

Experimente zur Eisnukleation von Wassertröpfchen und Sulfatpartikeln bei Temperaturen zwischen -65 °C und -30 °C

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.–Met. Stefan Benz

aus Stuttgart–Bad Cannstatt

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2006

Referent: Prof. Dr. Klaus D. Beheng

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Leisner

Für Katrin

Kurzzusammenfassung

Zirruswolken beeinflussen die Strahlungsbilanz der Atmosphäre und stellen damit einen wichtigen Faktor im Klimasystem der Erde dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Forschungszentrum Karlsruhe die Aerosol- und Wolkenkammer AIDA, welche die Erzeugung und Beobachtung von Eiswolken unter realistischen Bedingungen im Labor ermöglicht, genutzt, um das Gefrieren von reinen Wassertröpfchen und die Eisbildung von Sulfataerosol zu untersuchen. Die homogene Eisbildungsrate, die dem Produkt aus der Anzahl der für den Gefrierprozess notwendigen kritischen Eiskeime und der Rate der Anlagerung zusätzlicher Moleküle entspricht, wurde an unterkühlten Wassertröpfchen mit Durchmessern $< 10 \mu\text{m}$ bei typischen Wolkenbedingungen im Temperaturbereich zwischen -36°C und -37°C gemessen. Die Ergebnisse stimmen sowohl gut mit jüngsten Literaturdaten – gewonnen aus Messungen an wesentlich größeren Tröpfchen – als auch mit der klassischen Theorie für die homogene Eisnukleationsrate in unterkühltem Wasser überein. Die Hypothese, dass die kritischen Eiskeime bevorzugt an der Oberfläche unterkühlter Tröpfchen gebildet werden, konnte nicht bestätigt werden. Die Eisbildung von Ammoniumsulfatpartikeln wurde im Temperaturbereich zwischen -50°C und -65°C untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Ammoniumsulfatlösungspartikel – gewonnen durch Neutralisierung von Schwefelsäurelösungspartikeln mit gasförmigem Ammoniak – unter vergleichbaren Bedingungen wie Schwefelsäurelösungspartikel homogen gefrieren. Wenn Ammoniumsulfatpartikel kristallisieren, können sie Eisbildung durch Depositionsnukleation bei vergleichsweise geringen Eisübersättigungen (10–20 %) auslösen. Das stark anthropogen geprägte atmosphärische Ammoniak kann die mikrophysikalischen Eigenschaften von klimarelevanten Zirruswolken beeinflussen.

Abstract

High altitude cirrus clouds influence the climate by scattering and absorption of radiation. The cloud and aerosol chamber AIDA of Forschungszentrum Karlsruhe allows generation and observation of ice clouds in laboratory at realistic conditions. Experiments were carried out to investigate the ice formation in clouds of supercooled liquid water droplets and in sulphate aerosols. The homogeneous ice nucleation rate given as the product of the number of critical ice germs to initiate the freezing and the rate at which additional molecules are incorporated into a critical germ, was measured at typical cloud conditions in the temperature range between -36°C and -37°C for supercooled water droplets with diameters smaller than $10\ \mu\text{m}$. The comparison of the results shows good agreement both with recent data from literature gained from considerably larger droplets and with classical ice nucleation theory. Thereby, the hypothesis that a critical germ is formed preferentially near the surface of a supercooled droplet could not be confirmed. The ice formation from ammonium sulphate aerosol was examined in the temperature range from -50°C to -65°C . It was shown that ammonium sulphate solution particles, which were produced by neutralization of sulphuric acid solution particles by gaseous ammonia, freeze homogeneously at conditions comparable to sulphuric acid solution particles. If ammonium sulphate particles crystallize they start to form ice at comparatively low supersaturation values (10–20%) by direct deposition of water vapour onto the solid particles. Ammonia, which is highly anthropogenically affected, may influence the properties of upper tropospheric ice clouds.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung der Eisphase in der Atmosphäre	2
1.2	Ziele der Arbeit	6
2	Theoretischer Hintergrund	7
2.1	Bildungsmechanismen von Eis	7
2.2	Klassische Theorie für homogenes Gefrieren	12
2.3	Parametrisierungen homogener Eiskernbildungsraten	17
2.3.1	Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt- und Gefrierpunktniedrigung (λ -Parametrisierung)	18
2.3.2	Parametrisierung auf Basis der Wasseraktivität	21
2.4	Oberflächen- und volumeninduzierte homogene Nukleation	25
2.5	Parametrisierung der Anzahl homogen gefrierender Lösungspartikel	29
3	Eiskernbildungsexperimente mit der AIDA-Versuchsanlage	33
3.1	Aufbau und Instrumentierung	33
3.2	Vorbereitung der AIDA für Eiskernbildungsexperimente	37
3.3	Typischer Ablauf eines Experiments	38
3.4	Optische Partikelzähler	42
3.4.1	Kalibrierung WELAS	45
3.4.2	Zähleffizienz WELAS	49
3.5	Bestimmung der Eiskernzahldichte aus WELAS-Messungen bei AIDA-Experimenten	57
3.6	Weitere Labortechniken zur Untersuchung der Eiskernbildung	63

4	Experimente zur Bestimmung der homogenen Eisnukleationsrate	69
4.1	Aerosolerzeugung	70
4.2	Entwicklung der Wasserdampfsättigung im Experiment	71
4.3	Messung von Aerosol, Tröpfchen und Eis mit WELAS	73
4.4	Ergebnisse	77
4.5	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	84
4.6	Einfluss des Aerosols auf den Gefrierprozess	89
5	Eisbildung in Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol	93
5.1	Das atmosphärische Sulfataerosol	94
5.2	Thermodynamische Eigenschaften von Ammoniumsulfat	96
5.3	Überblick über Literaturdaten	99
5.4	Gefrierexperimente mit Schwefelsäureaerosol	106
5.5	Gefrierexperimente mit Ammoniumsulfataerosol	114
5.5.1	Experimente bei -50°C	114
5.5.2	Experimente bei -65°C	123
6	Zusammenfassung	129
	Literaturverzeichnis	134

1 Einleitung

Wolken sind von zentraler Bedeutung für das Klimasystem der Erde: Sie reflektieren das Sonnenlicht und reduzieren die langwellige Ausstrahlung der Erde. Das atmosphärische Aerosol beeinflusst das Klima der Erde direkt durch Streuung und Absorption von Strahlung und indirekt durch die Beeinflussung der Wolkeneigenschaften. Speziell im Fall der Eiswolken (Zirren), die im Temperaturbereich von -30 °C bis -90 °C auftreten, sind die Wechselwirkungen zwischen den Aerosol- und Wolkeneigenschaften noch unzureichend verstanden. Gegenüber den Wasserwolken, die durch heterogene Wasserdampfkondensation auf Aerosolpartikeln entstehen, wird die Rolle der Zirren dadurch verkompliziert, dass Eispartikel durch verschiedene Mechanismen gebildet werden können.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Bildung von Eispartikeln in Wolken aus Wassertröpfchen und aus Sulfataerosol, das aus den typischen Komponenten Schwefelsäure (H_2SO_4), Ammoniak (NH_3) und Wasser besteht. Zur experimentellen Untersuchung wurde die Versuchsanlage AIDA¹, welche die Bildung von Eiswolken im Labor bei realitätsnahen Bedingungen ermöglicht, im Forschungszentrum Karlsruhe genutzt. Zur Messung und Beobachtung von Eis- und Aerosolpartikeln steht ein umfangreiches Instrumentarium zur Verfügung. Die vorliegende Arbeit umfasst eine Einführung in den theoretischen Hintergrund zum Gefrieren reiner Flüssigkeiten (Kapitel 2), eine Beschreibung der Versuchsanlage AIDA und experimenteller Methoden (Kapitel 3) sowie die Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung der temperaturabhängigen Eisnukleationsrate von unterkühlten Wassertröpfchen (Kapitel 4) und zur Eisnukleation von Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol (Kapitel 5). Die folgenden beiden Abschnitte geben eine allgemeine Einführung in die Bedeutung der atmosphärischen Eisphase und stellen die Ziele der Arbeit dar.

¹Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere

1.1 Bedeutung der Eisphase in der Atmosphäre

Neben den reinen Wasserwolken und den Mischwolken, in denen Eispartikel und unterkühlte Tröpfchen in einem Temperaturbereich von 0 °C bis -40 °C koexistieren, treten reine Eiswolken auf. Diese sogenannten Zirren – auch als Schleierwolken bezeichnet – sind dünne, federartige Wolken, die aus Eiskristallen bestehen. Optisch dünne Zirren können für das menschliche Auge unsichtbar sein. In den mittleren Breiten entstehen sie in Höhen oberhalb von 6 km. Sie treten global zu jeder Jahreszeit sowohl über den Kontinenten als auch den Meeren auf. In den mittleren Breiten sind Zirren meist mit frontalem Wettergeschehen verbunden (Liou, 1986). Auch orographisch angeregte Schwerewellen können zur Bildung von Zirren führen. In den Tropen, in denen der Bedeckungsgrad von Eiswolken global am größten ist (Wang u.a., 1996), wird die Bildung von Zirren durch die hochreichende Konvektion der Innertropischen Konvergenzzone (ITZ) gesteuert. Eiskristalle können in Abhängigkeit der Umgebungsparameter Temperatur und Wassersättigung die vielfältigsten Formen annehmen (Bailey und Hallett, 2004). Generell gilt: Je schneller das Wachstum eines Eiskristalls, desto komplexer seine Form. Geometrisch einfache Formen bestehen aus Säulchen, Plättchen oder Nadeln. Pruppacher und Klett (1997) geben als typische Werte für die maximale Längenabmessung der Eiskristalle in Zirren Werte zwischen 100 und $1500\text{ }\mu\text{m}$ an. Die Anzahldichten der Eiskristalle erstrecken sich in Zirren über mehrere Größenordnungen von $0,05$ bis $0,5\text{ cm}^{-3}$. Aktuellere Messungen ergaben Eisanzahldichten bis zu 50 cm^{-3} (Hoyle u.a., 2005). Während der INCA-Messkampagne, die dem Vergleich der Eigenschaften der Zirren der mittleren Breiten in Nord- und Südhemisphäre der Erde gewidmet war, wurden auf der Nordhemisphäre maximale Eisanzahldichten von 200 cm^{-3} gemessen (Kärcher und Ström, 2003).

Zirruswolken beeinflussen die Strahlungsbilanz der Erde und nehmen damit Einfluss auf das Klima der Erde. Sie reflektieren einerseits einfallende solare Strahlung und erhöhen dadurch wie tiefe troposphärische Wolken die Wolkenalbedo. Andererseits wird terrestrische langwellige Strahlung von Zirruswolken absorbiert und gestreut. Ein Teil davon wird als atmosphärische Gegenstrahlung zurück zur Erde gestrahlt und verstärkt damit den Treibhauseffekt. Die Bilanz dieser beiden gegenläufigen Effekte hängt außer von der Wolkenhöhe, der optischen Dicke der Wolke und dem Sonnenstand auch von den mikrophysikalischen Eigenschaften der Wolke

wie Anzahldichte, Größenverteilung und Form der Eiskristalle ab. In Abhängigkeit von der Form und der mittleren Größe der Eiskristalle sowie der optischen Dicke der Wolke haben Zhang u.a. (1999) die Strahlungsbilanz von Zirren mittels Simulationsrechnungen untersucht. In den meisten Fällen ergab sich ein positiver Strahlungsantrieb, also eine Erhöhung des Treibhauseffekts. Nur bei kleinen Eiskristallen hoher Anzahldichte überwiegt der Albedoeffekt der Eiswolke. Die Strahlungsbilanz am Oberrand der Atmosphäre hängt empfindlich vom Eiswassergehalt der Wolken (engl: Ice Water Path) ab: Laut dem Bericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen der Vereinten Nationen (IPCC, 2001) resultiert aus der Unsicherheit der Kenntnis dieser Größe eine Variabilität des Strahlungsflusses von $\pm 17 \text{ W/m}^2$. Zum Vergleich: Durch den CO_2 -Anstieg in den vergangenen 200 Jahren änderte sich der Strahlungsfluss um weniger als 2 W/m^2 (Baker, 2001).

Zirren beeinflussen auch den globalen Wasserkreislauf. Speziell der stratosphärische Wasserhaushalt wird vom Luftmassenaustausch durch die Tropopause in den Tropen bestimmt. In großskalig aufsteigender Luft im Bereich der tropischen Tropopause vermindert die Bildung und Sedimentation von relativ großen Eispartikeln sehr effektiv den Eintrag von Wasserdampf in die untere Stratosphäre (Jensen u.a., 1996). Die extreme Trockenheit der Stratosphäre erklärte Brewer (1949) durch dieses sogenannte Gefriertrocknen der Luft.

Über Rückkopplungsmechanismen von anthropogenen Aktivitäten auf die Eigenschaften von Zirren ist noch sehr wenig bekannt. Durch die Emission von Treibhausgasen ändert sich die Temperatur und Dynamik im Höhengniveau der Zirrenbildung. Direkte Emissionen von Partikeln oder gasförmigen Vorläufersubstanzen (z.B. SO_2) können die Bildung von Zirren beeinflussen und damit Einfluss auf den stratosphärischen Wasserhaushalt nehmen (Notholt u.a., 2005). Durch gas- und partikelförmige Emissionen des Luftverkehrs wird insbesondere auf der nördlichen Hemisphäre die obere Troposphäre und untere Stratosphäre beeinflusst. Boucher (1999) konnte einen Zusammenhang zwischen gestiegenem Luftverkehrsaufkommen und gesteigener Auftrittshäufigkeit und Bedeckungsgrad von Zirren nachweisen.

Das wissenschaftliche Interesse an der atmosphärischen Eisphase wurde mit der Entdeckung ihrer Bedeutung für die Bildung von Niederschlag geweckt. Durch reine Kondensation können Wolkentröpfchen bis maximal zur Größe von Sprühregentropfen anwachsen, deren Durchmesser zwischen 100 und 500 μm liegen. Sind in einer Wolke gleichzeitig Eispartikel und flüssige Wolkentröpfchen vorhanden,

wachsen die Eispartikel auf Kosten der unterkühlten Tröpfchen. Dies ist eine Folge des unterschiedlichen Sättigungsdampfdrucks über einer Eis- und einer Wasseroberfläche. Bei gleicher Temperatur ist dieser über Eis geringer als über flüssigem Wasser. Während die Luft bezüglich der Eisphase also schon übersättigt ist und Wasserdampf auf den Eispunkten zu deponieren beginnt, verdunstet Wasser von den flüssigen Tröpfchen der gleichen Temperatur. Dieser Prozess, der von Wegener (1911) erstmals beschrieben und unter der Bezeichnung Bergeron–Findeisen–Prozess bekannt wurde, ist bei einer Temperatur von -12 °C am effektivsten, da hier die Differenz der Sättigungsdampfdrücke maximal wird. Wenn die Anzahldichte der Eispunkte kleiner ist als die der Wolkenröpfchen, entstehen verhältnismäßig große Eispunkte, die beim Fallen durch wärmere Luftschichten schmelzen und den Boden als Regentropfen erreichen. Gleichzeitig kann das Wachstum der Eispunkte auch durch Bereifen stattfinden. Dabei sammeln fallende Eispunkte unterkühlte Wolkenröpfchen auf und wachsen dadurch an.

Wenn die Bildung von Zirren durch hochreichende Konvektion gesteuert wird, können Wolkenröpfchen bis zur Gefriertemperatur von reinem Wasser abgekühlt werden. Reine Wassertröpfchen gefrieren in Abhängigkeit ihrer Größe und Kühlrate in einem Temperaturintervall von -35 °C bis -40 °C . In Lösungspartikeln wird die Gefriertemperatur weiter abgesenkt. Flüssige Aerosolpartikel, die als Lösungen verschiedenster Art existieren können, gefrieren bei Eisüber-, aber Wasseruntersättigung. Bei abnehmender Temperatur sind die Lösungspartikel im Moment ihres Gefrierens zunehmend konzentriert. Typische Lösungspartikel in der Atmosphäre bestehen aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasser. Durch gasförmiges Ammoniak (NH_3), das seinen Ursprung meist in anthropogenen Aktivitäten hat, kann das saure Schwefelsäureaerosol teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Die Rate, mit der die für den Gefrierprozess nötigen kritischen Keime in einem unterkühlten Wassertröpfchen oder Lösungspartikel entstehen, ist eine stark von der Temperatur abhängige Funktion. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Rate proportional zum Volumen der Flüssigkeit ist. Es gibt jedoch Überlegungen in der wissenschaftlichen Literatur, dass die Bildung der kritischen Keime bevorzugt an ihrer Oberfläche stattfindet (z.B. Tabazadeh u.a., 2002a; Djikaev u.a., 2002).

Bei Temperaturen $> -35\text{ °C}$ kann Eisbildung durch feste Oberflächen ausgelöst werden. Feste Aerosolpartikel, die die Eisbildung einleiten können, werden als heterogene Eiskeime bezeichnet. Als potenzielle atmosphärische heterogene Eiskeime

wurden trockene und mit Lösungen beschichtete Mineralstaub- und Rußpartikel (z.B. Möhler u.a., 2006; Zuberi u.a., 2002; DeMott u.a., 1999) identifiziert. Durch Bakterien (z.B. Yankofsky u.a., 1981; Schnell und Vali, 1976) und Pollen (Diehl u.a., 2001; Diehl und Wurzler, 2004), die in Wolkentropfen enthalten sein können, kann Eisbildung bereits bei $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgelöst werden. Da diese biologischen Stoffe die Eisbildung bereits sehr früh auslösen, erscheint es wahrscheinlich, dass sie aus der Atmosphäre durch Niederschlag entfernt werden, bevor sie das Zirrusniveau erreichen. Damit sind Pollen und Bakterien als heterogene Eiskeime eher für Mischwolken von Bedeutung. Des Weiteren sind kristalline Salze in Lösungen (z.B. Zuberi u.a., 2001) und metallische Partikel aus Industrieemissionen (DeMott u.a., 2003) als heterogene Eiskeime tauglich. In der Vergangenheit standen die Eisbildungseigenschaften von nichtlöslichen Stoffen wie Mineralstaub oder Ruß im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses, während den Eisbildungseigenschaften von wasserlöslichen Stoffen wie Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4), Letovizit ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) oder Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Geeignete heterogene Eiskeime initiieren die Bildung von Eiskristallen in aufsteigenden Luftpaketen bei Bedingungen, bevor die für das Gefrieren von flüssigen Aerosolpartikeln notwendige Temperatur und Wasserdampfsättigung erreicht werden. Durch das Wachstum der frühzeitig gebildeten Eiskristalle wird die Wasserdampfsättigung reduziert und damit homogenes Gefrieren verhindert. Die zusätzliche Anwesenheit von einigen wenigen heterogenen Eiskeimen kann also dazu führen, dass insgesamt weniger Eispartikel gebildet werden als in deren Abwesenheit (DeMott u.a., 1997; Gierens, 2003). Die wenigen, aber größeren Eiskristalle besitzen eine erhöhte Sedimentationsgeschwindigkeit. Die Eigenschaften von Zirruswolken werden nicht nur von den Aerosoleigenschaften geprägt, sondern hängen entscheidend von den Vertikalgeschwindigkeiten und Temperaturen der Luftmassen, in denen sie gebildet werden, ab. Haag u.a. (2003b) verglichen die Temperatur- und Feuchtebedingungen auf Nord- und Südhemisphäre, die zur Bildung von Zirruswolken jeweils typisch sind. Aus ihren Beobachtungen schlossen sie, dass in der Südhemisphäre homogenes Gefrieren von Lösungspartikeln der wahrscheinlichste Mechanismus bei der Bildung von Zirren ist. In der Nordhemisphäre, in der anthropogene Einflüsse deutlich ausgeprägter sind, konnten Hinweise gefunden werden, dass in den meisten Fällen gleichzeitig heterogene und homogene Eisbildungsmechanismen für die

Zirrenbildung verantwortlich sind.

Eine detaillierte Erforschung der Eisphase in der Atmosphäre wird erst durch das Zusammenspiel von modernen in-situ Messmethoden auf Forschungsflugzeugen, Fernerkundungsverfahren mit Satelliten, Radar und Lidar²-Geräten, Computersimulationen und Labormessungen ermöglicht. Dadurch kann ein umfassendes Bild der Prozesse in troposphärischen Wolken und der Bedeutung von Aerosolen für die Eisphase gewonnen werden.

1.2 Ziele der Arbeit

Ziel der Arbeit ist, die Temperaturabhängigkeit der Eiskernung in reinen Wassertröpfchen und Ammoniumsulfataerosol quantitativ zu bestimmen. Die gewählten Temperaturen liegen dabei zwischen -65 °C und -30 °C und sind demzufolge für Verhältnisse, die in der oberen Troposphäre vorliegen, relevant.

Im Fall der homogenen Nukleation in Wassertröpfchen liegt das Augenmerk auf Studien mit kleinen Tröpfchen (Durchmesser $< 10\text{ }\mu\text{m}$), weil hierfür kaum experimentelle Befunde vorliegen, und auf Untersuchungen zur Klärung der Frage, ob sich die kritischen Keime zur Initiierung des homogenen Gefrierens bevorzugt an der Oberfläche oder im Volumen der unterkühlten Flüssigkeit bilden.

Im Fall der Untersuchungen mit Ammoniumsulfataerosol sollen teilweise widersprüchliche Ergebnisse von anderen Experimenten überprüft werden. Insbesondere wird der zur Zeit diskutierten Frage nachgegangen, ob die Eiskernung auch durch kristallines Ammoniumsulfat, das sich unter Umständen in der unterkühlten Lösung bilden kann, für die Eisbildung verantwortlich ist.

Alle Untersuchungen werden mit der Versuchsanlage AIDA unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt. Die Bestimmung der gesuchten Nukleationsraten erfordert die Messung zum einen der Zahl und Größe der flüssigen Partikel, die zum einen für den Gefrierprozess maximal zur Verfügung stehen, und zum anderen der Zahl der gefrierenden Partikel. Außer durch andere Partikelzähler werden diese Informationen auch durch den Einsatz eines neuartigen, kontinuierlich messenden optischen Partikelzählers geliefert. Für dieses Instrument müssen in einer vorbereitenden Studie Kalibrierkurven berechnet und die größenabhängige Zähleffizienz gemessen werden.

