungen von Hanson und Mauersberger [Han88a] und Worsnop et al. [Wor93] zeigten. NAD wäre metastabil.

Adiabatisches Kühlen und Erwärmen

Um zu entscheiden, welches Hydrat vorlag, sollen die mit den adiabatischen Temperaturänderungen verbundenen Variationen der Teilchenzusammensetzung näher betrachtet werden. Die Abbildungen 7.4 und 7.5 zeigen diesen Experimentausschnitt.

In Abbildung 7.4 sind Gesamt- HNO_3 und die Intensität des Streulichtsignals dem Temperaturverlauf gegenübergestellt. Abbildung 7.5 zeigt diesen Vergleich für das gemessene $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnis. Dabei wurde mit 20 Sekunden eine bedeutend schnellere zeitliche Auflösung gewählt als in Abbildung 7.2. Die höheren Aerosolmengen in dieser Experimentphase machten dies möglich.

Die Abbildungen zeigen den letzten pulsartigen Gaseinlaß bei 8,5 Stunden. Da-

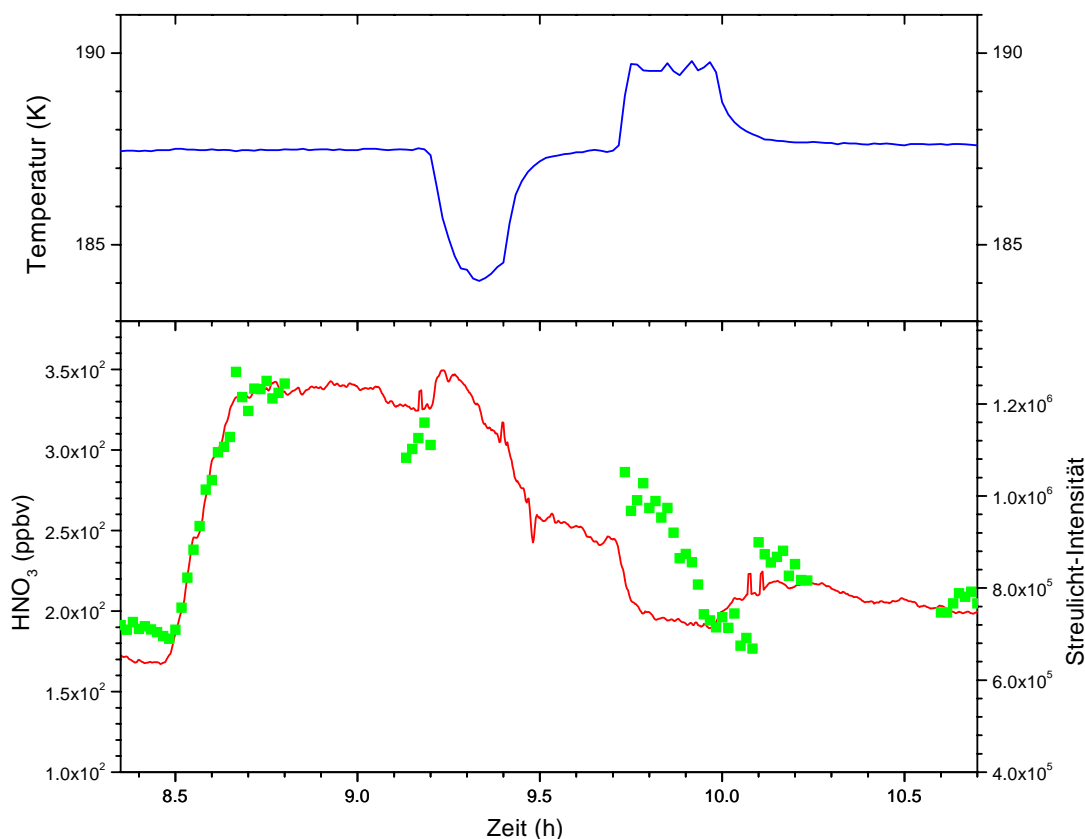


Abbildung 7.4: Experimentphase der schnellen adiabatischen Temperaturänderungen aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. Oben: Temperaturverlauf. Unten: Gesamt HNO_3 (grüne Symbole) und Intensität des Streulichtes (in willk. Einheiten) (rote Linie).

nach war die Partikelproduktion von außen abgeschlossen, wie auch die Stabilisierung von Gesamt- HNO_3 und Streulichtintensität zeigt. Von diesem Zeitpunkt an lag auch ein nahezu konstantes $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnis von ca. 4 vor, nachdem das Teilchengemisch bei der Partikelbildung wasserreicher war. Dies könnte einerseits dadurch erklärt sein, daß sich zunächst Eisteilchen bildeten, die die Nukleationskeime für die Ausbildung des Hydrates darstellten. Es ist aber auch möglich, daß die hohe Übersättigung im Einlaßbereich gleichzeitig zur Bildung von Eis und Hydrat führte. Durch den im Vergleich zu HNO_3 höheren H_2O -Partialdruck wachsen