²Light Detection and Ranging

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Aspekte der atmosphärischen Eiskondensation dargestellt, wobei im Einzelnen auf mögliche Bildungsmechanismen von Eis in der Atmosphäre (Abschnitt 2.1), die Theorie der homogenen Eiskondensation (Abschnitt 2.2) und deren Parametrisierungen (Abschnitt 2.3) eingegangen wird. Anschließend wird in Abschnitt 2.4 die Frage diskutiert, ob sich der zum homogenen Gefrieren notwendige kritische Keim bevorzugt an der Oberfläche oder im Volumen eines unterkühlten Tröpfchens bildet. Im letzten Abschnitt des Kapitels (2.5) werden die wesentlichen Einflussgrößen, die die Anzahl der homogen gebildeten Eiskondensationspartikel in einem adiabatisch aufsteigenden Luftpaket bestimmen, vorgestellt.

2.1 Bildungsmechanismen von Eis

Während die Bildung von Wolkentröpfchen ausschließlich über den Weg der heterogenen Kondensation von Wasserdampf auf Aerosolpartikeln stattfindet, zeigt sich bei der Bildung von Eiskondensationspartikeln in der Atmosphäre ein differenzierteres Bild: Sie entstehen durch heterogene Prozesse, bei denen feste Partikel beteiligt sind, durch homogenes Gefrieren von unterkühlten Flüssigkeitströpfchen oder durch eine Kombination beider Prozesse (Vali, 1985). Eiskondensation durch HOMOGENES GEFRIEREN wird vielfach als dominierend in Zirruswolken (z.B. Sassen und Dodd, 1988) wie auch in orographisch angeregten Leewellenwolken (z.B. Heymsfield und Miloshevich, 1993) angesehen. Dabei gefriert ein rein flüssiges Aerosolpartikel oder Wolkentröpfchen ohne Beteiligung eines externen oder internen heterogenen Eiskeims. Im Folgenden wird ein flüssiges Partikel als Lösungs- oder Aerosolpartikel bezeichnet, wenn in seiner Umgebung die relative Feuchte RH_{wasser} kleiner als 100 % ist. Ein Aerosolpartikel kann fest oder flüssig sein. Im Gleichgewicht sind der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase und der Wasserdampfpartialdruck über dem Partikel identisch. Als Wolkentröpfchen wird ein Partikel bezeichnet, das durch Kondensati-

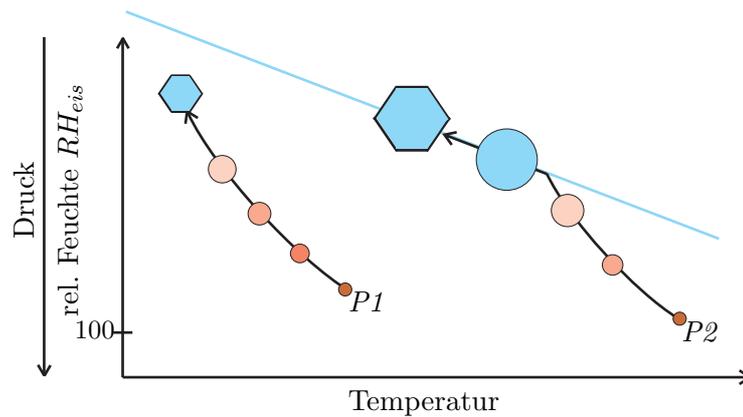


Abbildung 2.1: Die *schwarzen Linien* stellen schematisch atmosphärische Trajektorien in Bezug auf Temperatur und Druck bzw. relative Feuchte in adiabatisch aufsteigenden Luftpaketen bis zur Eisbildung dar. Infolge des abnehmenden Drucks nimmt die Temperatur ab. Die relative Feuchte, die hier als Eisfeuchte dargestellt ist, nimmt zu. Die Lösungspartikel nehmen Wasserdampf auf. In Lösungspartikel *P1* gefriert das Wasser bei eisübersättigten Bedingungen noch vor Erreichen der Sättigung bezüglich flüssigen Wassers ($RH_{wasser} = 100\%$, *blaue Linie*). Lösungspartikel *P2* erreicht bei einer höheren Temperatur die Wassersättigung, ohne zu gefrieren. Es wirkt als Kondensationskeim für die Bildung eines Wolkentröpfchens. Bei weiterer Abkühlung gefriert das Wolkentröpfchen als praktisch reines Wassertröpfchen.

on bei $RH_{wasser} > 100\%$ anwächst.

Zur Illustration des homogenen Gefrierens eines Lösungspartikels und eines Wolkentröpfchens in der Atmosphäre sind in Abbildung 2.1 schematisch die Temperatur- und Feuchtebedingungen in zwei aufsteigenden und sich adiabatisch ausdehnenden Luftpaketen skizziert. Dabei werden auch die unterschiedlichen Sättigungsdampfdrücke über Eis und Wasser deutlich. Die Temperatur sinkt infolge der Druckabnahme, während die relative Feuchte zunimmt. Die Lösungspartikel, die sich in diesen Luftpaketen befinden, nehmen kontinuierlich Wasserdampf aus der Umgebung auf. Dadurch wachsen die Partikel und die Lösungskonzentration nimmt ab. Erreicht die relative Feuchte die Wassersättigung ($RH_{wasser} = 100\%$), ohne dass das Partikel gefriert, dient dieses als Kondensationskeim für die Bildung eines Wolkentröpfchens und wächst anschließend schnell an. Dadurch wird eine weitere Zunahme der relativen Feuchte bezüglich Wasser unterbunden, während RH_{eis} aufgrund der abnehmenden Temperatur weiter zunimmt. Dieses Tröpfchen gefriert

als praktisch reines Wassertröpfchen im Temperaturbereich zwischen -35 °C und -40 °C . Bei Temperaturen $< -40\text{ °C}$ kann das im Partikel enthaltene Wasser noch vor Erreichen der Sättigung bezüglich flüssigen Wassers spontan gefrieren. Die Details des homogenen Gefrierens werden im nächsten Abschnitt dargelegt.

Twohy und Poellot (2005) analysierten die chemische Zusammensetzung von Residualpartikel aus Eiskristallen, die in Zirruswolken über dem US-amerikanischen Bundesstaat Florida gesammelt wurden. Die Autoren konnten bei Temperaturen $> -35\text{ °C}$ hauptsächlich unlösliche Residualpartikel finden, während bei Temperaturen $< -40\text{ °C}$ lösliche Residualpartikel dominierten. Zwischen diesen beiden Temperaturwerten wurde ein ausgeglichenes Verhältnis löslicher und unlöslicher Partikel gefunden. Aus diesen Beobachtungen folgerten sie, dass bei tiefer Temperatur vornehmlich homogenes Gefrieren zur Bildung von Zirruspartikeln führt, während bei höherer Temperatur heterogene Gefriermechanismen für die Eisbildung verantwortlich sind. Feste Aerosolpartikel, die die Eisbildung auslösen, werden als heterogene Eiskeime bezeichnet. Die Fähigkeit eines solchen Partikels, als Eiskeim zu wirken, hängt neben seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Temperatur und der relativen Feuchte ab (z.B. Cziczo u.a., 2004; DeMott u.a., 2003). Nach bisherigen Labor- und Feldmessungen ist die heterogene Eisbildung ein sehr selektiver Prozess, d.h. nur eine kleine Anzahlfraktion der in der Atmosphäre vorhandenen festen Aerosolpartikel ist in der Regel als Eiskeim wirksam (Pruppacher und Klett, 1997). Heterogene Eisbildung kann auf unterschiedlichen Wegen stattfinden (siehe Abbildung 2.2): Bei der DEPOSITIONSNUKLEATION bildet sich ein Eiskeim durch Anlagerung von Wasserdampf direkt auf einem festen Partikel, das wasserunlöslich oder -löslich sein kann. Notwendige Voraussetzung dafür ist eine Wasserdampfübersättigung der Luft bezüglich Eis ($S_{eis} = RH_{eis}/100\% > 1$). Beim KONDENSATIONSGEFRIEREN muss die Luft bezüglich Wasser übersättigt sein. Unmittelbar nach der Kondensation von Wasserdampf auf einem festen Aerosolpartikel gefriert das flüssige Wasser. Das KONTAKTGEFRIEREN wird durch die Kollision eines unterkühlten Tröpfchens mit einem festen Aerosolpartikel ausgelöst. Beim IMMERSIONSGEFRIEREN wird das Gefrieren eines unterkühlten Tröpfchens durch ein festes Partikel, das im Tröpfchen suspendiert ist, initiiert. Das feste Partikel kann bereits als Kondensationskeim gewirkt haben, nach einer Kollision mit einem flüssigen Partikel in dieses inkorporiert werden (angedeutet durch horizontalen Pfeil in Abbildung 2.2) oder sich durch sekundäre Prozesse in der Flüssigkeit gebildet haben. Die Tem-

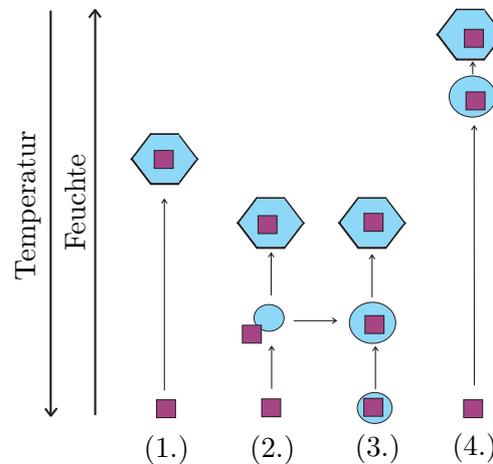


Abbildung 2.2: Heterogene Eisbildungsmechanismen in der Atmosphäre: (1.) Depositionsnukleation, (2.) Kontaktgefrieren, (3.) Immersionsgefrieren, (4.) Kondensationsgefrieren (Erläuterungen im Text).

peratur, bei der das Gefrieren durch ein individuelles festes Partikel ausgelöst wird, hängt vom Gefriermodus ab, durch den es wirkt: Das Partikel kann das Gefrieren durch Kontakt mit einem unterkühlten Tröpfchen bei einer höheren Temperatur auslösen als wenn es in dem unterkühlten Tröpfchen suspendiert ist (Pruppacher und Klett, 1997). Allgemein gilt, dass bei Temperaturen wärmer als -35 °C Eis in der Atmosphäre ausschließlich durch heterogenes Gefrieren an festen Oberflächen entstehen kann.

Neben den beschriebenen direkten Eisbildungsmechanismen können Eispartikel auf indirektem Weg, z.B. durch Absplitterungen von Graupelkörnern (engl.: splintering) gebildet werden. Hallett und Mossop (1974) wiesen diesen Prozess in Labor-experimenten nach. In einem engen Temperaturbereich zwischen -3 °C und -8 °C werden beim Bereifen von Graupelkörnern durch unterkühlte Tröpfchen kleinste Eispartikel abgesplittert. Der exakte physikalische Mechanismus für diesen Prozess, der in der Literatur als Hallett–Mossop–Prozess bekannt wurde, ist noch nicht bekannt. Über weitere sekundäre Eisbildungsmechanismen, wie durch Kollision von Eis- oder Graupelpartikeln untereinander oder durch Fragmentierung von Eispartikeln bei deren Verdampfung, ist noch sehr wenig bekannt (Khain u.a., 2000).

Field u.a. (2001) beobachteten in einer stationären Wellenwolke im Lee eines skandinavischen Gebirges, dass die größte Eisbildungsrate wider Erwarten im abwindigen Teil der Wolke auftrat. In diesem Bereich treten eine Erwärmung und damit

eine Verdunstung der unterkühlten Wolkentröpfchen ein. Cotton und Field (2002) nehmen an, dass die Eisbildung durch eine Akkumulation von Ladungen auf den Tröpfchenoberflächen initiiert wurde. Da die Temperatur der Wolkenobergrenze bei -31 °C lag, kann ein homogener Eisbildungsmechanismus ausgeschlossen werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für diese Beobachtung liefert die Studie von Durant und Shaw (2005). Sie untersuchten im Labor das Gefrieren eines einzelnen Tröpfchens mit einem eingeschlossenen festen Kern. Das untersuchte Tröpfchen, das sich auf einer festen Unterlage befand, wurde wiederholt bis zum Gefrieren abgekühlt und anschließend wieder erwärmt. Da die Umgebung des Tröpfchens bezüglich Wasser untersättigt war, verdunstete dieses langsam. Dadurch stieg die Wahrscheinlichkeit, dass der suspendierte feste Kern in Kontakt mit der Oberfläche des Tröpfchens kam. Das Ergebnis war, dass in diesem Fall die Gefriertemperatur des Tröpfchens um typischerweise 4 K höher lag, als wenn der Kern sich im Innern des Tröpfchens befand. Mit einem experimentell ähnlichen Ansatz untersuchten Shaw u.a. (2005) das Gefrierverhalten eines einzelnen Reinstwasser-Tröpfchens, dessen Oberfläche sie in Kontakt mit einem Vulkanstaubteilchen brachten. Im Unterschied zur Studie von Durant und Shaw (2005) befand sich das feste Partikel außerhalb des Tröpfchens. Auch in diesem Fall wurde das Gefrieren des Tröpfchens bei deutlich geringeren Unterkühlungen beobachtet, als wenn das Partikel im Innern der Flüssigkeit ohne Kontakt zur Oberfläche war. Sastry (2005) schließt aus diesen Messungen, dass das Kontaktgefrieren nicht die Folge des Aufpralls eines festen Partikels auf ein unterkühltes Tröpfchen und dem daraus folgenden mechanischen Störung ist, sondern vielmehr durch den bloßen Kontakt eines festen Partikels mit der Oberfläche eines Tröpfchens ausgelöst wird. Ansmann u.a. (2005) beobachteten die Eisbildung in einer mitteleuropäischen troposphärischen Altokumuluswolke, die von einer Staubschicht aus der Sahara umgeben war. Die Eisbildung wurde nach Ansicht der Autoren durch turbulentes Einmischen von Staubpartikeln im abwindigen Bereich der Wolke durch Kontaktnukleation initiiert.

Im den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden Experimente durchgeführt, um zu klären, ob sich die Vereisung von Flugzeugen beim Durchfliegen von Wolken mit unterkühlten Tröpfchen reduzieren lässt, wenn mittels eines Ultraschallpulses das Gefrieren der Tröpfchen vor dem Aufprall ausgelöst wird. Damit könnte erreicht werden, dass unterkühlte Tröpfchen, die beim Aufprall auf das Flugzeug gefrieren und eine Eisschicht bilden, die bis zur Manövrierunfähigkeit des Flugzeugs führen

kann, schon vor dem Auftreten zum Gefrieren gebracht werden können. Im Experiment konnte nachgewiesen werden, dass Ultraschall zwar einen Einfluss auf das Gefrieren der unterkühlten Tröpfchen hat, der Effekt für die praktische Anwendung aber nicht tauglich ist. Inzwischen gibt es jedoch Experimente (Ettner u.a., 2004), bei denen homogenes und heterogenes Gefrieren von Tröpfchen untersucht wird, die in einem Ultraschallfeld levitiert sind. Dabei wurde gefunden, dass der Ultraschall keinen signifikanten Einfluss auf den Gefrierprozess hat.

2.2 Klassische Theorie für homogenes Gefrieren

In hochreichenden konvektiven Wolken wird die Bildung von Eispartikeln aus reinen unterkühlten Wolkentröpfchen als dominierend angesehen (Heymsfield u.a., 2005; Rosenfeld und Woodley, 2000), obwohl die Luftmassen Aerosolpartikel aus bodennahen Luftschichten enthalten. Seit den Experimenten von Daniel Fahrenheit¹, der vor knapp 300 Jahren beobachtete, dass abgekochtes Wasser bei $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Nacht flüssig blieb (Koop, 2004), ist bekannt, dass reine Flüssigkeiten unter den Schmelzpunkt ihres Feststoffes abgekühlt werden können ohne zu gefrieren. Sassen u.a. (1984) berichteten erstmals von unterkühlten Wassertröpfchen in der Atmosphäre bei Temperaturen von bis zu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese wurden mit Hilfe eines bodengebundenen Lidars und Flugzeugmessungen nachgewiesen.

Nach der Ostwaldschen Stufenregel (Rein ten Wolde und Frenkel, 1999) geht ein thermodynamisches System, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, nicht direkt in den energetisch günstigsten Zustand über, sondern nimmt meist metastabile Zwischenstufen ein. Flüssigkeiten, die unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt sind, werden als unterkühlt bezeichnet. Dieser Zustand ist metastabil, da die Flüssigkeit bezüglich ihrer festen Phase übersättigt ist bzw. nicht in ihrer thermodynamisch stabilen Phase vorliegt. In der klassischen Nukleationstheorie (Pruppacher und Klett, 1997) geht man davon aus, dass durch kinetische und statistische Prozesse im Flüssigkeitsvolumen ein kritischer Eiskeim entsteht, von dem das Gefrieren des gesamten Tröpfchens ausgeht. Dieser wird auch als Eisembryo bezeichnet. Als Eiskeim dient ein eisähnliches Cluster aus Wassermolekülen. Das Produkt aus der Anzahl von Keimen der kritischen Größe (beschrieben durch die Boltzmann–

¹Deutscher Physiker (1686–1736)

Statistik) und der Rate, mit der sich ein zusätzliches Molekül an einen kritischen Keim anlagert, bezeichnet man als homogene Nukleationsrate J . Für J gilt nach Pruppacher und Klett (1997) folgende Gleichung:

$$J = 2 N_c \left(\frac{\rho_{fl} k T}{\rho_{eis} h} \right) \left(\frac{\sigma_{fl/eis}}{k T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\Delta g}{R T} - \frac{\Delta F_g}{k T} \right] \quad (2.1)$$

Dabei bedeuten N_c die Anzahl der Wassermoleküle in Kontakt mit einem Eiskeim pro Flächeneinheit, ρ_{fl} bzw. ρ_{eis} die Dichte der unterkühlten Flüssigkeit bzw. des Eises, k die Boltzmann-Konstante, $\sigma_{fl/eis}$ die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Eis/Flüssigkeit, h die Planck-Konstante und R die universelle Gaskonstante. Es ist anzunehmen, dass zum vollständigen Gefrieren eines Tröpfchens ein einziger kritischer Keim ausreichend ist. Dies scheint gerechtfertigt, da lokal das Entstehen eines weiteren kritischen Keims durch frei werdende latente Wärme unwahrscheinlich wird. Damit kann die makroskopische Beobachtung der Rate des Phasenübergangs von flüssig zu fest mit der Nukleationsrate gleichgesetzt werden, wenn die benötigte Zeit für die vollständige Kristallisation vernachlässigbar ist.

Wie aus Gleichung (2.1) ersichtlich wird, sind zur Bildung eines kritischen Keims in einer unterkühlten Flüssigkeit zwei Energiebarrieren, nämlich ΔF_g und Δg , zu überwinden. Die molare Aktivierungsenergie Δg berücksichtigt die Tatsache, dass sich die auf den Keim auftreffenden Moleküle in die Orientierung der festen Phase einfügen müssen. Ihre Größe kann aus der Selbstdiffusion und Viskosität von Wasser bestimmt werden. Aus der Extrapolation zu Temperaturen, die für homogenes Gefrieren relevant sind, ergibt sich eine zunehmende molare Aktivierungsenergie mit abnehmender Temperatur und damit eine Unterschätzung der Nukleationsrate (Pruppacher und Klett, 1997). Δg kann auch durch Anpassung von Gleichung (2.1) an gemessene Nukleationsraten zusammen mit Annahmen über die weiteren Größen, die in die Gleichung eingehen, bestimmt werden (Pruppacher, 1995). Dabei konnte eine – mit Expansionskammerexperimenten konsistente (Hagen u.a., 1981) – Abnahme der molaren Aktivierungsenergie unterhalb von -30°C gefunden werden. Die Keimbildungsenergie F_g beschreibt die Energiedifferenz zwischen den Molekülen im Clusterverbund zur selben Anzahl von Molekülen in der unterkühlten Flüssigkeit und besteht im Wesentlichen aus zwei Termen: einem negativen Volumenterm, der sich aus der latenten Wärme beim Phasenübergang berechnet und einem positiven

Oberflächenterm, in dem die Energie steckt, die zur Bildung der neuen Grenzfläche zwischen den beiden Phasen benötigt wird. Für die Freie Energie F_g eines Eiskeims gilt, wenn man vereinfachend von einer sphärischen Gestalt (Radius r) ausgeht (Rein ten Wolde und Frenkel, 1999):

$$F_g = 4 \pi r^2 \sigma_{fl/eis} + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{eis} \Delta\mu \quad (2.2)$$

Dabei bedeutet $\Delta\mu$ die Differenz der chemischen Potentiale von flüssiger und fester Phase. Diese ist negativ für den Gefrierprozess. Daher wird im Volumen des Eiskeims Energie frei, während zur Bildung der neuen Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase Arbeit aufgebracht werden muss. Für den Radius eines Keims $r = r_{krit}$, bei dem der Oberflächen- und der Volumenbeitrag der Energie identisch sind, folgt mit der Bedingung $dF_g/dr = 0$ aus Gleichung (2.2):

$$r_{krit} = - \frac{2 \sigma_{fl/eis}}{\rho_{eis} \Delta\mu} \quad (2.3)$$

Für die Freie Energie $\Delta F_g = F_g(r_{krit})$ des sogenannten kritischen Eiskeims gilt damit:

$$\Delta F_g = \frac{16 \pi \sigma_{fl/eis}^3}{3 \rho_{eis}^2 \Delta\mu^2} = \frac{4 \pi r_{krit}^2 \sigma_{fl/eis}}{3} \quad (2.4)$$

Wenn ein Cluster den kritischen Radius r_{krit} erreicht hat, ist die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um die neue Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase zu bilden, identisch mit dem Gewinn an Energie durch das geringere thermodynamische Potenzial der festen Phase. Der Keim ist wachstumsfähig für $r > r_{krit}$. Für den Zusammenhang zwischen der Unterkühlung unter den Schmelzpunkt T_m und dem Radius r_{krit} des kritischen Keims gilt näherungsweise (Pruppacher, 1995):

$$\ln \frac{T}{T_m} = \frac{2 M_w \sigma_{fl/eis}}{\bar{L}_m \bar{\rho}_{eis} r_{krit}} \quad (2.5)$$

M_w bedeutet die molare Masse von Wasser (18 g/mol). Aus Gleichung (2.5) folgt, dass der kritische Radius r_{krit} eines Keims je kleiner ist, desto größer die Unterkühlung der sogenannten Mutterphase ist. Anders ausgedrückt steigt die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen eines kritischen Keimes mit zunehmender Unterkühlung, da seine kritische Größe kleiner wird (Pruppacher und Klett, 1997).

Die molare Schmelzwärme \bar{L}_m und die Dichte von Eis $\bar{\rho}_{eis}$ sind Mittelwerte für das Temperaturintervall T bis T_m . $\sigma_{fl/eis}$ ist als temperaturkonstant angenommen.

Die Nukleationsrate J beschreibt die pro Volumeneinheit der Flüssigkeit und Zeiteinheit entstehende Anzahl von kritischen Keimen bei homogener Eisnukleation. Im Folgenden wird vereinfachend eine große Zahl monodisperser unterkühlter Tröpfchen betrachtet. Für die Anzahl der gefrorenen Tröpfchen dN_{eis} während der Zeit dt gilt dann:

$$dN_{eis} = N_{fl} V_{tr} J(T) dt \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet N_{fl} die Anzahl der flüssigen Tröpfchen vom Volumen V_{tr} . Mit $dN_{fl} = -dN_{eis}$ folgt nach Integration von N_0 bei $t = 0$ bis N_{fl} zum Zeitpunkt t und der Annahme einer konstanten Temperatur T :

$$N_{fl} = N_0 \exp(-V_{tr} J(T) t) \quad (2.7)$$

bzw. mit $N_0 = N_{eis} + N_{fl}$:

$$N_{eis} = N_0 [1 - \exp(-V_{tr} J(T) t)] \quad (2.8)$$

Der Quotient N_{eis}/N_0 wird auch als Gefrierwahrscheinlichkeit bezeichnet. In aufsteigenden Luftmassen und in AIDA-Expansionsexperimenten sind die Temperatur und das Volumen der flüssigen Tröpfchen V_{tr} jedoch nicht konstant. Mit der Kühlrate $\gamma = dT/dt = konst.$ folgt nach Integration von Gleichung (2.6) für die Anzahl der gefrorenen Tröpfchen bei Erreichen der Temperatur T :

$$N_{eis}(T) = N_0 \left[1 - \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{V_{tr}(T)}{\gamma} J(T) dT\right) \right] \quad (2.9)$$

Die Starttemperatur ist dabei als T_0 bezeichnet. Aus Gleichung (2.9) folgt: je größer die Kühlrate γ und je kleiner das Tröpfchenvolumen, desto größer die mögliche Unterkühlung einer Flüssigkeit. In Experimenten mit extrem hohen Kühlraten ($\gamma \geq 10^5 \text{ K s}^{-1}$) beobachteten Brüggeller und Mayer (1980) flüssige Tröpfchen bis zu einer Temperatur von 100 K. Die sehr starke Temperaturabhängigkeit des homogenen Gefrierens wird in Abbildung 2.3 deutlich. Während bei einer monodispersen Population reiner Wassertröpfchen (Durchmesser $D = 8 \mu\text{m}$) eine Zeit von ca. 3,5 h notwendig ist, um 1% der Tröpfchen bei einer Temperatur von -34°C zu gefrie-

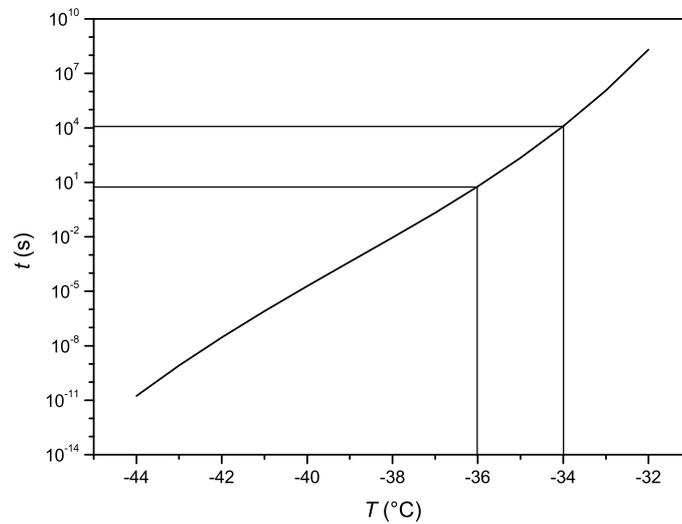


Abbildung 2.3: Zeit t für Gefrieren eines Anteils von 1% reiner Wassertropfchen vom Durchmesser $D = 8 \mu\text{m}$ als Funktion der Temperatur T . Die homogene Nukleationsrate wurde mit der Parametrisierung von Koop u.a. (2000) berechnet.

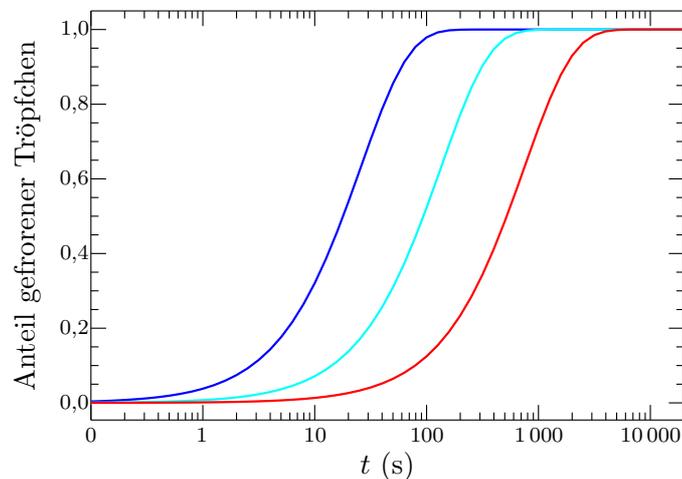


Abbildung 2.4: Relativer Anteil gefrorener Wassertropfchen als Funktion der Zeit t (Durchmesser $D = 8 \mu\text{m}$) für drei verschiedene konstante Temperaturen: *dunkelblau:* $T = -37,0^\circ\text{C}$; *hellblau:* $T = -36,5^\circ\text{C}$; *rot:* $T = -36,0^\circ\text{C}$. Die homogene Nukleationsrate $J = J(T)$ wurde der Arbeit von Koop u.a. (2000) entnommen.

ren, ist bei einer Temperatur von -36 °C eine Zeitspanne von nur noch knapp 6 s notwendig. Zur Berechnung der Gefrierzeiten wurde die homogene Nukleationsrate von Koop u.a. (2000) (Abschnitt 2.3.2) verwendet. In Abbildung 2.4 ist die zeitliche Entwicklung des Anteils der gefrorenen Wassertröpfchen bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Auch hier wird die starke Temperaturabhängigkeit der Eisbildung deutlich. Die Eisbildungsrate nimmt kontinuierlich aufgrund der sinkenden Anzahl der zum Gefrieren zur Verfügung stehender Tröpfchen ab. Die in der Realität auftretende Wechselwirkung zwischen Eis und flüssigen Tröpfchen (Bergeron-Findeisen-Prozess) wird dabei ignoriert.

2.3 Parametrisierungen homogener Eiskernbildungsrate

In der Atmosphäre wird die Eisbildung in flüssigen Partikeln durch eine Vielfalt von gelösten Substanzen, die den Schmelz- und Gefrierpunkt von Eis gegenüber reinem Wasser absenken, verkompliziert. Damit erscheint es nahezu unmöglich, Gleichung (2.1) in der Praxis anzuwenden. Die wichtigste Größe bei der Berechnung der homogenen Nukleationsrate in unterkühlten Wasser- und Lösungströpfchen ist die Grenzflächenspannung $\sigma_{fl/eis}$ der nur aus wenigen Molekülen bestehenden Eiskeime, da sie in die Gleichung für die homogene Nukleationsrate (Gleichung 2.1) in ΔF_g in der dritten Potenz eingeht. Die direkte experimentelle Bestimmung von $\sigma_{fl/eis}$ ist schwierig. Einen Ausweg bietet die Regel von Antonoff (Pruppacher und Klett, 1997), nach der für den Zusammenhang zwischen den leichter messbaren Grenzflächenspannungen von Eis und Flüssigkeit gegenüber der Dampfphase gilt:

$$\sigma_{fl/eis} = \sigma_{d/fl} - \sigma_{d/eis} \quad (2.10)$$

Tabazadeh u.a. (1997a) wendeten diese Regel für Schwefelsäurelösungen an, um Literaturdaten für Zusammensetzungen und Temperaturen zu extrapolieren, die für die obere Troposphäre und die untere Stratosphäre typisch sind. Da dieses Vorgehen mit großen Unsicherheiten verbunden ist, wird einer Parametrisierung der Eiskernbildungsrate der Vorzug gegeben. In den folgenden Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 werden zwei unterschiedliche Ansätze zur Parametrisierung von Lösungseffekten beschrie-

ben. Diese beinhalten jeweils als Spezialfall die homogene Eisnukleation in reinem Wasser.

2.3.1 Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt- und Gefrierpunkterniedrigung (λ -Parametrisierung)

Während reine Wassertröpfchen im Temperaturbereich von -35 °C bis -38 °C rasch gefrieren, wird die Gefriertemperatur von Lösungströpfchen abgesenkt. Rasmussen (1982) konnte einen linearen Zusammenhang zwischen der Absenkung der Gefriertemperatur ΔT_f von Wasser in einer Lösung und der Absenkung der Schmelztemperatur ΔT_m von Eis in einer Lösung bei gleicher Zusammensetzung der Lösung finden:

$$\Delta T_f = \lambda \Delta T_m \quad (2.11)$$

Diese Gleichung spiegelt die von Hoffer (1961) beschriebene Beobachtung wider, dass eine Lösung wesentlich stärker unterkühlt werden kann als durch die Absenkung des Schmelzpunktes von Eis in der Lösung zu erwarten ist. Um der offensichtlichen Verringerung der Eisnukleationsrate durch den gelösten Stoff gerecht zu werden, wurde von Sassen und Dodd (1988) eine effektive Temperatur T_{eff} eingeführt, bei der ein Lösungströpfchen dieselbe Nukleationsrate wie ein reines Wassertröpfchen besitzt:

$$T_{eff} = T + \lambda \Delta T_m \quad (2.12)$$

Dabei bedeutet T die aktuelle Temperatur des Lösungströpfchens. ΔT_m kann nach DeMott u.a. (1997) in Abhängigkeit der Molalität M der Lösung durch ein Polynom angenähert werden:

$$\Delta T_m = \sum_i c_i M^i \quad (2.13)$$

Der Faktor λ in Gleichung (2.12) wird als unabhängig von der Konzentration, aber als abhängig von der Art des gelösten Stoffs angenommen. Nachteil der Methode ist, dass der Faktor λ für jeden gelösten Stoff experimentell ermittelt werden muss, wie es beispielsweise Chen u.a. (2000) für Schwefelsäure (H_2SO_4 , $\lambda = 1,98$), Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\lambda = 1,75$) und Ammoniumbisulfat (NH_4HSO_4 , $\lambda = 1,38$) getan haben. Die homogene Nukleationsrate J in der Lösung kann nun mit einem Ausdruck für die homogene Nukleationsrate J_0 in reinem Wasser ausgedrückt wer-

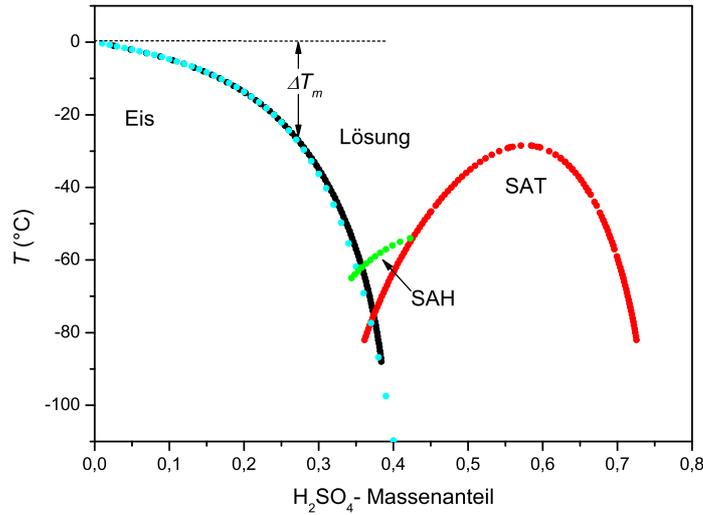


Abbildung 2.5: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ nach AIM-Modell in Bezug auf Temperatur T und Massenanteil der Schwefelsäure. *Schwarze Punkte:* Phasengrenze Eis/Lösung; *grüne Punkte:* Hemi-hexahydrat der Schwefelsäure (SAH)/Lösung; *rote Punkte:* Trihydrat der Schwefelsäure (SAT)/Lösung. *Hellblaue Punkte:* Gleichgewicht Eis/Lösung nach DeMott u.a. (1997). ΔT_m deutet beispielhaft die Absenkung des Gleichgewichtsschmelzpunktes von Eis in einer Lösung gegenüber reinem Wasser an.

den, wenn die aktuelle Temperatur durch die effektive Temperatur T_{eff} ersetzt wird:

$$J(T) = J_0(T_{eff}) = J_0(T + \lambda \Delta T_m) \quad (2.14)$$

Diese Form der Parametrisierung der homogenen Nukleationsrate wird im Folgenden als λ -Parametrisierung bezeichnet. Sie entspricht der Verschiebung der homogenen Eisnukleationsrate in reinem Wasser auf der Temperaturachse hin zu tieferen Werten.

Die Absenkung des Schmelzpunktes ΔT_m von Eis in einer Lösung lässt sich auch aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm entnehmen, das für eine Schwefelsäure- und eine Ammoniumsulfatlösung in den Abbildungen 2.5 und 2.6 dargestellt ist. In Abbildung 2.5 zeigen die hellblauen Punkte die Gleichgewichtsbedingungen von Eis und Schwefelsäurelösung in Abhängigkeit der Lösungskonzentration und der Temperatur, die von DeMott u.a. (1997) aus Messungen abgeleitet wurden. Daneben sind mit schwarzen Punkten die entsprechenden Kombinationen von Temperatur und

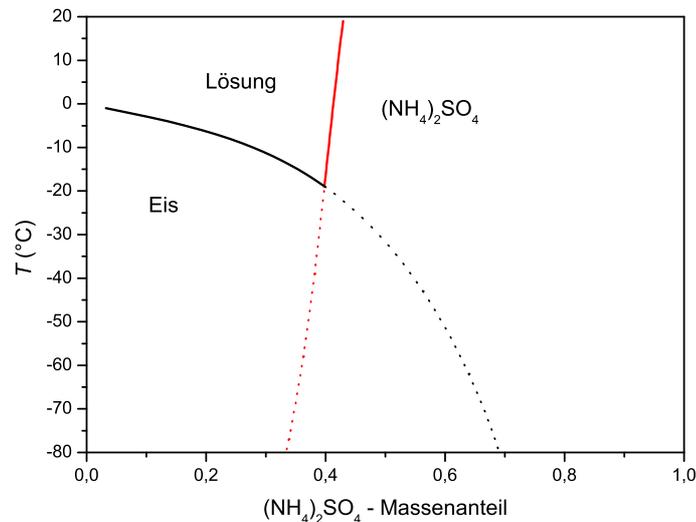


Abbildung 2.6: Phasendiagramm des binären Systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ nach AIM-Modell in Bezug auf Temperatur T und Massenanteil des Ammoniumsulfats. *Rote Linie:* Löslichkeit von Ammoniumsulfat in Wasser, *schwarze Linie:* Konzentration einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung im Gleichgewicht mit Eis. Der Schnittpunkt der beiden Linien markiert die Kombination aus Temperatur und Konzentration, bei der Eis, Lösung und kristallines Ammoniumsulfat im Gleichgewicht nebeneinander existieren. Unterhalb dieser eutektischen Temperatur sind die Werte *gestrichelt* dargestellt.

Konzentration der $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gegeben, die mit Hilfe des thermodynamischen Modells AIM² (Clegg u.a., 1998; Wexler und Clegg, 2002) berechnet wurden. Das AIM-Modell ist im Internet unter <http://mae.ucdavis.edu/wexler/aim> frei zugänglich. Neben reinem Wassereis können weitere thermodynamisch stabile feste Phasen existieren. Die Hydrate der Schwefelsäure sind Kristalle, die aus jeweils einem H_2SO_4 -Molekül und n H_2O -Molekülen bestehen. In Abbildung 2.5 sind die Schmelzkurven des Trihydrats (SAT, $n = 3$) sowie des Hemihexahydrats (SAH, $n = 6,5$) dargestellt. Die Schnittpunkte der nach unten offenen Parabeln markieren die Eutektika bzw. Peritektika. Ein eutektisches Gemisch besteht aus zwei festen Phasen, die im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Der Schnittpunkt von SAH (grüne Punkte) und Eis (schwarze bzw. blaue Punkte) markiert ein stabiles Eutektikum, während der Schnittpunkt von Eis und SAT (rote Punkte) ein metastabiles Eutektikum kennzeichnet. Bei einer peritektischen Lösung geht eine feste Phase in eine andere feste Phase über, wie z.B. am Schnittpunkt von SAH und SAT.

²Aerosol Inorganics Model

Abbildung 2.6 zeigt das Gleichgewichtsphasendiagramm einer Ammoniumsulfatlösung $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O})$ als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Die rote Linie kennzeichnet das Gleichgewicht zwischen kristallinem Ammoniumsulfat und seiner Lösung. Das Gleichgewicht von Eis und Lösung wird durch eine schwarze Linie dargestellt. Unterhalb des eutektischen Punktes, an dem sich Eis, Lösung und kristallines Ammoniumsulfat im Gleichgewicht befinden, sind die Linien gestrichelt gezeichnet.

2.3.2 Parametrisierung auf Basis der Wasseraktivität

Eine neuere Parametrisierung der homogenen Eisnukleationsrate in Lösungströpfchen wurde von Koop u.a. (2000) vorgestellt. Die Autoren konnten durch die Analyse einer Vielzahl experimenteller Datensätze zeigen, dass die homogene Nukleation von Eis in unterkühlten wässrigen Lösungen unabhängig von der Art des gelösten Stoffes ist. Bei gleicher Temperatur und Feuchte stellen sich im Gleichgewicht die Konzentrationen unterschiedlicher Lösungen so ein, dass deren Wasseraktivitäten a_w identisch sind. Nach Koop u.a. (2000) sind dann auch deren homogenen Eisnukleationsraten identisch. J kann als Funktion der Differenz $\Delta a_w = a_w - a_w^{eis}$ zwischen der aktuellen Wasseraktivität a_w des Partikels und der Wasseraktivität a_w^{eis} einer Lösung derselben Komponenten am Gleichgewichtsschmelzpunkt bei identischer Temperatur ausgedrückt werden. Die Wasseraktivität a_w ist definiert als das Verhältnis des Dampfdrucks über der Lösung $p_{e,lsq}$ zum Dampfdruck über reinem Wasser $p_{e,w}$. Befindet sich ein Lösungströpfchen im Gleichgewicht mit der relativen Feuchte der Umgebung RH_{wasser} , dann gilt für seine Wasseraktivität a_w :

$$a_w = \frac{RH_{wasser}}{100\%} \quad (2.15)$$

Bei großen Partikeln, die sich in aufsteigenden Luftmassen befinden, kann diese Annahme bei tiefen Temperaturen und hohen Vertikalgeschwindigkeiten jedoch aufgrund der diffusionslimitierten Aufnahme von Wasser nicht mehr gültig sein (Kärcher und Lohmann, 2002b; Haag u.a., 2003a).

Das Gleichgewicht von Eis und einer Lösung wurde bereits in den Abbildungen 2.5 und 2.6 für Schwefelsäure und Ammoniumsulfat dargestellt. Aus der Gleichgewichtsbedingung folgt, dass die Dampfdrücke über Eis und Lösung identisch sind.