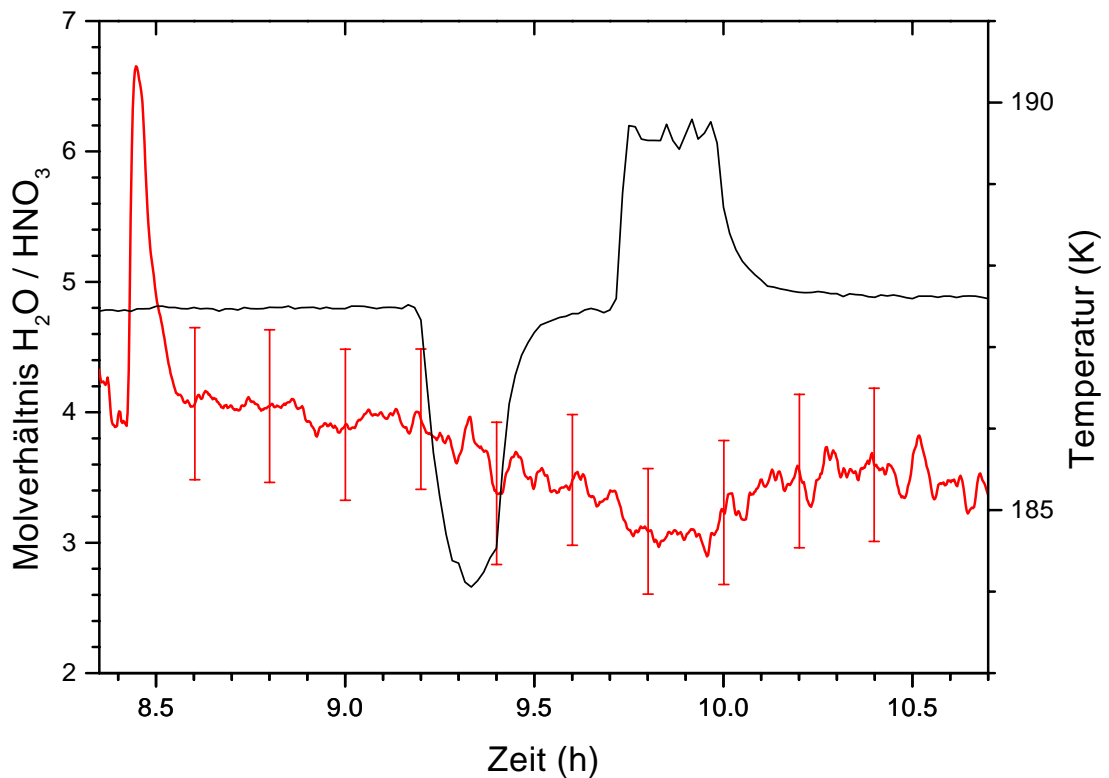


Abbildung 7.5: Experimentphase der schnellen adiabatischen Temperaturänderungen aufgetragen gegenüber der Experimentzeit. Gemessene Molverhältnisse $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (rot mit Fehlerbalken) und Temperaturverlauf (schwarz).

Eisteilchen schneller als Hydrate, so daß damit ein anfänglich höherer Wasseranteil erklärbar wäre. Nach dem Einleiten lag wieder Sättigung gegenüber Eis an den Kammerwänden vor, so daß Eispartikel nicht weiter wuchsen. Sättigung gegenüber dem Hydrat könnte dadurch erreicht werden, daß das selbe Gemisch von Eis und Hydrat auch auf der Kammerwand vorliegt. Für ein NAT/Eis-Gemisch ergäbe sich bei knapp 188 K ein HNO_3 -Dampfdruck von 0,01 ppbv bezogen auf 140 mbar, während für H_2O durch die Existenz von Eis 1,6 ppmv gegeben sind (siehe Hanson und Mauersberger [Han88a]). Eine Zusammenstellung der Messungen zu NAD bei Massucci et al. [Mas99, Cle] ergäbe für NAD/Eis einen HNO_3 -Dampfdruck von 0,1 ppbv. Beide HNO_3 -Dampfdrücke sind sehr niedrig verglichen mit H_2O , so daß eine Einstellung dieser Werte nach dem anfänglichen HNO_3 -Einlaß lange dauern würde. Dadurch könnte eine Übersättigung des Hydrates noch länger vorgelegen und ein Anwachsen desselben bewirkt haben. Die leichte Zunahme des HNO_3 -Anteils zwischen 8,6 und 9,2 Stunden und die Konstanz des Streulichtsignals trotz Partikelverlusten zu den Wänden würden dies unterstützen.

Mit Sicherheit lag während der adiabatischen Temperaturniedrigung Übersättigung bezüglich fester Phasen auf der Kammerwand vor, da die Gastemperatur nied-

riger war als die Wandtemperatur. Der Beginn des adiabatischen Kühlens leitete eine Abnahme des $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Verhältnisses ein, die sich über den Zeitraum erniedrigter Temperaturen hinaus fortsetzte. Die Änderung ist zwar nur gering, doch würde man eigentlich eine Zunahme des Wasseranteils erwarten. Abkühlung und Übersättigung führen zur Gasaufnahme durch die Teilchen, die für H_2O schneller erfolgen sollte. Wichtig ist hier der Vergleich mit dem Verlauf der Streulichtintensität. Einer leichten Zunahme zu Beginn des Kühlens folgte eine starke Abnahme, die sich mit verminderter Intensität über den Zeitraum erniedrigter Temperaturen hinaus fortsetzte. Dies spricht dafür, daß die schnell wachsenden Eisteilchen auf Grund ihrer Größe stark sedimentierten und zu der Abnahme der Streulichtintensität führten. Ein bevorzugtes Sedimentieren von Eisteilchen hat andererseits eine Reduzierung des Wasseranteils im Teilchengemisch zur Folge.