Damit lässt sich die zugehörige Wasseraktivität a_w^{eis} der Lösung als das Verhältnis des Dampfdrucks über Eis zum Dampfdruck über reinem Wasser ausdrücken. Sie ist somit unabhängig sowohl von der Art als auch der molaren Konzentration des gelösten Stoffes und nur eine Funktion der Temperatur. Anders ausgedrückt: Unterschiedliche Lösungen besitzen bei gleicher Schmelztemperatur identische Wasseraktivitäten a_w^{eis} . Für diese gilt nach Koop u.a. (2000):

$$a_w^{eis} = \exp\left(\frac{210368 + 131,438 T - 3,32373 \times 10^6 T^{-1} - 41729,1 \ln(T)}{8,3145 T}\right) \quad (2.16)$$

Koop u.a. (2000) passten tabellierte Werte der homogenen Eisnukleationsrate in reinem Wasser (Pruppacher, 1995) an eine Vielzahl von Gefrierexperimenten mit verschiedenen Lösungen an. Dadurch wurde der folgende empirische Ausdruck für die homogene Eisnukleationsrate J gewonnen:

$$\log J = -906,7 + 8502 \Delta a_w - 26924 (\Delta a_w)^2 + 29180 (\Delta a_w)^3 \quad (2.17)$$

Dabei muss die Bedingung $0,26 < \Delta a_w < 0,34$ erfüllt sein. Diese Form der Parametrisierung wird im Folgenden als Δa_w -Parametrisierung bezeichnet. Mit Gleichung (2.17) kann der kinetische Nichtgleichgewichtsprozess der Eisnukleation mit der thermodynamischen Größe Δa_w beschrieben werden. Wenn $a_w = 1$ gesetzt wird, erhält man die homogene Nukleationsrate J_0 in reinen Wassertröpfchen als Funktion der Temperatur in einem Bereich – bedingt durch den zulässigen Wertebereich von Δa_w – von -31 bis -46 °C. Es gilt dann

$$J_0 = J(1 - a_w^{eis}(T)) \quad (2.18)$$

Murphy und Koop (2005) stellten in ihrer Metastudie über Dampfdrücke von Wasserdampf über Eis und unterkühltem Wasser neue Parametrisierungen der Dampfdrücke vor, die in einem größeren Temperaturbereich als die bisher publizierten Werte gültig sind. Außerdem untersuchten sie den Einfluss unterschiedlicher Parametrisierungen von a_w^{eis} auf die Parametrisierung der homogenen Eisnukleationsrate in der Δa_w -Parametrisierung. Demnach kann anstatt Gleichung (2.16) das Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke über Eis und Wasser von Wexler und Clegg (2002) oder Murphy und Koop (2005) verwendet werden, ohne dass sich eine signifikante Aus-

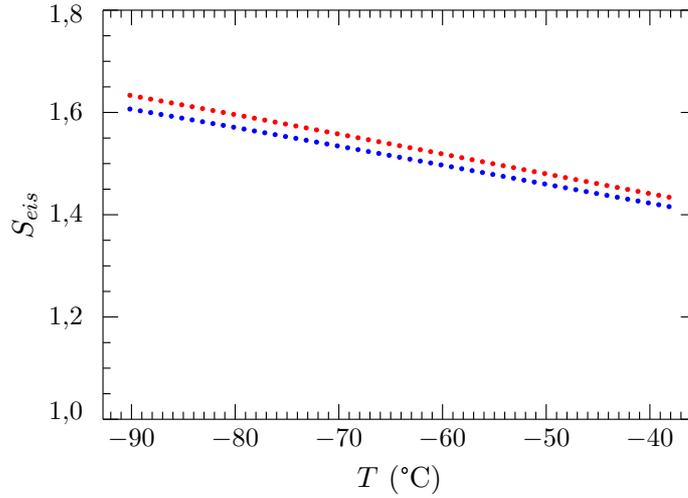


Abbildung 2.7: Notwendiges Sättigungsverhältnis S_{eis} als Funktion der Temperatur T , um flüssiges Lösungspartikel von beliebiger Zusammensetzung mit einer Wahrscheinlichkeit von 2% in einem Zeitintervall der Dauer $\Delta t = 5$ s gefrieren zu lassen (nach Δa_w -Parametrisierung). Rote Punkte: Durchmesser des Partikels $D = 1 \mu\text{m}$; blaue Punkte: $D = 10 \mu\text{m}$.

wirkung auf die homogene Eisnukleationsrate $J = J(\Delta a_w)$ (Gleichung 2.17) ergibt.

Zur praktischen Anwendung kann die Eisnukleationsrate $J = J(\Delta a_w)$ in einer Lösung, die sich im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befindet, als Funktion des Eissättigungsverhältnisses S_{eis} und der Temperatur T ausgedrückt werden. Mit $S_{eis} = a_w / a_w^{eis}$ folgt für den Zusammenhang zwischen Δa_w und S_{eis} :

$$\Delta a_w = a_w - a_w^{eis} = S_{eis} a_w^{eis} - a_w^{eis} = a_w^{eis} (S_{eis} - 1) \quad (2.19)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2.16), (2.17) und (2.19) kann die homogene Eisnukleationsrate als Funktion von Eissättigungsverhältnis und Temperatur berechnet werden. Bei vorgegebener Nukleationsrate und Temperatur kann das zugehörige Sättigungsverhältnis S_{eis} durch Iteration bestimmt werden. In Abbildung 2.7 ist mit roten Punkten das temperaturabhängige Eissättigungsverhältnis dargestellt, bei dem ein flüssiges Partikel mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ in einem Zeitintervall von 5 s mit einer Wahrscheinlichkeit von 2% gefriert. Die zugehörige Nukleationsrate beträgt $J = 1,92 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die entsprechenden Bedingungen für ein Partikel mit einem Durchmesser $D = 10 \mu\text{m}$ sind durch blaue Punkte dargestellt. Hier beträgt die Nukleationsrate aufgrund des größeren Volumens $J = 1,92 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

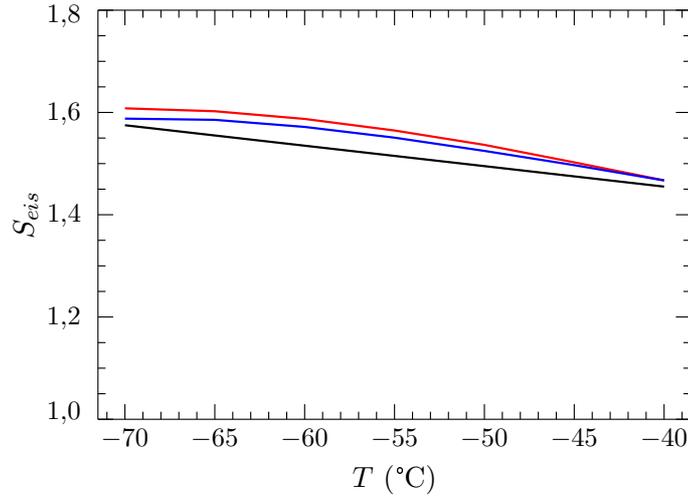


Abbildung 2.8: Notwendiges Sättigungsverhältnis S_{eis} für eine konstante Nukleationsrate $J = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in Abhängigkeit der Temperatur T nach Δa_w -Parametrisierung (*schwarze Linie*) und λ -Parametrisierung für Schwefelsäure- bzw. Ammoniumsulfatlösung (*rote bzw. blaue Linie*).

Mit abnehmender Temperatur ist also ein zunehmendes Eissättigungsverhältnis notwendig, um eine konstante Nukleationsrate zu erreichen.

In Abbildung 2.8 ist ein Vergleich zwischen der Δa_w -Parametrisierung und der λ -Parametrisierung gezeigt. In Abhängigkeit der Temperatur ist das Eissättigungsverhältnis dargestellt, das nötig ist, um eine konstante Nukleationsrate $J = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ in einer Ammoniumsulfat- und einer Schwefelsäurelösung zu erzielen. Während die benötigte temperaturabhängige Übersättigung nach der Δa_w -Parametrisierung direkt durch Iteration bestimmt werden konnte und für beide Lösungen identisch ist, musste für die λ -Parametrisierung zunächst mit Hilfe des AIM-Modells die Zusammensetzung der beiden Lösungen in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserdampfsättigung berechnet werden. Daraus ergibt sich die Schmelzpunkterniedrigung ΔT_m , die zusammen mit dem jeweiligen Wert für λ und der aktuellen Temperatur in Gleichung (2.14) eingeht. Die benötigte Nukleationsrate in reinem Wasser wurde der Arbeit von Pruppacher (1995) entnommen. Wie bereits erwähnt, basiert auch die Δa_w -Parametrisierung auf diesen Werten. Die temperaturabhängige Eissättigung, bei der die Nukleationsrate den vorgegebenen Wert erreicht, wurde durch Iteration ermittelt. Wie in Abbildung 2.8 deutlich wird, zeigen sich nur geringe Abweichungen der beiden grundsätzlich verschiedenen Ansätze. Aufgrund der experimentellen Unsicherheiten der Parameter, die in die Parame-

trisierung eingehen, ist eine eindeutige Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Parametrisierung nicht möglich.

2.4 Oberflächen- und volumeninduzierte homogene Nukleation

Im vorigen Abschnitt wurde die Annahme gemacht, dass die Entstehung des kritischen Keims, der zum homogenen Gefrieren notwendig ist, im Innern eines Tröpfchens stattfindet. Der kritische Keim kann sich jedoch auch an seiner Oberfläche, also an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und umgebendem Medium, z.B. Luft, bilden. Dieser Vorgang wird als „pseudo-heterogene Nukleation“ bezeichnet. Damit würden auch die Eigenschaften des Mediums, das die Tröpfchen umgibt, die Gefriereigenschaften bestimmen. Hinweise auf eine bevorzugte Bildung des kritischen Keims in der Nähe der Oberfläche unterkühlter Tröpfchen wurden durch Analyse experimenteller Daten (Tabazadeh u.a., 2002a,b; Djikaev u.a., 2002) und durch Computersimulationen auf molekularer Ebene (Vrbka und Jungwirth, 2006) gefunden. Die zahlreichen Gefrierexperimente an relativ großen Tröpfchen, die im Labor in einer Ölumgebung durchgeführt wurden, wären damit nicht auf das Gefrieren von flüssigen Aerosolpartikeln in der Atmosphäre übertragbar.

Die Bildungsrate w_t von kritischen Eiskeimen, welche die Eisbildung an der Oberfläche und im Innern eines Tröpfchens berücksichtigt, lässt sich als

$$w_t = JV + J_s S \quad (2.20)$$

formulieren. Dabei bezeichnet J_s die Anzahl der gebildeten kritischen Keime pro Oberflächen- und Zeiteinheit, J die Volumennukleationsrate und V bzw. S das Volumen bzw. die Oberfläche des Tröpfchens.

Aus der Annahme, dass eine Flüssigkeit auch ihre eigene feste Phase nicht vollständig benetzt, folgerten Tabazadeh u.a. (2002a), dass die Bildung des kritischen Keims beim homogenen Gefrieren an der Oberfläche einer Flüssigkeit wahrscheinlicher ist als in ihrem Innern (siehe Abbildung 2.9). Aus der unvollständigen Benetzung folgt für die Oberflächenspannungen der Grenzflächen Dampf/Eis $\sigma_{d/eis}$,

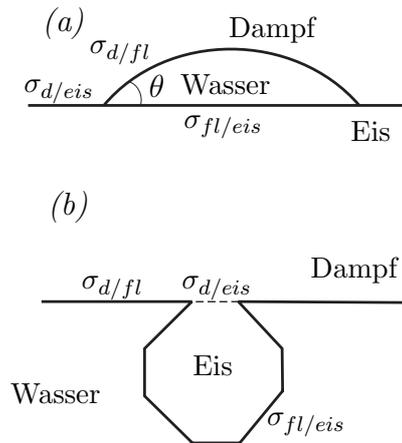


Abbildung 2.9: (a) Unvollständige Benetzung einer Eisoberfläche durch Wasser. $\sigma_{fl/eis}$ bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen Eis und Wasser, $\sigma_{d/fl}$ zwischen Wasserdampf und Wasser und $\sigma_{d/eis}$ zwischen Wasserdampf und Eis. θ bezeichnet den Kontaktwinkel zwischen Wasser und Eis. (b) Eiskristall in Wasser. Eine Seitenfläche des Eiskristalls befindet sich in Kontakt mit der Dampfphase (nach Tabazadeh u.a., 2002a).

Dampf/Wasser $\sigma_{d/fl}$ und Wasser/Eis $\sigma_{fl/eis}$ die Ungleichung:

$$\sigma_{d/eis} < \sigma_{d/fl} + \sigma_{fl/eis} \quad (2.21)$$

Damit ist auch die Oberflächenenergie geringer, die bei der Bildung eines festen Keims in einer Flüssigkeit aufgebracht werden muss, wenn sich eine Seitenfläche des Keims in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit bzw. in direktem Kontakt mit der Gasphase befindet (Tabazadeh u.a., 2002a).

Tabazadeh u.a. (2002a) analysierten experimentelle Literaturwerte der Eiskleationsraten in Salpetersäurelösungströpfchen und Tabazadeh u.a. (2002b) untersuchten Experimente zur Eiskleation in reinen Wassertröpfchen. Die Literaturwerte sind proportional zum Volumen der untersuchten Tröpfchen angegeben. In beiden Fällen unterscheiden sie sich in Abhängigkeit der Temperatur teilweise um mehrere Größenordnungen. Die flüssigen Tröpfchen waren in diesen Experimenten in Öl oder Luft suspendiert oder befanden sich auf festen Unterlagen. Bei Salpetersäurelösungströpfchen konnten durch die Umrechnung von volumen- in oberflächenproportionale Eiskleationsraten die Abweichungen der Werte untereinander von mehr als vier Größenordnungen auf weniger als eine Größenordnung reduziert werden. Zudem ergab sich bei zwei Datensätzen, die abnehmende Nu-

kleationsraten bei abnehmender Temperatur zeigen, eine mit anderen Datensätzen konsistente Zunahme der Nukleationsrate bei abnehmender Temperatur. Die Nukleationsraten J wurden von Tabazadeh u.a. (2002a) mit Hilfe folgender Beziehung in Nukleationsraten J_s proportional zur Oberfläche S der untersuchten Tröpfchen umgewandelt:

$$J_s S = J V \quad (2.22)$$

In dieser Gleichung ist die Annahme enthalten, dass die Bildungsrate kritischer Keime ausschließlich von der Oberfläche abhängt. Bei Datensätzen, die auf Messungen an Tröpfchen verschiedener Größen beruht, wurde deren mittlere Größe zur Umrechnung genutzt.

Bei der Analyse der Eisnukleationsraten in Wassertröpfchen ergab sich ein weniger klares Bild³: Teilweise zeigen die volumenproportionalen Nukleationsraten J einen nahezu identischen Verlauf im $\log J$ - T -Diagramm, obwohl Tröpfchen stark verschiedener Größe und verschiedene Öle zur Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet wurden. Dies kann als Indiz für einen volumenproportionalen Eisbildungsprozess betrachtet werden. Bei anderen Datensätzen wiederum wurde durch Umrechnung der Nukleationsraten J in oberflächenproportionale Nukleationsraten J_s eine bessere Übereinstimmung erreicht und damit ein Hinweis auf eine bevorzugte Bildung des kritischen Keims an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl gefunden. Taborek (1985) untersuchte die Eisnukleationsrate von in Öl suspendierten Wassertröpfchen mit stark unterschiedlichem Durchmesser (6 μm und 300 μm) mit Hilfe eines adiabatischen Kalorimeters. Die abgeleiteten Nukleationsraten skalieren exakt mit dem Volumen der Tröpfchen. Bei der Verwendung eines anderen Öls zur Herstellung der Emulsion (Tröpfchendurchmesser 3 μm und 65 μm) konnten die jeweils abgeleiteten Nukleationsraten im Rahmen ihrer Unsicherheiten nur durch Interpretation der Nukleationsraten als proportional zur Oberfläche der Tröpfchen in Einklang gebracht werden. Aus diesen Experimenten kann geschlossen werden, dass bei

³Überprüft man die Umwandlung der volumenabhängigen Nukleationsraten J in oberflächenabhängige Nukleationsraten J_s nach Gleichung (2.22) durch Tabazadeh u.a. (2002b), stellt man fest, dass die Autoren Radius und Durchmesser in den Literaturangaben verwechselten. Dieser Fehler ändert – bei konsequenter Verwechslung von Radius und Durchmesser – nichts an den Schlussfolgerungen, da in der logarithmischen Darstellung der Nukleationsraten alle Werte um den konstanten Betrag $\delta = \log 2$ hin zu höheren Werten verschoben werden. Die Ableitung der Aktivierungsenergie Δg , die durch Anpassung einer Gleichung für die oberflächenproportionale homogene Nukleationsrate an die experimentellen Daten von DeMott und Rogers (1990) gewonnen wurden, ist jedoch fehlerhaft.

in Öl suspendierten Tröpfchen die Oberflächennukleation eine Rolle spielen kann. Für atmosphärische Anwendungen sind damit nur Gefrierdaten brauchbar, die an von Luft umgebenen Tröpfchen gemessen wurden. Zum Zeitpunkt der Analyse durch Tabazadeh u.a. (2002b) standen dafür jedoch nur die drei Datensätze von DeMott und Rogers (1990), Krämer u.a. (1999) und Stöckel u.a. (2002) zur Verfügung. Bei einer späteren Revision der Daten von Stöckel u.a. (2002) wurde festgestellt, dass bei der Temperaturmessung und der Größenbestimmung der Tröpfchen Fehler gemacht wurden (Stöckel u.a., 2005). Trotzdem stützen nach Ansicht von Tabazadeh u.a. (2002b) die Datensätze, denen Messungen an Tröpfchen mit Durchmessern zwischen $3\ \mu\text{m}$ (DeMott und Rogers, 1990) und $80\ \mu\text{m}$ (Stöckel u.a., 2002) zugrunde liegen, die These, dass die homogene Eisnukleation bei von Luft umgebenen Wassertröpfchen ein von der Oberfläche der Tröpfchen bestimmter Prozess ist. Durch die Umwandlung in oberflächenabhängige Nukleationsraten stimmen die Datensätze zwar besser in ihrer Temperaturabhängigkeit überein, die absoluten Abweichungen vergrößern sich jedoch. Auch Kay u.a. (2003) zweifeln in ihrem Kommentar die Schlussfolgerungen von Tabazadeh u.a. (2002b) an. In Kapitel 4 dieser Arbeit werden die Daten im Vergleich zu homogenen Eisnukleationsraten, die in AIDA-Experimenten gewonnen wurden, zusammen mit neueren Literaturdaten nochmals diskutiert. Bertram u.a. (2000) untersuchten das Gefrierverhalten von Ammoniumsulfatlösungströpfchen mit zwei verschiedenen Techniken. Die Lösungströpfchen befanden sich entweder in einer Ölemulsion oder auf dem Objektträger eines optischen Mikroskops. Da sich die Ergebnisse im Rahmen ihrer Messungenauigkeit nicht unterscheiden, schlossen die Autoren ein oberflächeninduziertes Gefrieren aus.

Abbildung 2.10 zeigt – als Funktion des Durchmessers eines Wassertröpfchens – die mit Hilfe der volumenproportionalen Δa_w -Parametrisierung (schwarze Linie) berechnete Temperatur, bei der ein Tröpfchen mit einer Wahrscheinlichkeit von 1% binnen 1s gefriert. Die Rechnung wurde auch unter Annahme eines oberflächenproportionalen Prozesses mit Hilfe der von Tabazadeh u.a. (2002b) gegebenen Parametrisierung der Nukleationsrate, die auf den experimentellen Daten von DeMott und Rogers (1990) basiert, durchgeführt (rote Linie). Die blaue Linie zeigt dieselbe Rechnung, jedoch wurden die Nukleationsraten um den Betrag $\log 0,5$ nach unten korrigiert, um die bereits erwähnte Verwechslung (Anmerkung 3) von Radius und Durchmesser in der Arbeit von Tabazadeh u.a. (2002b) auszugleichen. Unter der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines kritischen Keims zur Initiie-

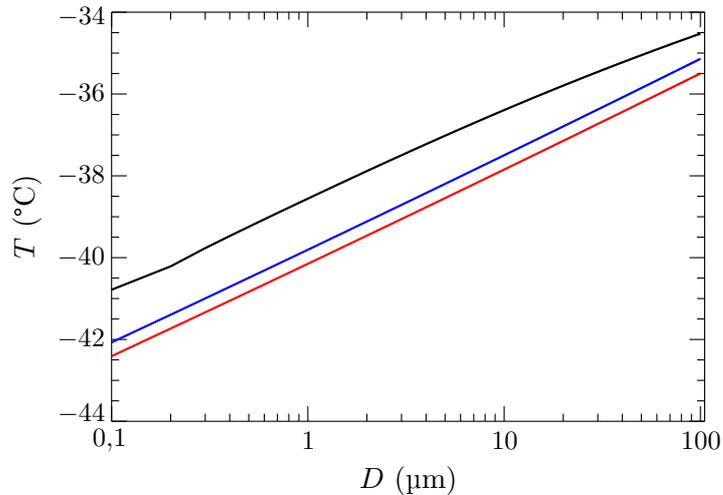


Abbildung 2.10: Notwendige Temperatur T , um Wassertröpfchen vom Durchmesser D mit einer Wahrscheinlichkeit von 1% binnen 1 s gefrieren zu lassen. *Schwarze Linie:* Annahme eines volumenproportionalen Gefrierprozesses (Δa_w -Parametrisierung). *Blaue Linie:* oberflächenproportionale Nukleationsrate von Tabazadeh u.a. (2002b); *rote Linie:* korrigierte Nukleationsrate von Tabazadeh u.a. (2002b)

zung des homogenen Gefrierens proportional zur Oberfläche unterkühlter Tröpfchen verläuft, wäre die Gefriertemperatur von Wassertröpfchen um typischerweise ca. 1 K geringer als unter der Annahme eines volumenproportionalen Gefrierens. Die Differenz nimmt mit abnehmender Tröpfchengröße zu.

2.5 Parametrisierung der Anzahl homogen gefrierender Lösungspartikel

Kärcher und Lohmann (2002b) entwickelten eine Parametrisierung mit dem Ziel, einen Zusammenhang zwischen der Anzahldichte und dem mittleren Durchmesser der Eispartikel einerseits und den Parametern Temperatur und Vertikalgeschwindigkeit sowie den Eigenschaften des Aerosols andererseits herzuleiten. Damit kann in globalen Klimamodellen die Simulation der Bildung von Zirruswolken durch homogenes Gefrieren mit geringem rechentechnischem Aufwand realisiert werden. Die zeitliche Entwicklung der Wasserdampfübersättigung in einem aufsteigenden Luftpaket in der Atmosphäre wird durch adiabatische Abkühlung sowie im Fall vorhandener Eispartikel durch den Abbau von Übersättigung durch die wachsen-

den Eispartikel bestimmt. Bis zum Erreichen eines kritischen Sättigungsverhältnis $S_{eis,krit}$, das zum homogenen Gefrieren von Aerosolpartikeln notwendig ist und in der Größenordnung 1,4 bis 1,7 liegt, steigt S_{eis} entsprechend der Vertikalgeschwindigkeit an. Wenn sich eine ausreichend große Anzahl von Eispartikeln gebildet hat, bewirkt deren Wachstum eine zunehmende Abnahme der Übersättigung, welche der weiteren Erhöhung durch adiabatische Abkühlung entgegenwirkt. Das Sättigungsverhältnis erreicht einen Maximalwert und beginnt wieder zu fallen, bevor es einen Gleichgewichtswert erreicht.