Das adiabatische Wärmen war mit einer Reduzierung des Streulichtsignals und mit einer zwischenzeitlichen Abnahme des $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnisses korreliert. Die adiabatische Temperaturerhöhung kann zu Untersättigungen bezüglich Eis und des Hydrates führen, da nun die Gastemperatur über der Wandtemperatur liegt. Hierzu müssen jedoch die Stoffmengen in der Gasphase und der kondensierten Phase kritisch betrachtet werden. Zu Zwecken der Vergleichbarkeit werden alle Stoffmengen wieder auf 140 mbar bezogen und bei anderen Drücken gemessene Mischungsverhältnisse entsprechend umgerechnet. Mit Hilfe von Gesamt- HNO_3 und dem Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ läßt sich die Menge an kondensiertem Wasser vor dem Erwärmen auf 0,8 ppmv abschätzen. Eine Temperaturerhöhung von 187,6 K auf 189,7 K würde eine Erhöhung des H_2O -Partialdruckes um 0,7 ppmv nötig machen, um Eissättigung aufrechtzuerhalten. Es müßte das gesamte Partikelwasser verdampfen und in der Gasphase verbleiben, um Eissättigung zu gewährleisten. Dies ist nicht möglich, da nur ein Teil des Partikelwassers als Eis vorlag und der Transport von H_2O zur Wand einsetzte, da deren Temperatur konstant blieb. Daher verdampfte bei den erhöhten Temperaturen das Eis. Dies führte zur beobachteten Reduktion des $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnisses auf 3. Das konstante Verhältnis von 3 während des Erwärmens weist eindeutig auf NAT als verbleibendes Hydrat hin. Eine Betrachtung der Stoffmengen zeigt, daß NAT trotz des Aufwärmens stabil blieb. Vor der Temperaturerhöhung lagen ca. 230 ppbv Gesamt- HNO_3 vor. Während die Stabilität von Eis nur vom Vergleich des H_2O -Dampfdruckes von Eis mit dem H_2O -Partialdruck abhängt, wird die mögliche Existenz von NAT von den Partialdrücken von HNO_3 und H_2O bestimmt, wie die Existenzbereiche in Abschnitt 2.3.1 zeigten. Die Dampfdrücke über NAT wurden von Hanson und Mauersberger [Han88a] und Wornop et al. [Wor93] gemessen. Sie zeigen gute Übereinstimmung und erlauben die Ableitung von Gleichgewichtskonstanten K_{NAT} :

$$K_{\text{NAT}} = p_{\text{HNO}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^3$$

Diese sind bei Wornop et al. in Abhängigkeit von der Temperatur parametrisiert. Für die erhöhte Temperatur von 189,7 K ergeben sich für K_{NAT} $8,1 \cdot 10^{-20}$ mbar⁴. Selbst bei Vernachlässigung des aus den Teilchen freigesetzten Wassers genügte ein HNO_3 -Partialdruck von $7,8 \cdot 10^{-9}$ mbar zur Stabilität von NAT. Dies sind 0,06 ppbv wieder bezogen auf 140 mbar. Daher kam es zwar zu einem anfänglichen Verdampfen

von NAT, der dadurch erhöhte HNO_3 -Partialdruck verhinderte jedoch ein vollständiges Verschwinden. Die Abnahme von NAT war durch den Transport von HNO_3 zur Kammerwand limitiert. Dies zeigt sich auch am Verlauf von Gesamt- HNO_3 , das erst mit zeitlicher Verzögerung abnahm, während der Rückgang des Streulichtsignals das sofortige Verdampfen von Eis zeigt. Bei Rückgang der erhöhten Temperaturen kam es zu einer Rekondensation von Eis auf den NAT-Teilchen, wie die Zunahme des $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnisses und der Streulichtintensität zeigt. Durch das vorherige Verschwinden des Eises und auch das fortlaufende langsame Verdampfen von NAT war der H_2O -Partialdruck erhöht und konnte bei einem Absinken der Temperatur wieder zur Eisübersättigung und damit zum Aufwachsen von Eis führen. Nach Stabilisierung der Temperatur und der Partialdrücke blieb ein NAT/Eis-Gemisch konstanter Zusammensetzung zurück. Die weitere Abnahme des Streulichtsignals ergab sich durch Sedimentation und Diffusion der Partikel.

Durch die Bestimmung des Molverhältnisses von 3 beim adiabatischen Wärmen, konnte gezeigt werden, daß das vorliegende Hydrat NAT war, da wegen des Verdampfens von Eis kein Teilchengemisch mehr vorlag. Die Mengenbetrachtungen für H_2O sprechen gegen ein partielles Verdampfen der Eispartikel. Auch das konstante $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Verhältnis während des Erwärmens ist mit einem teilweisen, und damit allmählichen, Verdampfen der Eisteilchen nicht vereinbar.

Erwärmen der Kammer

Beim Aufwärmen der Kammer mußte bis mindestens 200 K das NAT/Eis-Gemisch erhalten bleiben, da solange der Wasserpartialdruck durch Eis an den Wänden bestimmt wurde und NAT sich nicht in eine instabilere Form umwandeln würde. Die Zunahme des Wasseranteils im Teilchengemisch (Abbildungen 7.2 und 7.3) muß durch eine Zunahme von Eis gegenüber NAT bedingt sein. Nimmt man eine NAT/Eis-Mischung auch als Beschichtung der Kammerwand an, so stiegen die Partialdrücke beim Aufwärmen entsprechend den Dampfdrücken dieses Gemisches. Selbst der bei 212 K bestimmte Wert von 4 ± 1 ppbv für die HNO_3 -Gasphase paßt zu einer solchen Wandbeschichtung [Han88a]. Da die Kammer über die Wand geheizt wurde, war diese geringfügig wärmer als das Gas. Dies führte zu einer leichten Übersättigung der Gasphase bezüglich Eis und NAT, die ein Anwaschen der Teilchen bewirkte. Da die H_2O -Partialdrücke wieder bedeutend höher waren als die HNO_3 -Partialdrücke wuchs Eis schneller als NAT. Dadurch konnte es zu der beobachteten Zunahme des Eisanteiles kommen. Gleichzeitig nahm die Gesamtmenge an Aerosol durch Sedimentation und Diffusion der Partikel ab, wie Streulichtintensität und Gesamt- HNO_3 in Abbildung 7.1 zeigen. Es kam zu immer weniger Partikeln, die durch die Gasaufnahme wuchsen. Die beschleunigte Abnahme des Streulichtsignals zwischen Stunde 14,5 und 15,7 könnte man sich daher durch eine beschleunigte Sedimentation dieser größeren Teilchen erklären. Thermodynamisch wäre ein NAT/Eis-Gemisch zu diesem Zeitpunkt wohl noch stabil, wenngleich nur der HNO_3 -Partialdruck am Ende bestimmt werden konnte. Er stimmt innerhalb des Fehlers mit dem HNO_3 -Dampfdruck eines NAT/Eis-Gemisches überein, doch bleibt

eine Unsicherheit bezüglich des H_2O -Partialdruckes.