Kärcher und Lohmann (2002b) geben zwei Zeitskalen an, die für die Parametrisierung der Eigenschaften junger Zirren in großskaligen Klimamodellen hilfreich sind. Die charakteristische Zeitskala τ eines Gefrierereignisses ergibt sich aus

$$\tau^{-1} = c \left(\left| \frac{\partial \ln J}{\partial T} \right| \right)_{S_{eis}=S_{eis,krit}} \frac{dT}{dt}. \quad (2.23)$$

Dabei bedeutet dT/dt die Kühlrate, welche proportional zur Vertikalgeschwindigkeit ist, J die homogene Nukleationsrate und c eine empirisch zu bestimmende Proportionalitätskonstante. Die typische Zeitskala τ_g für das anfängliche Diffusionswachstum der frisch gefrorenen Aerosolpartikel ist gegeben durch

$$\tau_g = \frac{r_0}{\frac{dr_0}{dt}} = \left(\frac{d \ln r_0}{dt} \right)^{-1}. \quad (2.24)$$

Dabei bedeutet r_0 den Radius des Aerosolpartikels zum Zeitpunkt des Gefrierens. Eine analytische Lösung für die Gleichung, welche die zeitliche Entwicklung der Eisübersättigung beschreibt, ein Ausdruck für das Wachstum gefrorener Aerosolpartikel sowie die Annahme eines monodispersen Aerosols führen zu einer Gleichung für die Eisanzahldichte. Dabei lassen sich zwei unterschiedliche Regime definieren, die im Folgenden diskutiert werden. In welchem Regime ein Gefrierereignis stattfindet, hängt von der Kombination aus Temperatur, Vertikalgeschwindigkeit und Größe der Aerosolpartikel ab.

Unter der Annahme, dass die Zeitskala τ des Gefrierereignisses sehr viel größer ist als die typische Zeitskala τ_g für das Wachstum eines gefrorenen Partikels („fast growth regime“, $\tau \gg \tau_g$), ergibt sich, dass die Anzahl der Eispartikel im Wesentlichen durch die Vertikalgeschwindigkeit und die Temperatur bestimmt wird. Die Größe

der gefrierenden Aerosolpartikel und die Anzahl der zum Gefrieren zur Verfügung stehenden Partikel sind kaum relevant. Dieses Regime wird für nicht zu tiefe Temperaturen und geringe bis mittlere Vertikalgeschwindigkeiten, wie sie für synoptische Systeme typisch sind, realisiert. Je größer die Vertikalgeschwindigkeit w ist, desto höher kann die Übersättigung steigen und desto mehr flüssige Partikel können gefrieren.

Im „slow growth regime“, das durch ein schnelles Gefrierereignis und ein vergleichsweise langsames Wachsen der Eispartikel gekennzeichnet ist ($\tau \ll \tau_g$), haben Größe und Anzahl der flüssigen Partikel einen ausgeprägten Einfluss auf die Anzahl der gebildeten Eispartikel. Die Größe der gefrorenen Partikel, die relativ langsam wachsen, bestimmt die Rate, mit der die Übersättigung abgebaut wird, die durch die Vertikalbewegung des Luftpakets entsteht. Je größer die gefrierenden Partikel sind, umso schneller wird durch ihr Wachstum die Übersättigung abgebaut und entsprechend weniger flüssige Partikel können gefrieren. Kärcher und Lohmann (2002a) konnten eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Anzahl der gefrorenen Partikel N_{eis} und dem Radius der Aerosolpartikel r_0 finden. Je höher die Temperatur, desto schneller wachsen die Eispartikel (bei gleichem Wasserdampfsättigungsverhältnis) und bauen die Übersättigung ab. Damit können umso mehr Partikel gefrieren, je tiefer die Temperatur ist. Die Abhängigkeit der Anzahl gebildeter Eispartikel von der Temperatur ist im „slow growth regime“ weniger ausgeprägt als im „fast growth regime“.

Die Versuchsanlage AIDA ermöglicht die Simulation wolkendynamischer Prozesse. Damit sind im Labor ähnliche Bedingungen bei der Bildung von Eiswolken realisierbar, welche in die oben beschriebene Parametrisierung eingehen. Der Zusammenhang zwischen der Anzahldichte von homogen gefrierenden Partikeln einerseits und der Temperatur, der Kühlrate und den Eigenschaften des Aerosols andererseits kann direkt beobachtet werden. Die in dieser Arbeit diskutierten Experimente finden zu meist im „fast growth regime“ statt.

3 Eisnukleationsexperimente mit der AIDA–Versuchsanlage

In diesem Kapitel wird die Versuchsanlage AIDA (Abschnitt 3.1) und das Vorgehen bei Experimenten zur Eisnukleation (Abschnitte 3.2 und 3.3) beschrieben. Mit der AIDA wird durch die kontrollierte Evakuierung eines gekühlten Aerosolbehälters die Situation hergestellt, die der Bildung von Wolken in aufsteigender Luft entspricht. Zum Nachweis von Aerosol, Tröpfchen und Eis werden optische Partikelzähler benutzt, deren Funktionsweise in Abschnitt 3.4 erläutert wird. Es wurde insbesondere der neuartige optische Partikelzähler WELAS¹ benutzt, für den Kalibrierkurven berechnet und seine Zähleffizienz am unteren Messbereich gemessen wurden. In Abschnitt 3.5 werden drei verschiedene Methoden vorgestellt, mit denen aus Messungen mit WELAS der zeitliche Verlauf der Eisanzahldichte bestimmt werden kann.

3.1 Aufbau und Instrumentierung

Die Versuchsanlage AIDA im Forschungszentrum Karlsruhe besteht im Wesentlichen aus einem zylinderförmigen Aluminiumbehälter mit einem Volumen von 84 m³ (Höhe ca. 7 m, Durchmesser ca. 4 m). Die Wandstärke des Behälters, der sich in einem kühlbaren Isoliergehäuse befindet, beträgt 20 mm. Die Luft im Bereich zwischen der Kammer und dem Isoliergehäuse lässt sich durch ein konventionelles Kühlaggregat bis auf eine Temperatur von -35 °C abkühlen. Durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff in Wärmetauschern wird eine weitere Kühlung auf -90 °C erreicht. Die Kammer lässt sich von Atmosphärendruck mittels zweier mechanischer Pumpen auf bis zu 1 Pa evakuieren. Damit können im Labor die Temperatur- und Druckverhältnisse der Troposphäre wie auch der Stratosphäre simuliert werden.

Abbildung 3.1 zeigt in schematischer Darstellung den Aufbau der Versuchsanlage

¹Weißlicht–Aerosolspektrometer (PALAS GmbH, 2002)

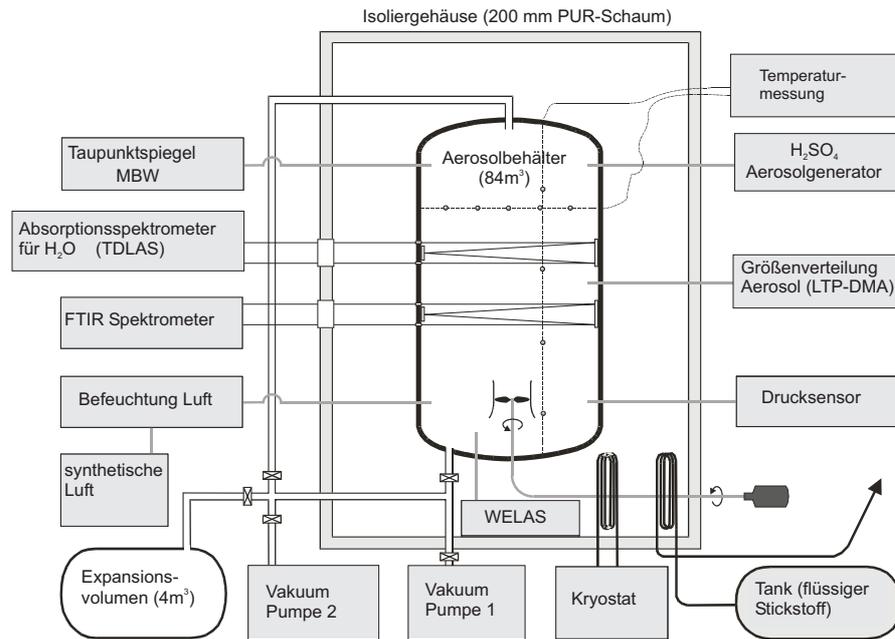


Abbildung 3.1: Schematische Skizze des Aufbaus der Versuchsanlage AIDA.

AIDA. Ein Mischventilator im unteren Bereich des Behälters sorgt für eine weitgehend homogene Durchmischung der Gase und der Partikel. Im Behälter und an dessen Wand sind mehrere kalibrierte Temperatursensoren angebracht. Die Trägheit der Temperatursensoren (3 s bei Atmosphärendruck) und die unvollständige Durchmischung des Behältervolumens müssen bei der Auswertung von Experimenten bedacht werden. Die gemessenen Temperaturwerte der verschiedenen Sensoren im Behälter weichen bei der höchsten Pumprate um maximal 0,3 K voneinander ab. Das arithmetische Mittel der vier untersten im Behälter vertikal angebrachten Temperatursensoren ergibt die mittlere Temperatur, die bei der Auswertung von AIDA-Experimenten verwendet wird.

Die Wasserdampfkonzentration in der Gasphase wird durch Absorptionsspektroskopie (TDLAS²) mit einer Zeitauflösung von 1 s gemessen. Dabei ist keine Probenahme notwendig. Mittels eines durchstimmbaren Diodenlasers können charakteristische Absorptionslinien von Wasserdampf, die durch Vibrations-Rotations-Übergänge des Wassermoleküls entstehen, im Wellenlängenbereich von 1368 bis 1371 nm vermessen werden (Ebert u.a., 2005). Die Empfindlichkeit der Messung

²Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

wird durch eine White-Zelle verbessert, die den Absorptionsweg auf 82 m in der Kammer erhöht. Das Verfahren ist im Prinzip kalibrierfrei, wenn die Linienstärken und -formen der Absorption in hinreichender Genauigkeit mit ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit bekannt sind. Die Wasserdampfkonzentrationen, die für diese Arbeit ausgewertet wurden, sind an die Messungen des Gesamtwassergehalts durch das kommerzielle Frostpunkthygrometer MBW 373(LX) angepasst, das die Summe der Konzentrationen in kondensierter und gasförmiger Phase misst. Dem Kammervolumen wird über eine beheizte Messlanze ein Probevolumen entnommen. Dabei verdampfen die darin vorhandenen Tröpfchen und Eispartikel. Im MBW-Hygrometer (Taupunktspiegel) werden die Reflexionen eines beleuchteten polierten Spiegels gemessen, der kontinuierlich abgekühlt wird. Sobald Wasser auf dem Spiegel in flüssiger oder fester Form kondensiert, nimmt die Intensität des reflektierten Lichts ab. Durch eine Heizung wird die Temperatur etwas erhöht, bis das Kondensat wieder verdampft. Das reflektierte Licht steuert einen elektronischen Regelkreis, der die Heizleistung periodisch so regelt, dass die Spiegeltemperatur in einem sehr schmalen Temperaturintervall um den Tau- bzw. Frostpunkt oszilliert. Dieser kann auf diese Weise sehr genau eingegrenzt werden. Bei Expansionsexperimenten ist das MBW aufgrund seiner Trägheit zur Messung der Wasserdampfkonzentration nur wenig geeignet. Stattdessen dient es der präzisen Messung bei statischen Bedingungen.

Die Wassermenge in der kondensierten Phase wird zusätzlich aus fouriertransformierten Infrarot-Extinktions-Spektren (FTIR) analysiert, die im Wellenzahlbereich von 800 bis 6000 cm^{-1} gemessen werden. Mit Hilfe der Mie-Theorie können aus IR-Spektren von Tröpfchenwolken die Parameter Mediandurchmesser und Verteilungsbreite der Anzahl-Größenverteilung sowie die Gesamtanzahldichte der Tröpfchen abgeleitet werden. Zur Bestimmung der entsprechenden Parameter von Eispartikeln sind T-Matrix-Rechnungen notwendig (Wagner u.a., 2006), die an die gemessenen Spektren angepasst werden. Das Ergebnis hängt dabei auch von der Größe und der Form der nicht sphärischen Eispartikel ab. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse aus FTIR-Messungen wurden von Robert Wagner gewonnen und zur Verfügung gestellt.

Zur Messung von Partikelgrößenverteilung und -anzahldichte werden ein elektrostatischer Aerosolklassifizierer und ein Kondensationspartikelzähler (CNC 3010, TSI) verwendet, die leicht modifiziert wurden, um Messungen bei reduzierten Drücken und niedrigen Temperaturen zuzulassen (Seifert u.a., 2004). Dieses Sys-

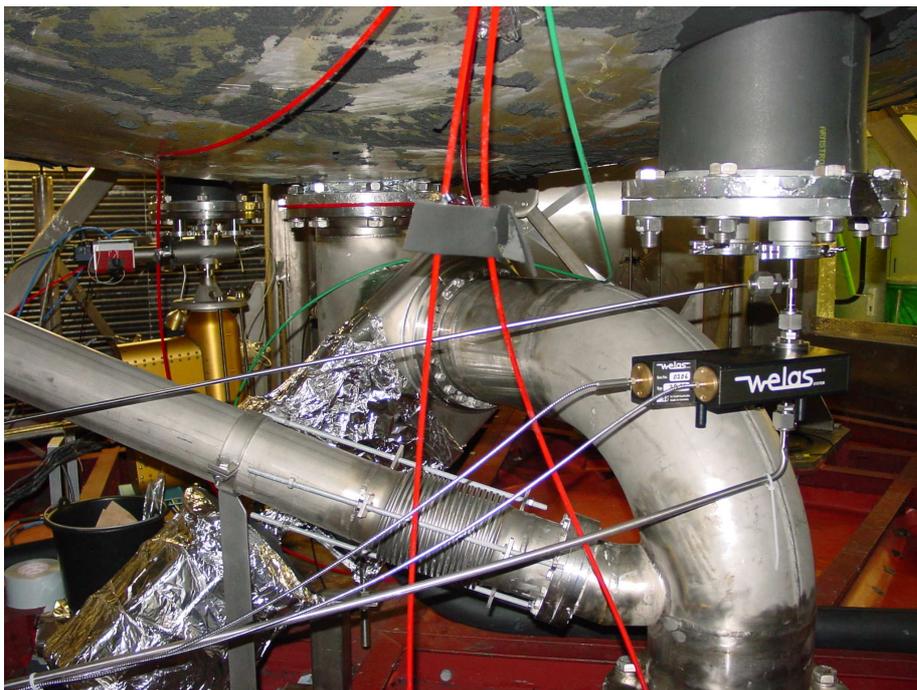


Abbildung 3.2: Installation des WELAS-Sensors unterhalb des Aerosolbehälters der AIDA. Zu erkennen sind die Lichtwellenleiter, die für die Beleuchtung des Messvolumens sorgen bzw. das gestreute Licht zum Steuergerät außerhalb des Kühlhauses der AIDA leiten. Das Edelstahlrohr, das zwischen Sensor und Behälter in das senkrecht verlaufende Probenahmerohr mündet, dient der Zuleitung von Kalibrier aerosol für WELAS.

tem, das mit LTP–DMA³ bezeichnet wird, ermöglicht die Größenbestimmung von Partikeln mit Durchmessern zwischen 30 und 800 nm bei statischen Bedingungen. Der optische Partikelzähler WELAS erlaubt die quasi-kontinuierliche Messung von Größenverteilungen während der Evakuierung des AIDA–Aerosolbehälters. Sein Messbereich hängt vom Brechungsindex der detektierten Partikel ab. Wassertröpfchen können in einem Bereich von 1 bis 47 μm zuverlässig erfasst werden. Um Verluste von Partikeln durch Sedimentation zu verhindern, ist der Sensor über eine vertikale Probenahmeleitung mit dem Aerosolbehälter verbunden (siehe Abbildung 3.2). Er enthält nur mechanische Bauteile und kann daher innerhalb des Kühlgehäuses mit dem Aerosolbehälter verbunden sein. Das Weißlicht zur Beleuchtung des Messvolumens und das detektierte Streulicht der Partikel werden über optische Fasern zur Steuer- und Auswerteeinheit des Geräts geleitet, die sich außerhalb des Kühlgehäuses befindet. Das Messprinzip und die Kalibrierung des Sensors werden in Abschnitt 3.4 ausführlich beschrieben. Abbildung 3.2 zeigt die Installation des WELAS–Sensors an den Aerosolbehälter innerhalb des AIDA–Kühlgehäuses.

3.2 Vorbereitung der AIDA für Eisnukleationsexperimente

Für Eisnukleationsexperimente mit der AIDA wird die Innenwand des Aerosolbehälters zuvor mit einer dünnen Eisschicht bedeckt. Diese Eisschicht dient als Quelle für Wasserdampf im Behältervolumen. Dazu wird die Behälterwand auf eine Temperatur zwischen 0 und $-5\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird der Behälter mittels der beiden Vakuumpumpen auf 1 Pa evakuiert. Um ihn von undefiniertem Aerosol zu befreien, wird er mit synthetischer Luft, die partikelfrei und trocken ist, bis zu einem Druck von 5 hPa aufgefüllt und anschließend wieder evakuiert. Dieser Spülvorgang wird mehrfach wiederholt, sodass eine Partikeldichte $< 0,1\text{ cm}^{-3}$ erreicht wird. Danach wird eine festgelegte Menge destilliertes Wasser in den Behälter verdampft. Über Nacht wird der Aerosolbehälter, der zuvor mit synthetischer Luft befüllt wurde, auf die gewünschte Starttemperatur eines Experiments gekühlt. Sobald die von der Menge des eingeleiteten Wasserdampfs abhängige Frostpunktemperatur erreicht wird, schlägt sich Wasserdampf als dünne Eisschicht an der Wand

³Low Temperature Pressure – Differential Mobility Analysator

nieder. Der Wasserdampfpartialdruck im Behälter wird durch die Temperatur der eisbedeckten Wand bestimmt. Trotzdem ist bei statischen Bedingungen vor Beginn des eigentlichen Experiments die Gasphase bezüglich Eis leicht untersättigt. Grund dafür ist die gegenüber der Wandtemperatur leicht erhöhte Gastemperatur durch interne Wärmequellen wie Mischventilator oder beheizte Probenahmeleitungen.

3.3 Typischer Ablauf eines Experiments

Zur Untersuchung der Eisbildungseigenschaften eines Aerosols wird dieses in den Aerosolbehälter geleitet. Anschließend wird der Druck im Behälter mittels der Vakuumpumpen abgesenkt, um das Aufsteigen eines Luftpaketes in der Atmosphäre zu simulieren. Die Kammer wird typischerweise von Umgebungsdruck auf 800 hPa evakuiert. Die größte Pumprate kann erreicht werden, wenn zusätzlich zum Betrieb der beiden Vakuumpumpen die Verbindung des Behälters zum zuvor evakuierten Expansionsvolumen (siehe Abbildung 3.1) geöffnet wird. Die Pumprate entspricht – mit gewissen Einschränkungen – der Vertikalgeschwindigkeit des aufsteigenden Luftpaketes. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf von Druck, Temperatur und Kühlrate bei einem Experiment, das zur Untersuchung des Gefrierens von reinen Wassertröpfchen durchgeführt wurde. Mit Beginn der Evakuierung bei Umgebungsdruck und $T = -30\text{ °C}$ sinkt in Folge der Druckreduzierung die Gastemperatur im Behälter. Die Kühlrate erreicht ihren maximalen Wert -3 K/min zu Beginn der Evakuierung und nimmt anschließend kontinuierlich ab. Dies ist die Folge des zunehmenden Wärmeflusses von der Wand, deren Temperatur aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität nahezu konstant bleibt. Der Wärmefluss von der Wand, der proportional zur Differenz zwischen Wand- und Gastemperatur ist, begrenzt die mögliche Temperaturabsenkung gegenüber der Ausgangstemperatur auf ca. 9 K bei maximaler Pumpleistung. Wenn die Pumpen abgestellt werden, beginnt die Temperatur wieder auf den Wert der Wandtemperatur zu steigen. Die Kühlrate weicht im Verlauf eines Experiments zunehmend von derjenigen ab, die bei einer adiabatischen Expansion zu erwarten ist. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt bei einer adiabatischen Zustandsänderung (zu- bzw. abgeführte Wärmemenge $\delta Q = 0$)

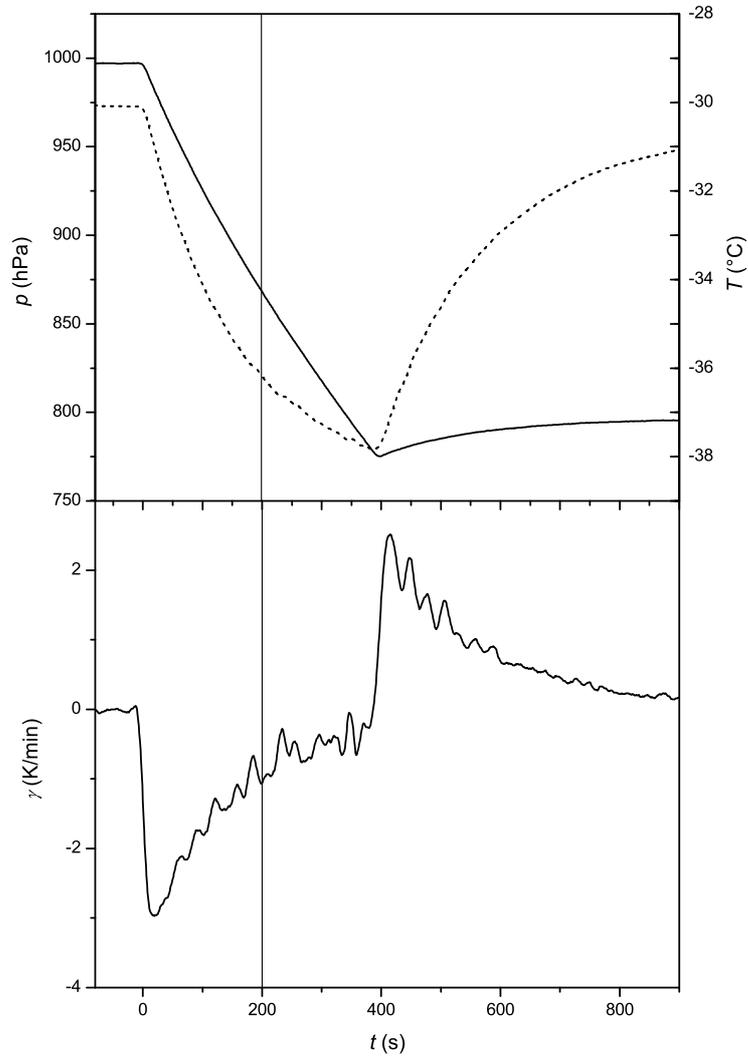


Abbildung 3.3: *Oben:* Druck p (durchgezogene Linie) und Temperatur T (gestrichelte Linie) während einer Behälter-Evakuierung als Funktion der Zeit t . *Unten:* Kühlrate γ als Funktion der Zeit. Die vertikale Linie markiert den Beginn der Eisbildung in diesem Experiment. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s wird die Evakuierung der Kammer begonnen (Experiment IN05–18).