Zusammenfassung

Durch dieses Experiment bei 188 K und stratosphärischem Wasserpartialdruck konnte die Bedeutung von NAT als stabiles Hydrat unter stratosphärischen Bedingungen bestätigt werden. Dabei lag eine Koexistenz von NAT und Eis vor. Die zur Teilchenbildung verwendeten Übersättigungen lassen einen sicheren Schluß auf den Bildungsprozeß der Teilchen leider nicht zu. Die in Kapitel 2 diskutierte Bildung von NAT durch vorherige Eisbildung stellt eine mögliche Interpretation des Versuchsablaufes dar. Aber auch ein gleichzeitiges Ausbilden der festen Phasen kann nicht ausgeschlossen werden. Zunahme und Abnahme der Aerosolmenge lassen sich gemeinsam mit den Variationen des $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Molverhältnisses konsistent beschreiben. Ausschlaggebend ist jeweils die Sättigung gegenüber der festen Phase. Das Experiment macht deutlich, daß Teilchengemische bei der Interpretation von gemessenen Molverhältnissen berücksichtigt werden müssen. Ein Hydrat kann existieren, auch wenn die Molverhältnisse des Gemisches von der Stöchiometrie des Hydrates abweichen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung polarer stratosphärischer Wolkenteilchen unter den kontrollierten Bedingungen einer Aerosolkammer führt zu einem besseren Verständnis ihres Bildungsprozesses. Um ihre Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen, wurde ein Aerosolstrahlmassenspektrometer aufgebaut. Dieses Analyseverfahren trennt die Teilchen von der Umgebungsluft, um sie anschließend zu verdampfen. Der massenspektrometrische Nachweis der hierbei entstehenden Gase erlaubt die Bestimmung der Teilchenzusammensetzung auch für sehr niedrige Aerosolmengen, wie sie in der Stratosphäre vorliegen. Dadurch können in die Kammer injizierte Aerosole trotz Teilchenverlusten zu den Wänden lange beobachtet werden. Durch Kalibrationen mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln definierter Zusammensetzung und Empfindlichkeitsbestimmungen für HNO_3 und H_2O werden aus gemessenen Zählratenverhältnissen Molverhältnisse abgeleitet.

Die gleichzeitig bestimmte Temperatur und die Mischungsverhältnisse für H_2SO_4 , H_2O und HNO_3 in der Kammer erlauben es, die gemessenen Zusammensetzungen den Ergebnissen von Gleichgewichtsmodellen gegenüberzustellen. Die Gültigkeit der Parametrisierungen für die Zusammensetzungen flüssiger $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen (Carslaw et al. [Car95a]) und flüssiger $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen (Tabazadeh et al. [Tab94b], Carslaw et al. [Car95b, Car95a]) konnte bestätigt werden. Da die untersuchten Partikel im $\text{sub}\mu\text{m}$ -Bereich tiefer unterkühlt werden konnten als die bei Dampfdruckmessungen verwendeten makroskopischen Lösungen [Zha93b, Mas96, Han88b], wurde die Validierung der Modelle auf Temperaturen von bis zu 188 K nach unten erweitert.

Durch schnelle Variationen des Kammerdruckes wurden adiabatische Temperaturänderungen simuliert, wie sie in der Stratosphäre in Leewellen auftreten. Die damit verbundenen Variationen der Teilchenzusammensetzung waren bei den vorliegenden Analysen im Rahmen der Gleichgewichtsmodelle erklärbar. Die im Vergleich zur Stratosphäre erhöhten Aerosolmengen führten zu einer verstärkten Beeinflussung des HNO_3 -Partialdruckes auf Grund von Aufnahme und Abgabe von HNO_3 durch die Teilchen. Dadurch kam es zu einer beschleunigten Gleichgewichtseinstellung bezüglich HNO_3 . Nach einer genaueren Parametrisierung des Gastransportes von und zu der Kammerwand können die Prozesse, die zur Einstellung des Gleichgewichts führten, mit Hilfe von Nichtgleichgewichtsmodellen berechnet werden.

Die flüssigen Teilchen waren stark unterkühlt gegenüber festen Hydraten von Schwefelsäure und Salpetersäure. Trotz Beobachtungszeiten im Bereich von vielen Stunden kam es nicht zu Phasenübergängen. Dies bestätigt die Mehrheit der in Abschnitt 2.3.2 geschilderten Gefrierexperimente, die ebenfalls die direkte Bildung von Hydraten aus den flüssigen Lösungströpfchen ausschließen.

Das adiabatische Kühlen führte zu Eisübersättigung, da die Temperatur der mit Eis bedeckten Wand konstant blieb, während die Gastemperatur um bis zu 3 K abnahm. Es lag für einige Minuten Übersättigung gegenüber Eis um mindestens einen Faktor 1,4 vor. Da die beobachteten Teilchenzusammensetzungen gegen einen Phasenübergang sprechen, konnte eine Untergrenze für die Übersättigung abgeleitet werden, die für homogene Eisnukleation notwendig ist.

Durch schnelle Zugabe von HNO_3 - und H_2O -Gas wurden starke Übersättigungen im Einlaßbereich realisiert, die zur Bildung von Eis und NAT führten. Die Koexistenz dieser festen Phasen unter polaren stratosphärischen Bedingungen wurde gezeigt. Die jeweiligen Anteile am Teilchengemisch und der Verlauf der Aerosolmengen konnten konsistent beschrieben werden, indem die Sättigung bezüglich der jeweiligen Phase betrachtet wurde.

Für weitere Messungen wird bei dem Aerosolstrahlmassenspektrometer die ausstehende Kalibration der neuen Verdampferkugel für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Dies bietet auch rückwirkend die Möglichkeit, für die in Kapitel 6 dargestellten Messungen ternärer Teilchen Gewichtsanteile anzugeben. Die Stabilität des Aerosolstrahls gegenüber Druckschwankungen wird durch eine optimierte aerodynamische Linse verbessert, damit für alle verwendeten Druckbereiche und Teilchengrößen eine maximale Intensität gewährleistet ist. Die Genauigkeit der Zusammensetzungsmessung soll durch eine exaktere Bestimmung der Fragmentierungen in der Ionenquelle bei der HNO_3 -Kalibration erhöht werden. Zusätzlich soll eine direkte Kalibration mit ternären Teilchen definierter Zusammensetzung die Quantifizierung von Zersetzungsprozessen verbessern.

An der Aerosolkammer wird die Instrumentierung weiter ausgebaut. Die Apparatur zur Streulichtmessung wird zusätzlich Informationen zur Depolarisation liefern. Damit steht in Zukunft eine sehr empfindliche Methode zur Beobachtung von Phasenübergängen zur Verfügung. Der Einsatz der H_2O -Messung mit der Fluoreszenzmethode soll ausgedehnt werden, so daß eine schnelle Wassermessung erreicht wird. Durch ein zusätzliches Expansionsvolumen wird die Möglichkeit schneller Druckreduktionen und damit der Bereich realisierbarer Eisübersättigungen ausgeweitet. Schließlich soll die HNO_3 -Einleitung über mehrere Stellen verteilt werden, um größere HNO_3 -Flüsse ohne die Bildung von Partikeln zu ermöglichen. Dies erlaubt größere HNO_3 -Anteile in den ternären Teilchen.

Die Beschreibung flüssiger Teilchen durch die Gleichgewichtsmodelle kann sich inzwischen auf verschiedene experimentelle Verifizierungen stützen und wurde durch die vorliegenden Messungen auch für sehr tiefe Temperaturen bestätigt. Für den Test von Nichtgleichgewichtsmodellen muß der Gasaustausch mit der Kammerwand noch genauer parametrisiert werden. Daneben bieten sich für die Zukunft

Experimente mit unterschiedlichen Aerosolmengen an, um den Einfluß der HNO_3 -Partialdruckabsenkung auf die Einstellung des Gleichgewichtes näher zu untersuchen.

Die größten Unsicherheiten bestehen weiterhin bezüglich der Prozesse, die zu Phasenübergängen führen. Die direkte Bildung von Hydraten erscheint unwahrscheinlich, wie auch die Beobachtungen der unterkühlten Teilchen an der AIDA-Kammer zeigen. Allerdings sollte dies noch an HNO_3 -reicheren ternären Teilchen untersucht werden. Als wahrscheinlicher Weg für die Ausbildung fester Phasen wird, wie bereits geschildert, die homogene Eisnukleation angesehen. Diese Thematik sollte auch im Mittelpunkt künftiger Aerosolkammerexperimente stehen. Der großen Zahl offener Fragen stehen vielfältige Auswirkungen dieser Thematik gegenüber. Nicht nur die Phasenübergänge von PSC-Teilchen könnten hierdurch besser verstanden werden. Auch für die Ausbildung klimarelevanter Zirrenwolken ist die Eisnukleation entscheidend.

Bei dieser Fragestellung können sich die Möglichkeiten der Aerosolkammer und ihrer Instrumentierung ideal ergänzen. Die adiabatische Temperaturniedrigung durch Senkung des Druckes liefert bei vorheriger Eisbeschichtung der Wand die notwendige Eisübersättigung, die mittels einer schnellen H_2O -Messung quantifiziert werden kann. Die Streulichtapparatur dient zur Detektion des Nukleationsereignisses in den Teilchen, deren Größenverteilung zuvor bestimmt wurde. Der Messung der Teilchenzusammensetzung kommen die Aufgaben zu, einerseits die Ausgangsteilchen zu analysieren und andererseits den weiteren Verlauf der Teilchenzusammensetzung nach dem eventuell erfolgten Nukleationsereignis zu bestimmen. Die Frage, ob Eisnukleation zur anschließenden Bildung von festen Hydraten wie z. B. NAT führt, wird nicht weniger diskutiert, als die für Eisnukleation nötige Übersättigung. Hier gewährleisten die lange Lebensdauer der Aerosole in der Kammer und die hohe Empfindlichkeit der Zusammensetzungsmessung lange Beobachtungszeiten. Durch adiabatisches Erwärmen kann Eis verdampft und ein eventuell gebildetes Hydrat isoliert werden, ähnlich wie es in Kapitel 7 gezeigt wurde.

Tabazadeh et al. [Tab97a, Tab97b] übertrugen teilweise Rechnungen für $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen auf $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen, und Koop et al. [Koo00] forderten in einer anderen Parametrisierung, daß die homogene Nukleation nur von der Wasseraktivität und nicht von den gelösten Substanzen abhängt. Dies läßt beim Experimentieren Freiheit in der Auswahl der Teilchen, mit denen die zur Nukleation notwendige Eisübersättigung untersucht wird. Erste Experimente könnten an $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln erfolgen, die am einfachsten zu erzeugen sind. Es ist auch interessant, die Temperaturen über den Bereich der polaren Stratosphäre hinaus zu erweitern, um die vorhergesagte Abnahme der notwendigen Eissättigung mit steigender Temperatur [Koo00] experimentell zu überprüfen. Eine Vorgabe spezieller Ausgangsteilchen ist allerdings dann von Bedeutung, wenn die anschließende Bildung von Hydraten in Folge der Eisnukleation untersucht werden soll. Die Bildung von NAT setzt die Vorgabe HNO_3 -reicher Ausgangsteilchen voraus.