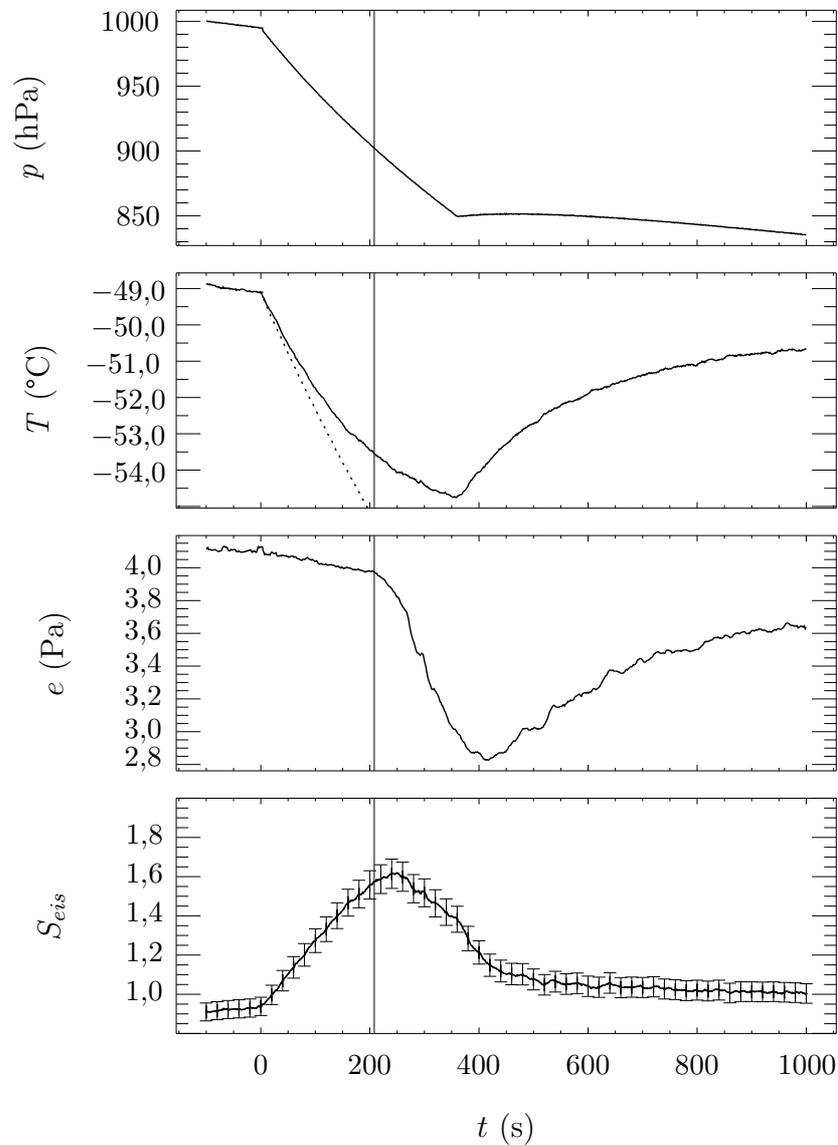


Abbildung 3.4: Verlauf des Drucks p , der gemessenen Temperatur T , der unter Annahme adiabatischer Bedingungen berechneten Temperatur (*gepunktete Linie*), des Wasserdampfpartialdrucks e und des Eissättigungsverhältnisses S_{eis} als Funktion der Zeit t (Experiment IN06–21). Die *senkrechte Linie* markiert den Beginn der Eisbildung im Experiment.

für den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{R_l T}{c_p p} \quad (3.1)$$

Dabei bedeuten $R_l = 287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die Gaskonstante und $c_p = 1005 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die massenspezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck trockener Luft. Abbildung 3.4 zeigt die zeitliche Entwicklung von Druck, Temperatur, Wasserdampfpartialdruck und Eissättigungsverhältnis bei einem Experiment, das zur Untersuchung der Gefriereigenschaften von flüssigen Schwefelsäurepartikeln bei einer Temperatur von -49°C gestartet wurde. Die leichte Druckabnahme vor Beginn der Evakuierung bei $t = 0 \text{ s}$ ist auf diverse Instrumente zurückzuführen, die eine Probe entnehmen. Als gepunktete Linie ist der berechnete Verlauf der Temperatur eingezeichnet, der sich nach Gleichung (3.1) für eine hypothetische Evakuierung unter adiabatischen Bedingungen ergeben würde. Schon kurze Zeit nach Beginn der Expansion wird der erwärmende Einfluss der Behälterwand durch die zunehmende Abweichung zwischen gemessener und berechneter Temperatur deutlich. Mit Beginn des Pumpvorgangs nimmt entsprechend der Druckreduzierung der Wasserdampfpartialdruck e in der Kammer ab. Da der Sättigungsdampfdruck bezüglich Eis e_{sat}^{eis} , der mit Hilfe der Parametrisierung von Murphy und Koop (2005) als Funktion der Temperatur berechnet wurde, wesentlich schneller sinkt, steigt das Sättigungsverhältnis $S_{eis} = e/e_{sat}^{eis}$. Mit Beginn der Eisbildung – in Abbildung 3.4 durch eine senkrechte Linie bei $t = 208 \text{ s}$ symbolisiert – beginnt der Partialdruck e wesentlich schneller zu sinken als durch die Druckreduktion zu erwarten ist. Ab diesem Zeitpunkt bewirken die wachsenden Eispartikel eine zusätzliche Abnahme des Wasserdampfpartialdrucks in der Gasphase. Die Nachlieferung von Wasserdampf durch die eisbedeckte Kammerwand trägt kontinuierlich zu einer Erhöhung von e bzw. S_{eis} bei. Der Wasserdampfpartialdruck an der Kammerwand wird durch die gegenüber dem Volumen erhöhte Temperatur der Wand kontrolliert und ist damit größer als der Wasserdampfpartialdruck im Behältervolumen. Der Wasserdampfnachfluss ist jedoch zu langsam, um die Reduzierung des Wasserdampfpartialdrucks durch die wachsenden Eispartikel vollständig auszugleichen. Da die TDLAS-Messung an die MBW-Messung bei statischen Bedingungen vor dem Experiment angepasst wurde, kennzeichnen die eingetragenen Fehlerbalken von S_{eis} die absolute Unsicherheit der Messung des Taupunktspiegels MBW ($\Delta T = 0,1 \text{ K}$) und die angenommene Unsicherheit der mittleren Gastempe-

ratur ($\Delta T_g = 0,3\text{ K}$) nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Sind Aerosolpartikel in der Kammer vorhanden, die bei Erreichen der Wassersättigung zu Tröpfchen aktiviert werden, folgt das Sättigungsverhältnis dem Wert bezüglich flüssigen Wassers. Quellende Aerosolpartikel haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Sättigungsverhältnis.

3.4 Optische Partikelzähler

Optische Partikelzähler nutzen die Streuung von Licht durch Partikel, um deren Größe und Anzahl zu messen. In diesem Abschnitt soll der neue optische Partikelzähler WELAS charakterisiert und mit seinem Vorgänger PCS-2000 verglichen werden. Beide Geräte verwenden zum quantitativen Nachweis von gestreutem Licht Fotomultiplier. Dabei werden die durch schwache Lichtsignale aus einer Fotokathode ausgelösten Fotoelektronen verstärkt und die Ladungspulse auf einer Anode gesammelt. Aus dem entstehenden elektrischen Strom bzw. dem Spannungsabfall kann ein Zusammenhang zur gestreuten Lichtintensität der Partikel und damit zu deren Größe bzw. Brechungsindex hergeleitet werden. WELAS wurde an der AIDA erstmals im Sommer 2003 betrieben und ersetzt seither seinen Vorgänger PCS-2000. Es nimmt in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Position beim Nachweis von Eis, Tröpfchen und Aerosol ein. Die Messung der Zähleffizienz von WELAS, die Berechnung von Kalibrierkurven, die einen Zusammenhang zwischen gestreutem Licht und Partikelgröße liefern, sowie die Vorteile von WELAS gegenüber PCS-2000 sind Inhalte dieses Abschnitts.

Das PCS-2000 besitzt zwei Fotomultiplier (siehe Abbildung 3.5), die jeweils in einem Winkel von 90° zur Lichtquelle angeordnet sind und deren Blenden mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln ausgestattet sind. Zusammen mit einer Blende im Strahlengang einer Weißlichtlampe wird in der Mitte der runden Küvette, durch die das Aerosol geführt wird, ein optisch abgegrenztes Messvolumen erzeugt. Senkrecht zur Bildebene wird das Aerosol durch das Messvolumen hindurchgeführt. Die beiden Fotomultiplier messen die Intensität des gestreuten Lichts, das von zwei Linsen aus dem jeweiligen Raumwinkelbereich gesammelt und auf sie projiziert wird. Mittels Kalibrierkurven werden die gemessenen Signalamplituden einem Partikeldurchmesser zugeordnet. Durch die Verwendung von zwei verschachtelten Messvolumina ist

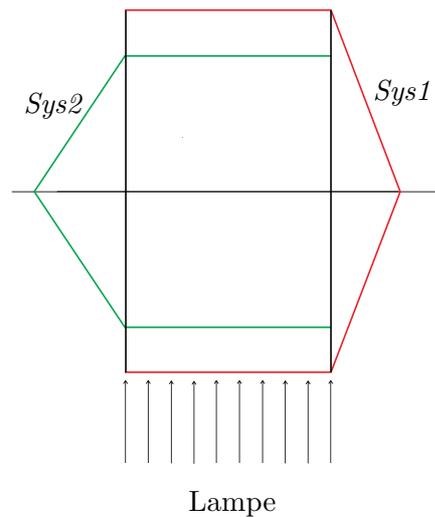


Abbildung 3.5: Aufbau der Messoptik PCS-2000. Das Aerosol strömt senkrecht zur Bildebene. Zwei ineinander verschachtelte Messvolumina (*Sys1* und *Sys2*), die von der Detektions- und Beleuchtungsoptik definiert werden, dienen der Erkennung von Partikeln, die sich nicht vollständig im inneren Messvolumen *Sys2* bewegen.

es möglich, Partikel zu identifizieren, die sich nicht vollständig im Innern des mit *Sys2* bezeichneten Messvolumens befinden. Unterscheiden sich die Spannungsimpulshöhen der beiden Fotomultiplier um mehr als einen bestimmten Faktor, wird das Partikel nicht zur Auswertung der Größenverteilung des Aerosols herangezogen. Wenn dieser sogenannte Randzonenfehler nicht erkannt wird, führt er zu einer Erhöhung der Anzahl kleiner Partikel in der Größenverteilung. Wie aus Abbildung 3.5 leicht zu erkennen ist, kann die Randzonenkorrektur nur an zwei der vier Seiten des Messvolumens erfolgen, an denen sich die Messvolumina überlappen.

Beim neuartigen optischen Partikelzähler WELAS ist eine vollständige Randzonenkorrektur möglich. Im Gegensatz zu PCS-2000 benötigt es nur noch einen Fotomultiplier. Der Sensor ist von der Auswerte- und Steuereinheit, die Lampe, Elektronik und Fotomultiplier umfasst, räumlich getrennt. Die Steuereinheit befindet sich außerhalb des gekühlten Bereichs der AIDA. Damit entfällt die Heizung, die bei der Verwendung des PCS-2000 durch eine partielle Verdampfung von Eispartikeln zu einer Verfälschung der Messung führen kann. Die Übertragung des Messsignals und des Lampenlichts erfolgt über zwei Lichtwellenleiterkabel. Durch die Verwendung von T-förmigen Blenden, die sich im Strahlengang der Weißlichtlampe und des Fotomultipliers befinden, wird ein Messvolumen aufgespannt, das aus einem

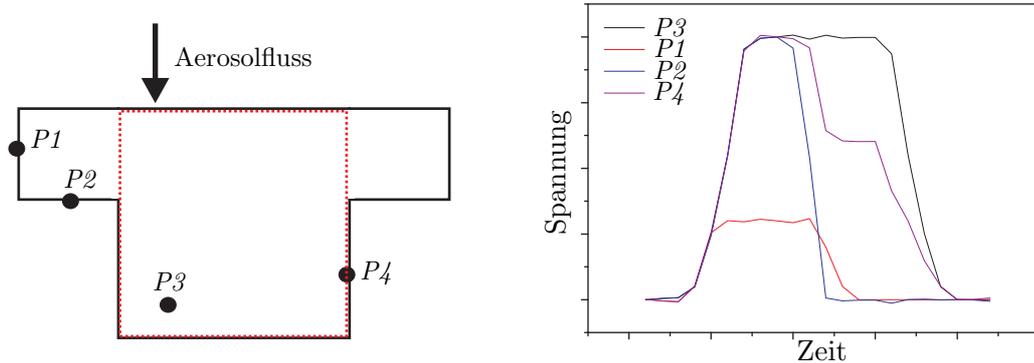


Abbildung 3.6: Erkennung des Randzonenfehlers bei WELAS. *Links:* Schnitt durch das dreidimensionale Messvolumen, das von zwei T-förmigen Blenden erzeugt wird. Nur Partikel $P3$, das sich vollständig im Innern des rot gepunktet dargestellten Messvolumens ($280\ \mu\text{m} \times 280\ \mu\text{m} \times 280\ \mu\text{m}$) befindet, kommt zur Auswertung. *Rechts:* Signal am Detektor in beliebigen Einheiten, das von den Partikeln $P1$, $P2$, $P3$ und $P4$ erzeugt wird. Aus der Dauer und der Höhe des Signals kann auf Partikel geschlossen werden, die sich nicht vollständig im Innern des Messvolumens befinden.

dreidimensionalen „T“ besteht. In Abbildung 3.6 (*links*) ist ein Schnitt durch das Messvolumen dargestellt. Die Lichtquelle und der Fotomultiplier sind rechtwinklig zueinander angeordnet und bilden jeweils einen Winkel von 90° zum Aerosolfluss. Das Aerosol strömt parallel zur Bildebene von oben nach unten durch das Messvolumen. Zur Randzonenkorrektur wird die Kombination von Aufenthaltszeit im Messvolumen und Spannungsimpulshöhe am Fotomultiplier verwendet. Das in Abbildung 3.6 dargestellte Partikel $P3$, das sich vollständig im Innern des Messvolumens befindet, erzeugt einen Spannungsimpuls, der zeitlich konstant über eine bestimmte Zeitspanne ist, die durch die Strömungsgeschwindigkeit in der Messküvette bestimmt wird. Partikel $P2$ erreicht zwar die Spannungsimpulshöhe, wie sie aufgrund seines Durchmesser zu erwarten ist, jedoch fällt die Intensität zu früh wieder ab. Dieses Partikel kommt nicht zur Auswertung, ebenso wie die Partikel $P1$ und $P4$, die sich nicht vollständig im Innern des Messvolumens befinden. Die Messung der Aufenthaltszeit der Partikel im Messvolumen ermöglicht auch eine Koinzidenzerkennung. Koinzidenz tritt ein, wenn sich mehr als ein Partikel gleichzeitig im Messvolumen aufhält. Ohne Korrektur würde gleichzeitig die Anzahldichte unterschätzt und die Größe der Partikel überschätzt. Wenn die gemessene Flugzeit einen bestimmten Wert überschreitet, wird die Messung verworfen, da man davon ausgehen kann,

dass das Signal von mindestens zwei aufeinander folgend in das Messvolumen eingetretenen Partikeln stammt. Nach Angaben des Herstellers beträgt die relative Unsicherheit bei der Messung der Anzahldichte durch WELAS 10 % (PALAS GmbH, 2002).

Die Gesamtanzahldichte N_{WELAS} der Partikel wird von WELAS mit Hilfe der gemessenen mittleren Fluggeschwindigkeit \bar{v} der Partikel und der Länge des Messintervalls Δt ermittelt:

$$N_{\text{WELAS}} = \frac{n_a}{\Delta t \bar{v} A_{mv}} \quad (3.2)$$

Hierbei bedeutet A_{mv} den Querschnitt des Messvolumens ($280 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m}$) und n_a die absolute Anzahl der im Messintervall detektierten Partikel. Da es bei PCS-2000 keine Messung der Aufenthaltszeit im Messvolumen gibt, muss die Berechnung der Anzahldichte mit Hilfe folgender Gleichung erfolgen:

$$N_{\text{PCS}} = \frac{n_a A_{kuev}}{\Delta t F_g A_{mv} k} \quad (3.3)$$

Hierbei bedeutet F_g den Gasfluss durch die Querschnittsfläche A_{kuev} , die der Querschnittsfläche des Probenahmerohrs entspricht. Bei einer laminaren Strömung nimmt der Faktor k den Wert 2 an. Er ergibt sich aus dem Gesetz von Hagen–Poiseuille für laminare Strömungen in der Mitte eines Rohres. Die Strömung im Rohr ist laminar, da sich die Reynoldszahl für das Küvettenrohr des PCS-2000 zu $Re_{\text{PCS}} = 525$ ergibt und damit geringer als die kritische Reynoldszahl $Re_{\text{krit}} \approx 1200$ für Rohre ist.

3.4.1 Kalibrierung WELAS

Um einen Zusammenhang zwischen Streulichtintensität eines Partikels und dessen Durchmesser herstellen zu können, kann das Gerät mit Hilfe von Partikeln mit bekanntem Brechungsindex und bekannter Größe, z.B. Latexkugeln, kalibriert werden. Mit monodispersen Aerosolpartikeln verschiedener Durchmesser kann so eine Kalibrierkurve erstellt werden. Bei einer Messung mit asphärischen Aerosolpartikeln wird jedem Partikel der äquivalente Streulichtdurchmesser einer Kugel zugeordnet. Eine wesentlich bequemere Methode ist die Berechnung der Kalibrierkurven.

Die Lichtstreuung an Partikeln, deren Ausdehnung in der Größenordnung der Wel-

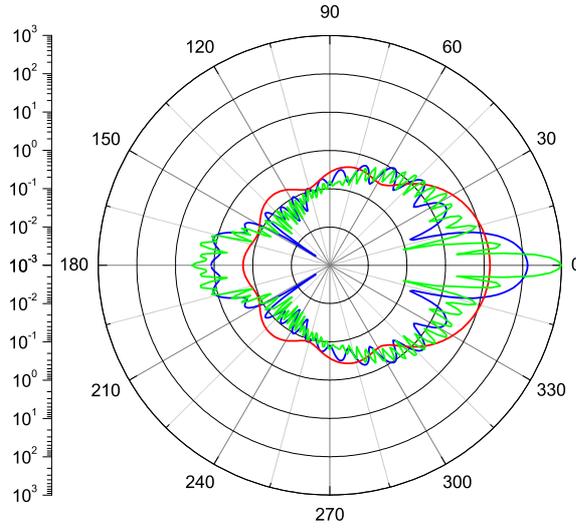


Abbildung 3.7: Berechnetes Polardiagramm der dimensionslosen Phasenfunktion für drei Latexkugeln (Brechungsindex $n = 1,59$) verschiedener Durchmesser. *Rot:* $D = 0,25 \mu\text{m}$; *blau:* $D = 1 \mu\text{m}$; *grün:* $D = 3 \mu\text{m}$. Die Kugeln werden aus Richtung 180° mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 0,44 \mu\text{m}$ bestrahlt.

Wellenlänge des einfallenden Lichts liegt, kann mit Hilfe der von Gustav Mie⁴ entwickelten Theorie berechnet werden. Sie ermöglicht die Berechnung von Lichtstreuung an kugelförmigen, optisch homogenen, nicht leitenden Partikeln von beliebigem Brechungsindex. Die Mie-Streuung ist winkelabhängig. Außerdem ist sie abhängig vom Verhältnis des Durchmessers D des sphärischen Streukörpers zur eingestrahlten Wellenlänge λ und wird daher als Funktion des Größenparameters $\alpha = \pi D/\lambda$ beschrieben. Mit wachsendem Größenparameter nimmt der Anteil der vorwärts gestreuten Strahlung zu, während der rückwärts gestreute Anteil abnimmt. In Abbildung 3.7 ist für drei verschiedene runde und nicht absorbierende Latexkugeln (Brechungsindex $n = 1,59$) die nach der Mie-Theorie berechnete Winkelverteilung des gestreuten Lichts dargestellt, die sich für unpolarisiertes Licht (Wellenlänge $\lambda = 0,44 \mu\text{m}$) und für eine Beleuchtung der Partikel aus Richtung 180° ergibt. Die Winkelverteilung ist rotationssymmetrisch um die 0° – 180° -Achse. Die in Abbildung 3.7 dargestellte Phasenfunktion ist definiert als

$$P(\theta) = \frac{4\pi}{C_{streu}} \frac{dC_{streu}}{d\Omega} \quad (3.4)$$

⁴Deutscher Physiker (1869–1957)

Dabei bedeutet $dC_{streu}/d\Omega$ den differentiellen Streuquerschnitt, der die Winkelverteilung pro Einheitsraumwinkel des gestreuten Lichts beschreibt. Der differentielle Streuquerschnitt hängt von der Polarisierung der einfallenden Lichtstrahlung sowie der Einfalls- und Streurichtung ab.

Stellt man sich das streuende Partikel aufgeteilt in viele kleine Volumenelemente vor, so induziert das angelegte äußere elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung ein Dipolmoment in jedem dieser Volumenelemente. Die Interferenz der kohärenten Dipolstreuungen der Volumenelemente ergibt die gemessene Streulichtleistung und bewirkt einen nicht monotonen Anstieg der Streulichtleistung mit der Partikelgröße unter einem Beobachtungswinkel von 90° . Damit erhält man bei Beleuchtung des Messvolumens mit einer monochromatischen Lichtquelle eine nicht monoton steigende Kalibrierkurve, die eine eindeutige Zuordnung einer gemessenen Streulichtleistung zu einem Partikeldurchmesser verhindert. Je größer das Partikel im Vergleich zur Wellenlänge ist, desto größere Variationen der Streulichtleistung ergeben sich in einem Winkelbereich. Eine Glättung des Verlaufs der Kalibrierkurve ist möglich durch Verwendung einer Weißlichtquelle und Integration des Streulichts über einen größeren Winkelbereich. WELAS detektiert das von den Partikeln im Messvolumen gestreute Licht in einem Winkelbereich $90^\circ \pm 11^\circ$.

Zur Berechnung von Kalibrierkurven wurde ein IDL-Programm entwickelt (IDL Version 6.2), das auf dem Programm „mie_single.pro“ basiert. Es ist im Internet unter <http://www-atm.physics.ox.ac.uk/code/mie/> frei verfügbar und erlaubt die Berechnung der Phasenfunktion nach der Mie-Theorie in Abhängigkeit des Größenparameters α . Für die Berechnung von Kalibrierkurven muss das Spektrum der Weißlichtlampe, das spektrale Übertragungsverhalten der Lichtwellenleiter und der Linsen, die Reflektivität des Linsenglases, die spektrale Empfindlichkeit des Fotomultipliers und die Aperturgeometrie (Abstand und Durchmesser der Sammellinse) berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich ein effektives Lampenspektrum mit einem Maximum der Intensität bei einer Wellenlänge $\lambda = 440 \text{ nm}$. Die notwendigen Daten wurden von der Firma PALAS GmbH zur Verfügung gestellt. Während der Lebensdauer der Lampe nimmt ihre Intensität ab. Dies macht eine regelmäßige Kalibrierung von WELAS mit Partikeln bekannter Größe notwendig, bei der die angelegte Spannung am Fotomultiplier entsprechend nachgeregelt wird. Das Lampenspektrum wurde unter der Annahme, dass sein relativer Verlauf konstant bleibt, mit seinem Maximalwert normiert. Das Programm zur Berechnung der Kalibrier-

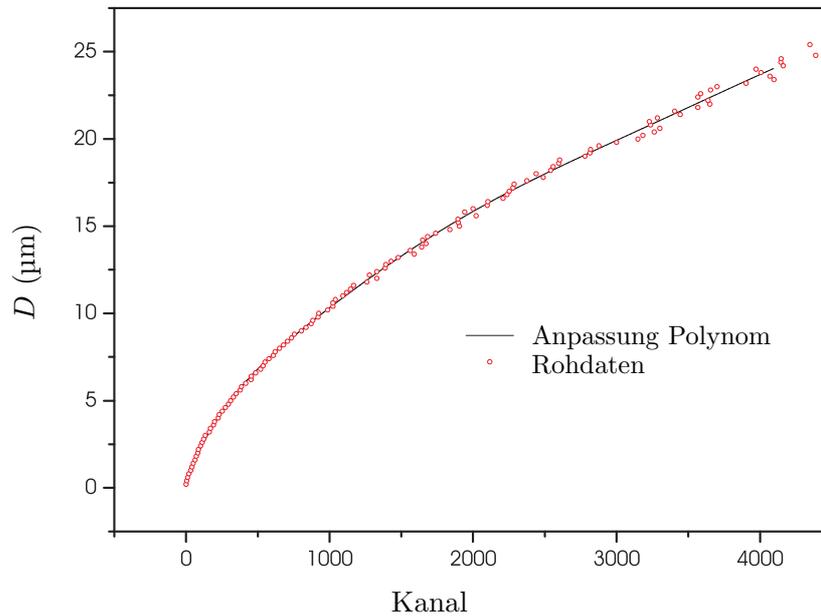


Abbildung 3.8: WELAS-Kalibrierkurve für DEHS-Tröpfchen (Brechungsindex $n = 1,45$) liefert Zusammenhang zwischen Kanalnummer und Durchmesser D eines sphärischen Partikels.

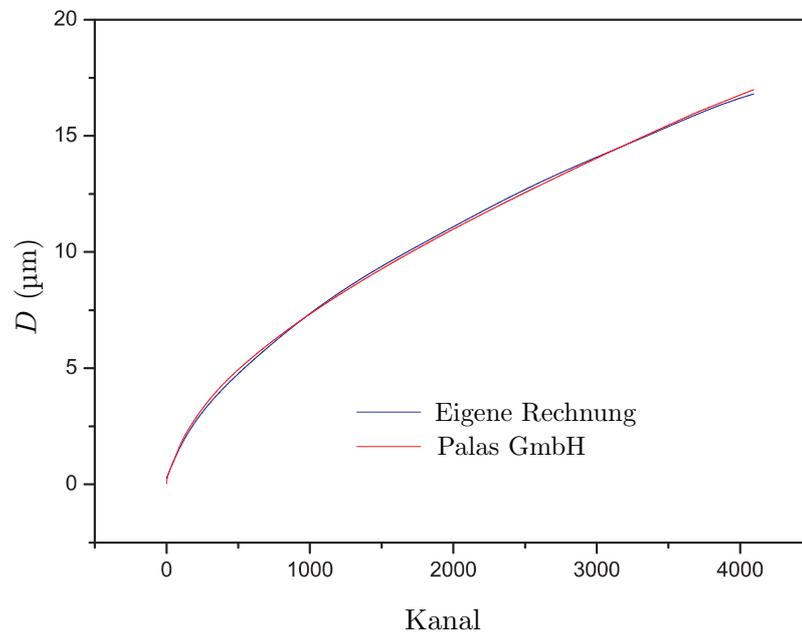


Abbildung 3.9: WELAS-Kalibrierkurve für Latexkugeln liefert Zusammenhang zwischen Messkanal und Partikeldurchmesser D (Brechungsindex $n = 1,59$).

kurven addiert im ersten Schritt die Beiträge des effektiven Lampenspektrums zur Phasenfunktion eines sphärischen Partikels im Wellenlängenbereich 350 bis 650 nm mit einer Auflösung von 1 nm. Die Streulichtleistung an der Apertur wird für Partikel mit Durchmessern zwischen 0,1 μm und 25 μm für Latex- und DEHS-Partikel sowie für Wassertröpfchen von 0,2 bis 48,0 μm errechnet. Um einen Zusammenhang zwischen den 4096 Kanälen von WELAS und den Durchmessern sphärischer Partikel zu erhalten, muss die berechnete Streulichtleistung mit einem Kalibrierfaktor multipliziert werden. Zwischen der Kanalnummer von WELAS und der Streulichtintensität an der Apertur besteht ein linearer Zusammenhang. Der Faktor wird ermittelt, indem für einen bestimmten Durchmesser D eines Latexpartikels das Verhältnis von Kanalnummer aus der von PALAS gelieferten Kalibrierkurve und der berechneten Streulichtleistung gebildet wird. Dieser Faktor kann für alle weiteren berechneten Kalibrierkurven für beliebige Brechungsindizes verwendet werden. Anschließend wird die Kalibrierkurve durch einen Polynom geglättet. In Abbildung 3.8 sind die skalierten Rohdaten der Rechnung für DEHS-Tröpfchen⁵ zusammen mit der Anpassung durch einen Polynom dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass trotz der Verwendung einer Weißlichtlampe bei größer werdendem Partikeldurchmesser die errechnete Streulichtleistung nicht mehr monoton steigt. DEHS ist ein Öl mit niedrigem Dampfdruck und daher als Testaerosol gut geeignet. Es wurde zur Bestimmung der Zähleffizienz η verwendet, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Abbildung 3.9 zeigt die Kalibrierkurve, die vom Hersteller PALAS für Latexkugeln (Brechungsindex $n = 1,59$) geliefert wurde, in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der eigenen Rechnung.

3.4.2 Zähleffizienz WELAS

Die größenabhängige Zähleffizienz η ist als das vom Partikeldurchmessers D abhängige Verhältnis von gemessener und realer Anzahldichte, N_{mess} und N_{real} , definiert:

$$\eta(D) = \frac{N_{mess}(D)}{N_{real}(D)} \quad (3.5)$$

Bei Partikeln mit kleinem Durchmesser wird die Zähleffizienz durch die Empfindlichkeit des verwendeten Fotomultipliers, dessen Rauschen und das geringe Streu-

⁵Diethylhexylsebacat

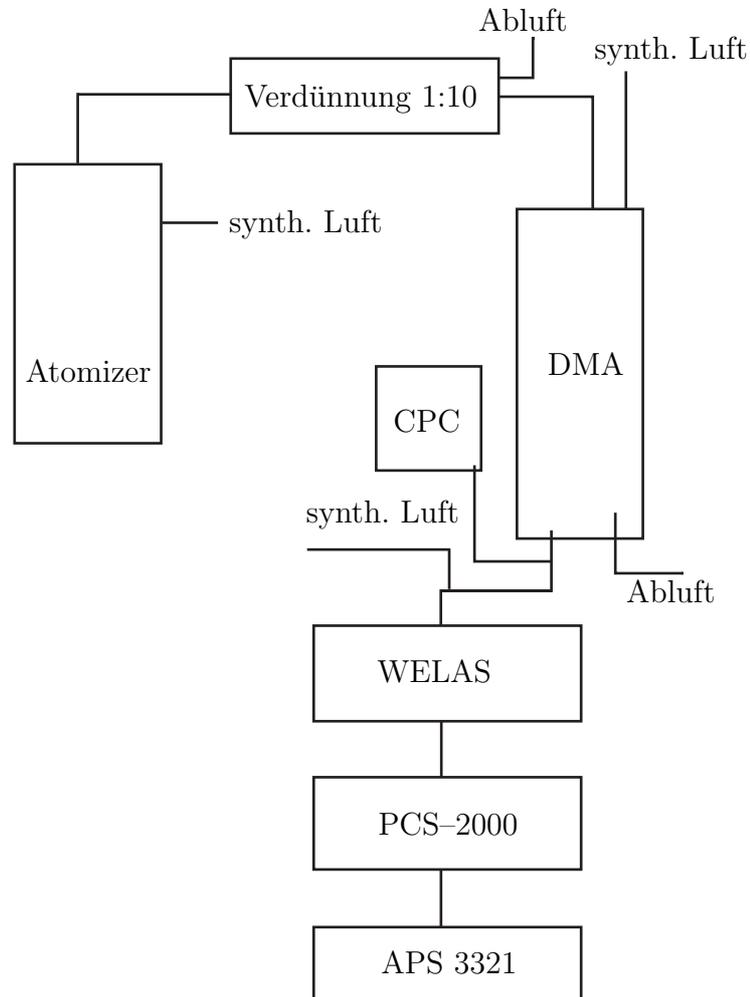


Abbildung 3.10: Versuchsaufbau zur Charakterisierung von APS (aerodynamischer Partikelzähler), WELAS und PCS-2000. Ein Atomizer erzeugt aus einem Öl (DEHS) ein polydisperses Aerosol hoher Anzahldichte. Nach Verdünnung und Selektierung eines schmalen Größenbereichs durch einen elektrostatischen Aerosolklassifizierer (DMA) wird ein Teil entnommen, um mit einem Kondensationspartikelzähler (CPC) die Anzahldichte zu bestimmen. Der zweite Teil des Aerosols wird nacheinander mit den optischen Partikelzählern WELAS und PCS-2000 und dem aerodynamischen Partikelzähler APS vermessen.

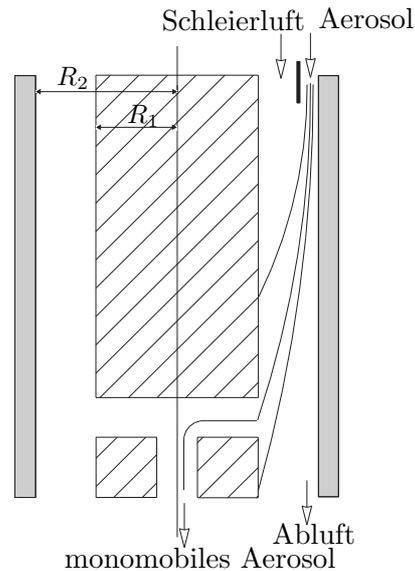


Abbildung 3.11: Aufbau DMA: Zwei konzentrisch angeordnete Zylinder (Radius R_1 und R_2) bilden einen Zylinderkondensator. Im elektrischen Feld werden positiv geladene Partikel in Richtung der Elektrode abgelenkt. Durch einen Schlitzeingang in der Elektrode treten Partikel mit einer bestimmten elektrischen Mobilität aus dem DMA aus.

vermögen der Partikel bestimmt. Transportverluste durch Impaktion und Sedimentation sind dagegen für die abnehmende Zähleffizienz bei großen Partikeln verantwortlich. Für große Partikel ist sie daher stark vom Aufbau der aerosolführenden Leitungen abhängig und kann nicht allgemein bestimmt werden. Hauptproblem bei der Bestimmung der Zähleffizienz ist die Ermittlung der realen Anzahldichte N_{real} .

Der experimentelle Aufbau zur Bestimmung der größenabhängigen Zähleffizienz η von WELAS ist in Abbildung 3.10 skizziert. Zunächst wird ein polydisperses Aerosol aus DEHS erzeugt. Dazu wird mittels einer Düse synthetische Druckluft über einem Röhrchen, das sich senkrecht in einem Flüssigkeitsvorrat befindet, auf eine hohe Geschwindigkeit beschleunigt. Der aus dem Bernoulli-Effekt resultierende statische Druck ist geringer als der auf die Flüssigkeitsoberfläche wirkende Druck der ruhenden Luft. Dadurch wird durch das Röhrchen DEHS aus der Vorratsflasche angezogen. Der Flüssigkeitsstrom wird durch die Beschleunigung im Strom der synthetischen Luft in kleinste Tröpfchen zerrissen. Mit Hilfe eines elektrostatischen Aerosolklassifizierers wird aus diesem Aerosol eine Größenklasse ausgeschnitten, um ein monodisperses Aerosol herzustellen. Der verwendete Modell 3071A der Firma TSI

Inc. besteht aus einem bipolaren Diffusionsauflader bzw. Neutralisator und einem differentiellen Mobilitätsanalysator DMA (siehe Abbildung 3.11). Künstlich erzeugtes Aerosol besitzt häufig eine hohe und nicht bekannte elektrostatische Ladung. Der Neutralisator sorgt dafür, dass die Partikel eine bekannte und definierte Ladungsverteilung erhalten. Die Ladungsverteilung der Partikel kann durch eine Boltzmannverteilung beschrieben werden. Das Aerosol wird einem gasförmigen Medium ausgesetzt, das bipolare Ionen einer radioaktiven Krypton-85-Quelle enthält. Die unterschiedlich geladenen Partikel nehmen Ionen jeweils entgegengesetzter Polarität auf. Der DMA besteht im Wesentlichen aus zwei konzentrisch angeordneten Edelstahlrohren, die einen Zylinderkondensator bilden. Partikelfreie Schleierluft fließt im Verhältnis 10 : 1 zum Aerosol laminar um die innere Elektrode, während das Aerosol an der Innenseite der Außenelektrode eingelassen wird. Partikel mit positiver Ladung werden in Richtung der inneren Elektrode durch die Schleierluft hindurch abgelenkt. Die Partikeltrajektorie ist eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit des Aerosols, der elektrischen Feldstärke im Zylinderkondensator, des Partikeldurchmessers und der Anzahl der Ladungen auf dem Partikel. Nur Partikel mit einer bestimmten elektrischen Mobilität Z_p treten am Ende der inneren Elektrode durch einen schmalen Schlitz aus. Das Aerosol kann sowohl aus einfach geladenen Partikeln einer bestimmten Größe als auch aus größeren, mehrfach geladenen Partikeln bestehen. Aufgrund der endlichen Abmessungen von Ein- und Auslassschlitz sowie bedingt durch das Verhältnis der Flüsse von partikelfreier Schleierluft und Aerosol am Eingang des DMA besitzt das selektierte Aerosol jedoch eine gewisse Bandbreite ΔZ_p . Diese wohldefinierte Unschärfe kann durch Diffusionsbewegung der Partikel oder turbulente Strömungen noch vergrößert werden. Die verbleibenden Partikel werden entsprechend ihrer Ladung auf der äußeren bzw. inneren Elektrode abgeschieden oder treten mit der Überschussluft wieder aus dem DMA aus. Unmittelbar nach dem Austritt aus dem Aerosolklassifizierer wird ein Teilvolumenstrom entnommen, um die Anzahldichte des Aerosols mit einem CPC⁶ zu bestimmen. Das verwendete CPC 3010 dient zur Bestimmung der wahren Anzahldichte N_{real} . Nach Angaben des Herstellers TSI Inc. (1999) besitzt der CPC einen Zählwirkungsgrad von 50 % bei einem Partikeldurchmesser $D = 0,01 \mu\text{m}$, der als Cut-Off-Durchmesser bezeichnet wird. Für Partikel mit einem Durchmesser $D > 0,03 \mu\text{m}$ beträgt die Zähleffizienz

⁶Condensation Particle Counter

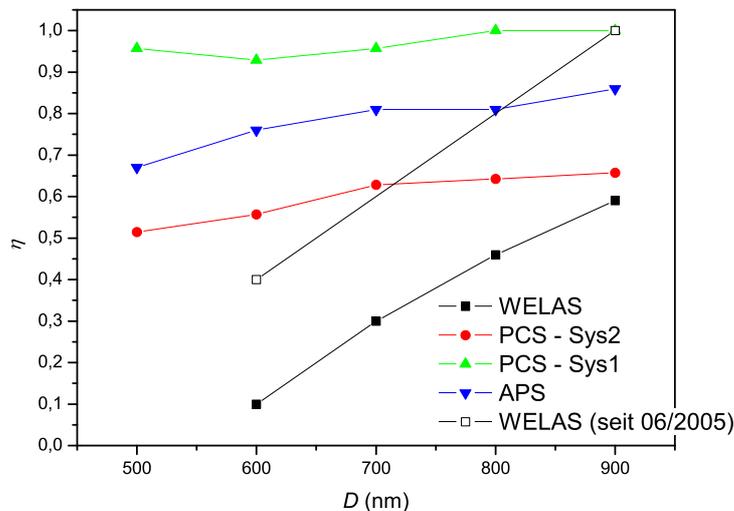


Abbildung 3.12: Experimentell ermittelte Zählereffizienz η als Funktion des Durchmessers D von DEHS-Tröpfchen am unteren Messbereich der optischen Partikelzähler WELAS und PCS-2000 und des aerodynamischen Partikelzählers APS. Auf Grund der geringen Zählereffizienz von WELAS wurde der Sensor vom Hersteller im Juni 2005 ersetzt.

des CPC 100% und ist somit geeignet, die Referenzdichte N_{real} zu bestimmen. Der zweite Teilstrom des Aerosols wird von den beiden in Reihe betriebenen optischen Partikelzählern WELAS und PCS-2000 vermessen, die sich – wie oben beschrieben – in der Hauptsache durch einen unterschiedlichen Aufbau ihrer Messoptik unterscheiden. Als drittes Aerosolmessgerät schließt sich ein aerodynamischer Partikelzähler (APS) an, dessen Zählereffizienz ebenfalls bestimmt wurde. Alle drei Geräte sind vertikal angeordnet, um Verluste durch Sedimentation und Impaktion in der Leitung zu vermeiden. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Bereich der Fenster, durch die das Licht zur Beleuchtung des Messvolumens eingekoppelt wird bzw. das gestreute Licht detektiert wird, der laminare Strom gestört wird. Die entstehenden Turbulenzen könnten für eine erhöhte Abscheidung von Partikeln an der Wand sorgen.

Mit Hilfe der Kombination aus Atomizer und elektrostatischem Aerosolklassifizierer wurden elektrisch monomobile Aerosole aus DEHS-Tröpfchen im Größenbereich zwischen 500 und 900 nm erzeugt. Für die Erzeugung eines Aerosols mit größeren Tröpfchen reicht die maximale Hochspannung (10 kV) des verwendeten DMA nicht aus. In Abbildung 3.12 ist die Zählereffizienz η der drei Geräte PCS-2000, WELAS

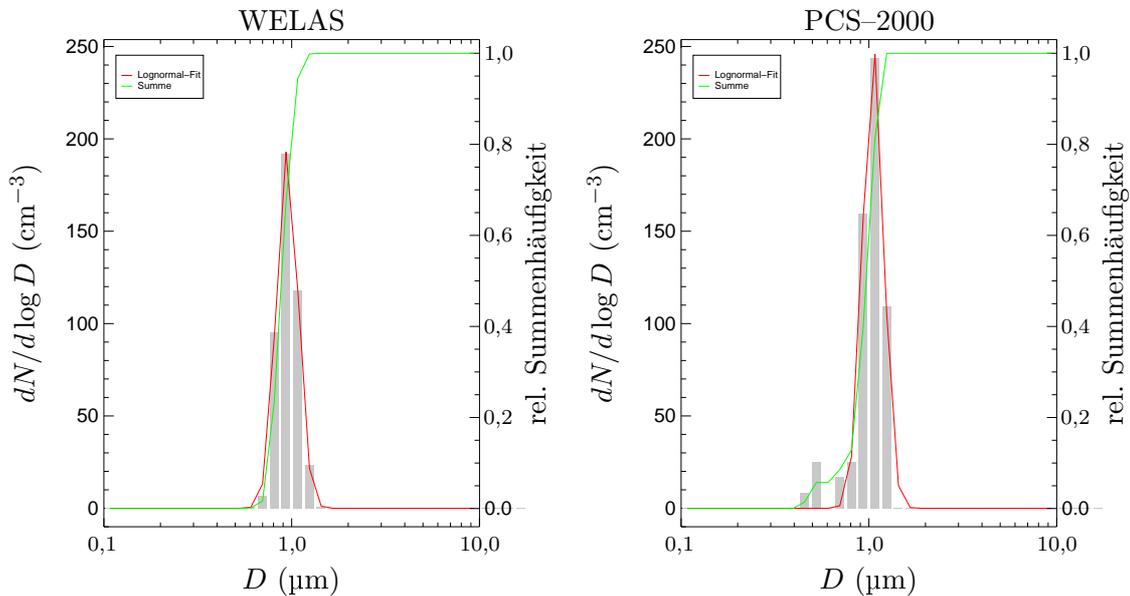


Abbildung 3.13: Spektrale Anzahl-Größenverteilungen von DEHS-Tröpfchen ($D = 900 \text{ nm}$): Messung von WELAS (*links*) und PCS-2000 (*rechts*).

und APS als Funktion des Partikeldurchmessers von DEHS-Partikeln dargestellt. Insbesondere für kleine Partikeldurchmesser zeigt das WELAS-Gerät die geringste Zähleffizienz. Die Größenverteilung und die Anzahldichte von DEHS-Tröpfchen, deren Durchmesser kleiner als 600 nm ist, kann mit WELAS nicht gemessen werden. Die untere Messgrenze ist damit deutlich geringer als bei den anderen beiden Geräten. Vom Hersteller wird eine untere Messgrenze von 250 nm bezüglich des Durchmessers von Latexkugeln angegeben, allerdings ohne eine Zähleffizienz zu nennen (PALAS GmbH, 2002). Aus den berechneten Kalibrierkurven lässt sich entnehmen, dass ein DEHS-Tröpfchen, das die entsprechende Streulichtleistung erzielt, einen Durchmesser von ca. 550 nm besitzen müsste. Der Grund für die stark abnehmende Zähleffizienz von WELAS mit abnehmendem Partikeldurchmesser dürfte vermutlich das geringe Signal/Rausch-Verhältnis bei WELAS sein. Dieses sorgt vor allem bei kleinen Partikeldurchmessern für eine geringe Zähleffizienz. Durch die Überlagerung von Signal und Rauschen bei kleinen Partikeldurchmessern ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die Dauer des resultierenden Signals unter die Mindestdauer fällt, die zur Erkennung von Koinzidenzereignissen dient. Diese Partikel werden als Randzonenpartikel identifiziert und verworfen.

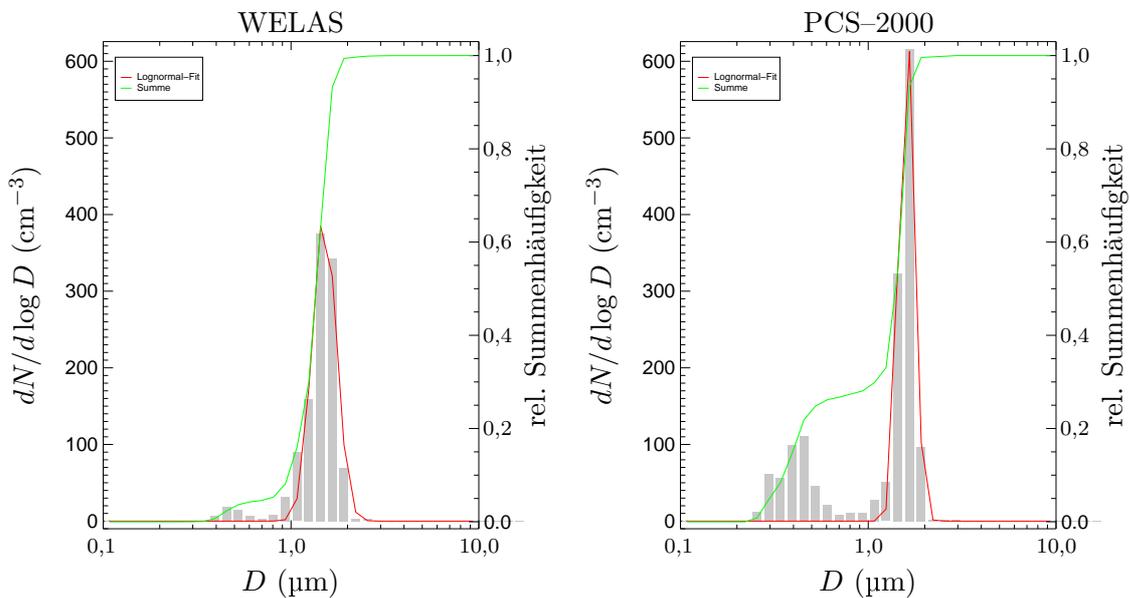


Abbildung 3.14: Spektrale Anzahl-Größenverteilungen von Latex-Partikeln ($D = 1,59 \mu\text{m}$): Messung von WELAS (*links*) und PCS-2000 (*rechts*).

In Abbildung 3.13 sind die spektralen Anzahl-Größenverteilungen als Histogramme dargestellt, welche von PCS-2000 und WELAS für DEHS-Tröpfchen von 900 nm Durchmesser gemessen wurden. Die Breite der Verteilungen kommt einerseits durch die Unschärfe des DMA und andererseits durch das Signalrauschen der Elektronik zustande. Mehrfach geladene große Partikel werden in der Messung nicht sichtbar. Diese wurden vermutlich in der Leitung, die zwischen DMA und WELAS nicht vertikal verläuft, durch Impaktion und Sedimentation abgeschieden. In der Größenverteilung, die von PCS-2000 gemessen wurde, wird eine zweite Partikelmode mit kleinen Durchmessern sichtbar. Der Grund dafür ist die nicht vollständige Randzonenkorrektur. An beide Anzahl-Größenverteilungen ist eine logarithmische Normalverteilung angepasst, wobei die kleinere Mode bei der PCS-2000-Messung ignoriert wird. Für WELAS ergibt sich ein Mediandurchmesser von $\mu_N = 0,95 \mu\text{m}$ und für PCS-2000 ein Wert von $\mu_N = 1,05 \mu\text{m}$. Die Breite der Verteilung ist mit $\sigma = 1,12$ für beide Geräte gleich.

Um Datenpunkte für Partikel zu gewinnen, die einen größeren Durchmesser haben, als durch den DMA erzeugt werden kann, wurden zwei verschiedene Latexsuspensionen (Partikeldurchmesser $1,59 \mu\text{m}$ und $3,16 \mu\text{m}$) mit dem Atomizer versprüht und

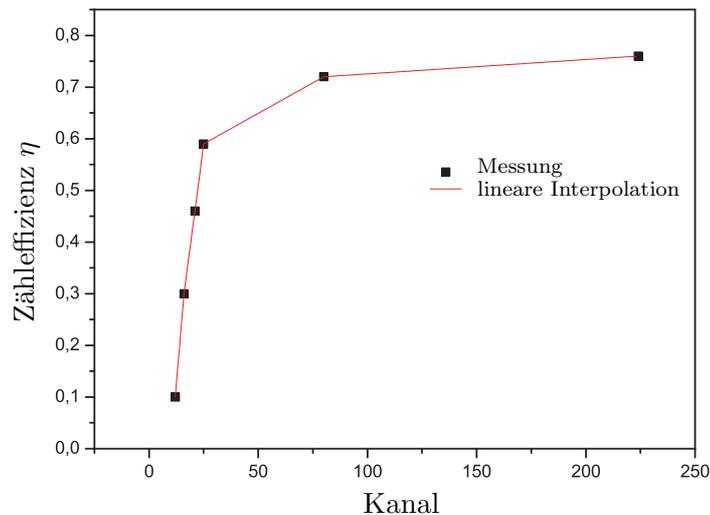


Abbildung 3.15: Zählereffizienz η von WELAS als Funktion der Kanalnummer. Die Werte der Zählereffizienz wurden aus Messungen mit DEHS-Tröpfchen und Latexpartikeln gewonnen und sind daher als Funktion der Kanalnummer gegeben.

nach Durchlauf durch einen Diffusionstrockner direkt, also ohne Verwendung des DMA und des nachfolgenden CPC, durch die optischen Partikelzähler geleitet. Das sich ergebende Aerosol ist nicht monodispers. Wie in Abbildung 3.14 deutlich zu erkennen ist, entsteht nun neben der erwarteten Hauptmode eine weitere kleinere Mode, die vermutlich aus Stabilisatoren entsteht, die der Latexsuspension beigemischt sind. Das CPC kann nur eine Gesamtanzahldichte messen und ist daher bei der Bestimmung der Zählereffizienz in diesem Fall nicht zu gebrauchen. Erwartungsgemäß ist die kleine Mode bei WELAS aufgrund der geringen Zählereffizienz und der vollständigen Randzonenkorrektur in diesem Größenbereich schwächer ausgeprägt. Zur Bestimmung der Zählereffizienz von WELAS für die Partikelgröße $1,59 \mu\text{m}$ bzw. $3,16 \mu\text{m}$ wurden die gemessenen Anzahldichten von WELAS auf die Anzahldichten von PCS-2000 (Sys1) (für Durchmesser $> 2 \mu\text{m}$) bezogen, da aufgrund der DEHS-Messungen davon ausgegangen werden muss, dass die Zählereffizienz in diesem Größenbereich einen Wert $\eta = 1$ besitzt. In Abbildung 3.15 ist die Zählereffizienz η als Funktion der Kanalnummer von WELAS dargestellt, die aus der Kombination der Messungen mit DEHS und Latex entstanden ist.

Aufgrund der Resultate dieser Messungen wurde im Juni 2005 vom Hersteller PALAS der Sensor von WELAS ausgetauscht. Eigene Messungen zeigten eine deutliche

Erhöhung der Zähleffizienz des neuen Sensors gegenüber dem alten: Für DEHS-Tröpfchen mit einem Durchmesser $D = 600$ nm beträgt die Zähleffizienz $\eta = 0,4$; für $D = 900$ nm beträgt sie $\eta = 1,0$ (siehe auch Abbildung 3.12). Nach Angaben des Herstellers war eine mangelhafte Ausleuchtung des Messvolumens für die schlechte Zähleffizienz des älteren Sensors verantwortlich. Trotz der gegenüber dem PCS-2000 schlechteren Zähleffizienz am unteren Messbereich, wird WELAS aufgrund der vollständigen Erkennung des Randzonenfehlers, der Koinzidenzerkennung und der Kältetauglichkeit bei Experimenten an der AIDA der Vorzug gegeben.

3.5 Bestimmung der Eisanzahldichte aus WELAS-Messungen bei AIDA-Experimenten

Bei Eisnukleationsexperimenten an der AIDA ergeben sich in Abhängigkeit des verwendeten Aerosols und des Temperaturbereichs eines individuellen Experiments in den Rohdaten der WELAS-Messungen typische Muster. Zur Berechnung der zeitabhängigen Eisanzahldichte aus den Messungen wurden drei verschiedene Methoden entwickelt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Jede Spalte in Abbildung 3.16 zeigt ein typisches Beispiel. In der ersten Zeile sind die Rohdaten der WELAS-Messungen dargestellt. Jedem schwarzen Punkt entspricht ein detektiertes Partikel als Funktion der Zeit und des zugeordneten Durchmessers. Dabei wurde die WELAS-Kalibrierkurve für Wasser benutzt. Die zweite Zeile zeigt die daraus berechneten Isolinien der spektralen normierten Anzahldichte $dN/d \log D$. Dazu wurden 16 äquidistante Größenklassen pro Dekade auf der logarithmischen Größenachse gebildet, in welche die individuellen Partikel eingeordnet sind. Die zeitliche Intervalllänge beträgt 3 s. In der dritten Zeile ist die von WELAS gemessene Gesamtanzahldichte N_{WELAS} und die mit der jeweiligen Methode bestimmte Eisanzahldichte N_{eis} gezeigt. In der Publikation von Wagner u.a. (2006) werden die durch FTIR-Messungen und WELAS-Messungen abgeleiteten Eisanzahldichten verglichen. Die Autoren konnten zeigen, dass die beiden unabhängigen Methoden für nicht zu große Eispartikel eine gute Übereinstimmung liefern.

Schwellen-Methode Abbildung 3.16 zeigt in der linken Spalte eine WELAS-Messung, die bei einem AIDA-Experiment zur homogenen Eisnukleation in

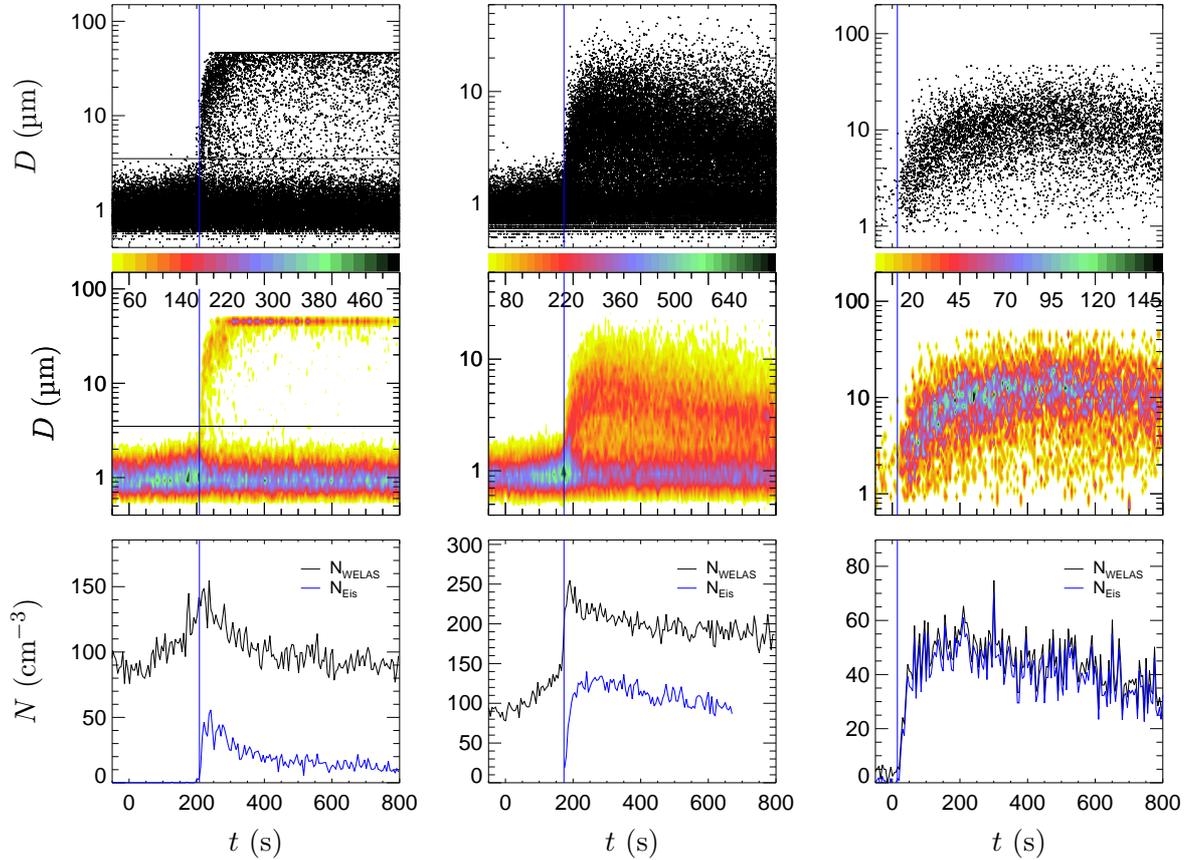
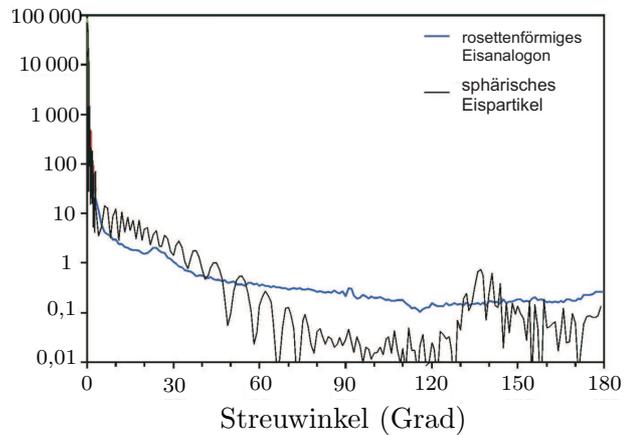


Abbildung 3.16: WELAS-Messungen bei drei verschiedenen AIDA-Experimenten. *Links:* IN06-21 (Homogenes Gefrieren von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosol bei hoher Temperatur, $T = 224\text{ K}$), *Mitte:* IN06-37 (Homogenes Gefrieren von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosol bei tiefer Temperatur, $T = 208\text{ K}$), *rechts:* IN04-44 (Eisbildung durch Depositionsnukleation auf Mineralstaub aus der Sahara, $T = 213\text{ K}$). Dargestellt sind in der ersten Zeile jeweils die detektierten Partikel als Funktion der Zeit t und des streulichtäquivalenten Durchmessers D eines sphärischen Wassertröpfchens. Die zweite Zeile zeigt die daraus berechneten Isolinien der spektralen Anzahldichte $dN/d \log D$ in cm^{-3} . Die dazugehörigen Zahlenwerte sind unter der Farbskala eingetragen. Die unterste Zeile zeigt die von WELAS gemessene Gesamtanzahlendichte N_{WELAS} (*schwarze Linie*) sowie die aus den Messungen abgeleitete Eisanzahlendichte N_{Eis} als *blaue Linie*. Details dazu werden im Text erläutert. Die *blaue senkrechte Linie* in allen neun Abbildungen markiert den zeitlichen Beginn der Eiskernnukleation.

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosol aufgenommen wurde. Vor Beginn des Pumpens wurde bei einer Temperatur $T = 224\text{ K}$ das Aerosol in die Kammer gegeben. Details zu diesem Experiment werden in Kapitel 5 dargestellt. In der Darstellung der spektralen Anzahldichte $dN/d\log D$ erscheint das Maximum der Größenverteilung des flüssigen Aerosols vor Beginn des Experiments ($t = 0\text{ s}$) im Bereich von $D = 1\text{ }\mu\text{m}$. Die Zähleffizienz η des optischen Partikelzählers nimmt jedoch bei Partikeln mit Durchmessern $D < 1\text{ }\mu\text{m}$ stark ab, sodass dieses Maximum vorgetäuscht ist. Während des gesamten Experimentverlaufs werden nur die größten der flüssigen Schwefelsäure/Wasser-Partikel von WELAS erfasst. Bis zum Einsetzen der Eisbildung nach ca. 200 s steigt die gemessene Gesamtanzahldichte N_{WELAS} . Grund dafür ist die zunehmende Übersättigung bei abnehmender Temperatur während des Expansionsexperiments. Die flüssigen Schwefelsäure/Wasser-Partikel nehmen dabei Wasser auf und ein zunehmender Anteil ist groß genug, um von WELAS erfasst zu werden. Diesem Effekt entgegengesetzt ist jedoch ein abnehmender Brechungsindex durch den zunehmenden Wasseranteil der Partikel, der einen abnehmenden Streuquerschnitt zur Folge hat. Bei Koexistenz von flüssigen Aerosol- und Eispartikeln wachsen die Eispartikel auf Kosten des Wasseranteils der flüssigen Partikel schnell. Antrieb für diesen Prozess ist die Differenz der Sättigungsdampfdrücke von Eis und Lösungspartikeln. Die flüssigen Partikel beginnen wieder zu schrumpfen, was sich in einer abnehmenden Gesamtanzahldichte N_{WELAS} bemerkbar macht. Je höher die Temperatur, desto höher ist der absolute Wasserdampfgehalt der Luft bei identischem Sättigungsverhältnis und umso schneller können Eispartikel wachsen. Entsprechendes gilt für eine geringere Anzahl von Eispartikeln, die um die verfügbare Wassermenge konkurrieren.

Die asphärischen Kristalle erzeugen eine Streulichtleistung im Messvolumen von WELAS, die sowohl von ihrer Orientierung als auch ihrer Größe abhängt. Abbildung 3.17 zeigt die gemessene winkelabhängige Streuintensität eines rosettenförmigen Eisanalogs einer bestimmten Orientierung im Vergleich zur berechneten Streuintensität eines sphärischen Eispartikels mit identischer Querschnittsfläche und identischem Brechungsindex. Im Bereich von 90° , also im Messbereich von WELAS, ist die Streuung des nicht sphärischen Partikels um mindestens eine Größenordnung höher. Dies erleichtert zusammen mit einem schnellen Wachstum der Eispartikel deren Identifizierung mit dem optischen Partikelzähler WELAS. Wenn jedoch Eiskristalle geometrisch einfacherer Formen entstehen, wie Plättchen oder Säulchen,

Abbildung 3.17: Gemessene Phasenfunktion eines rosettenförmigen Eisanalogs aus Na_2SiF_6 (*blaue Linie*) und berechnete Phasenfunktion eines sphärischen Eispartikels (*schwarze Linie*) identischer Querschnittsfläche (nach J. Ulanowski, persönliche Mitteilung).



könnte deren zufällige Orientierung im Messvolumen einen erheblichen Einfluss auf die von WELAS detektierte Streulichtintensität haben und somit eine Identifizierung von Eispartikeln verhindern. Da sich das Streulicht von flüssigen und festen Partikeln in diesem AIDA-Experiment stark unterscheidet, kann eine Schwelle für den Durchmesser D der Partikel definiert werden, oberhalb derer ein detektiertes Partikel als Eispartikel identifiziert wird. Diese ist als schwarze horizontale Linie bei $D = 3,5 \mu\text{m}$ in Abbildung 3.16 (linke Spalte) eingezeichnet. Die sich daraus ergebende Eisanzahldichte N_{eis} ist zusammen mit der Gesamtanzahldichte N_{WELAS} als blaue bzw. schwarze Linie dargestellt.

Anpassung einer bimodalen Verteilung Je tiefer die Temperatur, umso größer ist bei gleicher Kühlrate die Anzahl der entstehenden Eispartikel und umso kleiner deren Wachstumsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 2.5). In Abbildung 3.16 ist in der mittleren Spalte die WELAS-Messung eines Gefrierexperiments mit Schwefelsäureaerosol dargestellt, das in gleicher Weise wie das im vorherigen Abschnitt beschriebene Experiment durchgeführt wurde, jedoch bei einer Temperatur von ca. -65°C . Die Separierung von Eis- und Lösungspartikeln durch einen Schwellenwert ist hier offensichtlich nur unzureichend möglich, da sich Eis- und Flüssigmode überlagern. In Abbildung 3.18 ist für sechs aufeinander folgende Zeitintervalle der Dauer von 5 s die gemessene Größenverteilung der Aerosol- und Eispartikel in Histogrammform dargestellt.