Neben der Frage, wie sich die festen Teilchen bilden, sind aber auch die Veränderungen, die diese Teilchen durchlaufen, von Bedeutung. In Kapitel 7 wurde gezeigt,

wie man z. B. durch hohe Übersättigungen beim Einleiten feste Teilchen vorgeben kann, um anschließend Experimente zu Stabilität und Koexistenz solcher Teilchen durchzuführen. Diesbezüglich bleibt für die Zukunft die in 2.4 dargestellte Frage der Stabilität von SAT gegenüber HNO_3 -Aufnahme zu untersuchen.

Methoden zur Vorgabe fester Teilchen sind auch wichtig, um die heterogene Chemie an deren Oberflächen zu untersuchen, die teilweise noch ungewiß ist, wie bei Carslaw und Peter [Car97b] diskutiert wird. Der Schritt zur Untersuchung heterogener Reaktionen setzt allerdings eine entsprechende Ausweitung der Instrumentierung zum Nachweis der reagierenden Substanzen voraus. Für das Aerosolstrahlmassenspektrometer bedeutet dies die Kalibration für HCl, deren technische Voraussetzung gegeben ist.

Literaturverzeichnis

- [Ant95] Anthony, S. E., R. T. Tisdale, R. S. Disselkamp, M. A. Tolbert, J. C. Wilson. FTIR studies of low temperature sulfuric acid aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1105–1108, 1995.
- [Ant97] Anthony, S. E., T. B. Onasch, R. T. Tisdale, R. S. Disselkamp, M. A. Tolbert, J. C. Wilson. Laboratory studies of ternary H₂SO₄/HNO₃/H₂O particles: implications for polar stratospheric cloud formation. *J. Geophys. Res.*, 102:10,777–10,784, 1997.
- [Atk90] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*. VCH-Weinheim, 1990.
- [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.
- [Ber98a] Bertram, A. K., J. J. Sloan. The nucleation rate constants and freezing mechanism of nitric acid trihydrate aerosol under stratospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, 103:13,261–13,265, 1998.
- [Ber98b] Bertram, A. K., J. J. Sloan. Temperature-dependent nucleation rate constants and freezing behavior of submicron nitric acid dihydrate aerosol particles under stratospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, 103:3553–3561, 1998.
- [Bey94] Beyer, K. D., S. W. Seago, H. Y. Chang, M. J. Molina. Composition and freezing of aqueous H₂SO₄/HNO₃ solutions under polar stratospheric conditions. *Geophys. Res. Lett.*, 21:871–874, 1994.
- [Bun96] Bunz, H., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, W. Schöck, U. Schurrath. 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 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO_3 . *Geophys. Res. Lett.*, 22:1877–1880, 1995.
- [Car95b] Carslaw, K. S., S. L. Clegg, P. Brimblecombe. A thermodynamic model of the system $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, including solubilities of HBr , from ≤ 200 to 328 K. *J. Phys. Chem.*, 99:11557–11574, 1995.
- [Car97a] Carleton, K. L., D. M. Sonnenfroh, W. T. Rawlins, B. E. Wyslouzil, S. Arnold. Freezing behavior of single sulfuric acid aerosols suspended in a quadrupole trap. *J. Geophys. Res.*, 102:6025–6033, 1997.
- [Car97b] Carslaw, K. S., T. Peter. Uncertainties in reactive uptake coefficients for solid stratospheric particles-1. Surface chemistry. *Geophys. Res. Lett.*, 24(14):1743–1746, 1997.
- [Car97c] Carslaw, K. S., T. Peter, S. L. Clegg. Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols. *Reviews of Geophysics*, 35:125–154, 1997.
- [Car98] 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.
- [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] Changh, H.-Y. A., T. Koop, L. T. Molina, M. J. Molina. Phase transitions in emulsified $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ solutions. *J. Phys. Chem. A*, 103:2673–2679, 1999.
- [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>.
- [Cle94] Clegg, S. L., J. A. Rard, K. S. Pitzer. Thermodynamic properties of 0 - 6 mol kg^{-1} aqueous sulphuric acid from 273.15 K to 328.15 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90:1875–1894, 1994.
- [Cle95] Clegg, S. L., P. Brimblecombe. Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol * kg^{-1} aqueous sulfuric acid from ≤ 200 to 328 K. *J. Chem. Eng. Data*, 40:43–64, 1995.

- [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.
- [Dis96] Disselkamp, R. S., S. E. Anthony, A. J. Prenni, T. B. Onasch, M. A. Tolbert. Crystallization kinetics of nitric acid dihydrate aerosols. *J. Phys. Chem.*, 100:9127–9137, 1996.
- [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.
- [Eng65] Englander-Golden, P., D. Rapp. Total cross sections for ionization of atoms and molecules by electron impact. Technical report, Lockheed Missiles and Space Co., 1965.
- [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.
- [Fox95] Fox, L. E., D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, S. C. Wofsy. Metastable phases in polar stratospheric aerosols. *Science*, 267:351–355, 1995.
- [Gab50] Gable, C. M., H. F. Betz, S. H. Maron. Phase equilibria of the system sulfur trioxide - water. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:1445–1448, 1950.
- [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.
- [Han92] Hanson, D. R. The uptake of HNO_3 onto ICE, NAT, and frozen sulfuric acid. *Geophys. Res. Lett.*, 19:2063–2066, 1992.
- [Han93] Hanson, D. R., A. R. Ravishankara. Reaction of ClONO_2 with HCl on NAT, NAD, and frozen sulfuric acid and hydrolysis of N_2O_5 and ClONO_2 on frozen sulfuric acid. *J. Geophys. Res.*, 98:22,931–22,936, 1993.

- [Hof89] Hofmann, D. J., S. Solomon. Ozone destruction through heterogeneous chemistry following the eruption of El Chichon. *J. Geophys. Res.*, 94:5029–5041, 1989.
- [Hut95] Huthwelker, T., T. Peter, B. P. Luo, S. L. Clegg, K. S. Carslaw, P. Brimblecombe. Solubility of HOCl in water and aqueous H₂SO₄ to stratospheric temperatures. *J. Atmos. Chem.*, 21:81–95, 1995.
- [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.
- [Ira95] Iraci, L. T., A. M. Middlebrook, M. A. Tolbert. Laboratory studies of the formation of polar stratospheric clouds: nitric acid condensation on thin sulfuric acid films. *J. Geophys. Res.*, 100:20,969–20,977, 1995.
- [Ira98] Iraci, L. T., T. J. Fortin, M. A. Tolbert. Dissolution of sulfuric acid tetrahydrate at low temperatures and subsequent growth of nitric acid trihydrate. *J. Geophys. Res.*, 103:8491–8498, 1998.
- [Jun61] Junge, C. E., C. W. Chagnon, J. E. Manson. Stratospheric aerosols. *J. Meteorol.*, 18:81–108, 1961.
- [Kie65] Kieffer, L. J. A compilation of critically evaluated electron impact ionization cross section data for atoms and diatomic molecules. Technical report, Joint Institute for Laboratory Astrophysics, 1965.
- [Kir99] Kirk-Davidoff, D. B., E. J. Hints, J. G. Anderson, D. W. Keith. The effect of climate change on ozone depletion through changes in stratospheric water vapour. *Nature*, 402:399–401, 1999.
- [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, in Vorbereitung 2000.
- [Koo] Koop, T. Persönliche Mitteilung.
- [Koo95] Koop, T., U. M. Biermann, W. Raber, B. P. Luo, P. J. Crutzen, T. Peter. Do stratospheric aerosol droplets freeze above ice frost point. *Geophys. Res. Lett.*, 22:917–920, 1995.
- [Koo96] Koop, T., K. S. Carslaw. Melting of H₂SO₄-H₂O particles upon cooling: implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 272:1638–1641, 1996.

- [Koo97a] Koop, T., B. Luo, U. Biermann, P. J. Crutzen, T. Peter. Freezing of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 H_2SO_4 aerosols. *J. Phys. Chem. A*, 102:8924–8931, 1998.
- [Koo00] Koop, T., B. P. Luo, A. Tsias, T. Peter. Homogeneous ice nucleation in aqueous solutions: fundamentals and atmospheric implications. *submitted*, 2000.
- [Kus04] Kuster, F. W., R. Z. Kremann. Über die Hydrate der Salpetersäure. *Z. Anorg. Chem.*, 41:1, 1904.
- [Lar96] Larsen, N., B. M. Knudsen, J. M. Rosen, N. T. Kjome, E. Kyrö. Balloon-borne backscatter observations of type 1 PSC formation: inference about physical state from trajectory analysis. *Geophys. Res. Lett.*, 23:1091–1094, 1996.
- [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.
- [Luo95] Luo, B. P., K. S. Carslaw, T. Peter, S. L. Clegg. Vapour pressures of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$ solutions to low stratospheric temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, 22:247–250, 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] Marti, J. J., A. Jefferson, X. P. Cai, C. Richter, P. H. McMurry, F. Eisele. H_2SO_4 vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions. *J. Geophys. Res.*, 102:3725–3735, 1997.
- [Mar98] Martin, S. T., D. Salcedo, L. T. Molina, M. J. Molina. Deliquescence of sulfuric acid tetrahydrate following volcanic eruptions or denitrification. *Geophys. Res. Lett.*, 25:31–34, 1998.
- [Mas96] Massucci, M., S. L. Clegg, P. Brimblecombe. Equilibrium vapor pressure of H_2O above aqueous H_2SO_4 at low temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 41:765–778, 1996.
- [Mas99] Massucci, M., S. L. Clegg, P. Brimblecombe. Equilibrium partial pressures, thermodynamic properties of aqueous and solid phases, and Cl_2 Production from aqueous HCl and HNO_3 and their mixtures. *J. Phys. Chem. A*, 103:4209–4226, 1999.
- [Mei95a] Meilinger, S. Non-equilibrium liquid stratospheric aerosols. Master's thesis, Diplomarbeit Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Physik, 1995.
- [Mei95b] 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.
- [Möh] Möhler, O. Persönliche Mitteilung.
- [Möh99] Möhler, O., H. Bunz, H. Saathoff, S. Schäfer, 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.
- [Mid93] Middlebrook, A. M., L. T. Iraci, L. S. McNeill, B. G. Koehler, M. A. Wilson, O. W. Saastad, M. A. Tolbert, D. R. Hanson. Fourier transform infrared studies of thin $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ films: formation, water uptake, and solid-liquid phase changes. *J. Geophys. Res.*, 98:20,473–20,481, 1993.
- [Mid97] Middlebrook, A. M., D. S. Thomson, D. M. Murphy. On the purity of laboratory-generated sulfuric acid droplets and ambient particles studied by laser mass spectrometry. *Aerosol Science and Technology*, pages 293–307, 1997.

- [Mol74] Molina, M. J., F. S. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone. *Nature*, 249:810–812, 1974.
- [Nin] Nink, A. Persönliche Mitteilung.
- [NIS] NIST National Institute of Standards and Technology. NIST mass spectrometry data center, S. E. Stein, Director.
- [Pic93] Pickering, S. U. Isolation of two predicted hydrates of nitric acid. *J. Chem. Soc.*, 63:436, 1893.
- [Pit91] Pitzer, K. S. *Ion interaction approach: theory and data correlation*. CRC Press, Boca Raton, Fla., 1991.
- [Pre98] Prenni, A. J., T. B. Onasch, R. T. Tisdale, R. L. Siefert, M. A. Tolbert. Composition-dependent freezing nucleation rates for HNO₃/H₂O aerosols resembling gravity-wave-perturbed stratospheric particles. *J. Geophys. Res.*, 103:28,439–28,450, 1998.
- [Pru78] Pruppacher, H. R., J. D. Klett. *Microphysics of clouds and precipitation*. Reidel Dordrecht Holland, 1978.
- [Rav96] Ravishankara, A. R., D. R. Hanson. Differences in the reactivity of type I polar stratospheric clouds depending on their phase. *J. Geophys. Res.*, 101:3885–3890, 1996.
- [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 HNO₃/H₂O solutions at stratospheric temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, 27:193–196, 2000.
- [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.

- [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.
- [Shi98] Shindell, D. T., D. Rind, P. Lonergan. Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations. *Nature*, 392:589–592, 1998.
- [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.
- [Ste99] Steele, H. M., K. Drdla, R. P. Turco, J. D. Lumpe, R. M. Bevilacqua. Tracking polar stratospheric cloud development with POAM II and a microphysical model. *Geophys. Res. Lett.*, 26:287–290, 1999.
- [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.
- [Tab95] Tabazadeh, A., O. B. Toon, P. Hamill. Freezing behavior of stratospheric sulfate aerosols inferred from trajectory studies. *Geophys. Res. Lett.*, 22:1725–1728, 1995.
- [Tab96] Tabazadeh, A., O. B. Toon, B. L. Gary, J. T. Bacmeister, M. R. Schoeberl. Observational constraints on the formation of type Ia polar stratospheric clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 23:2109–2112, 1996.
- [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 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aerosol composition: atmospheric implications. *Geophys. Res. Lett.*, 24:1931–1934, 1997.
- [Tat32] Tate, J. T., P. T. Smith. *Phys. Rev.*, 39(270), 1932.
- [Tie00] Tiede, R. *Chemionisations-Massenspektrometrie von HNO_3 an einer Simulationskammer für stratosphärische Aerosole*. PhD thesis, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, in Vorbereitung 2000.
- [Tis97] Tisdale, R. T., A. M. Middlebrook, A. J. Prenni, M. A. Tolbert. Crystallization kinetics of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ films representative of polar stratospheric clouds. *J. Phys. Chem. A*, 101:2112–2119, 1997.
- [Tol90] Tolbert, M. A., A. M. Middlebrook. Fourier transform infrared studies of model polar stratospheric cloud surfaces: growth and evaporation of ice and nitric acid ice. *J. Geophys. Res.*, 95:22,423–22,431, 1990.
- [Tol92] Tolbert, M. A., B. G. Koehler, A. M. Middlebrook. Spectroscopic studies of model polar stratospheric cloud films. *Spectrochimica Acta*, 48A:1303–1313, 1992.
- [Too86] Toon, O. B., P. Hamill, R. P. Turco, J. Pinto. Condensation of HNO_3 and HCl in the winter polar stratospheres. *Geophys. Res. Lett.*, 13:1284–1287, 1986.
- [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.
- [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.
- [Zha93a] Zhang, R., P. J. Wooldridge, J. P. D. Abbatt, M. J. Molina. Physical chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ binary system at low temperatures: stratospheric implications. *J. Phys. Chem.*, 97:7351–7358, 1993.

- [Zha93b] Zhang, R., P. J. Wooldridge, M. J. Molina. Vapor pressure measurements for the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ systems: incorporation of stratospheric acids into background aerosols. *J. Phys. Chem.*, 97:8541–8548, 1993.
- [Zha95] Zhang, R., M.-T. Leu, L. F. Keyser. Sulfuric acid monohydrate: formation and heterogeneous chemistry in the stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 100:18,845–18,854, 1995.
- [Zha96] Zhang, R., M.-T. Leu, M. J. Molina. Formation of polar stratospheric clouds on preactivated background aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 23:1669–1672, 1996.

Danksagung

Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Gerne möchte ich Ihnen allen danken:

Prof. Konrad Mauersberger für sein Vertrauen, mir dieses Projekt zu übertragen, seine Unterstützung und seine Motivationskraft. Der Max-Planck-Gesellschaft für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen.

Prof. Ulrich Schurath für die Begutachtung dieser Arbeit.

Jochen Schreiner für die freundschaftliche Aufnahme in seine Gruppe, seinen Rat und seine Unterstützung.

Christiane Voigt für die gemeinsame Zeit, die guten Gespräche, das Lachen und die gegenseitige Aufmunterung.

Daniel Knopf für die Freude bei der gemeinsamen Arbeit, seinen Einsatz, seine Ideen und sein ruhiges Händchen.

Andreas Kohlmann, Peter Budz, Christoph Weisser und Uli Schild für ihre Hilfe und das schöne Klima in unserer Gruppe.

Den Mitarbeitern des MPI für Kernphysik für ihre Unterstützung. Vor allem: Ute Schwan vom Chemielabor, Heide Urmitzer aus dem Sekretariat, Rainer Runck, Dieter Dörfflinger und Heinz Eller von der Mechanik, Reinhard Hofacker und Jochen Stephan von der Elektronik, Erich Borger und Peter Mögel von der Glasbläserei, Gernot Vogt und Dieter Braun aus der Bibliothek, Bernd Anweiler von der Informatik und Dieter Ries von der Labortechnik.

Ralph Tiede und Ottmar Möhler für die gute Zusammenarbeit bei Vorbereitung, Organisation und Auswertung der AIDA-Meßkampagnen. Der ganzen AIDA-Mannschaft für ihre Gastfreundschaft und ihre Unterstützung: Aline Nink, Betty Kranz, Rita Roselieb, Georg Scheurig, Helmut Bunz, Rainer Buschbacher, Stefan Kamm, Meinhard Koyro, Wolfgang Lindner, Karl-Heinz Naumann, Volker Proksch, Harald Saathoff, Werner Schöck und Niels Vollrath.

Thomas Koop für interessante Diskussionen, die Durchführung von Modellrechnungen und die Überlassung seines eingereichten Manuskriptes.

Meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung.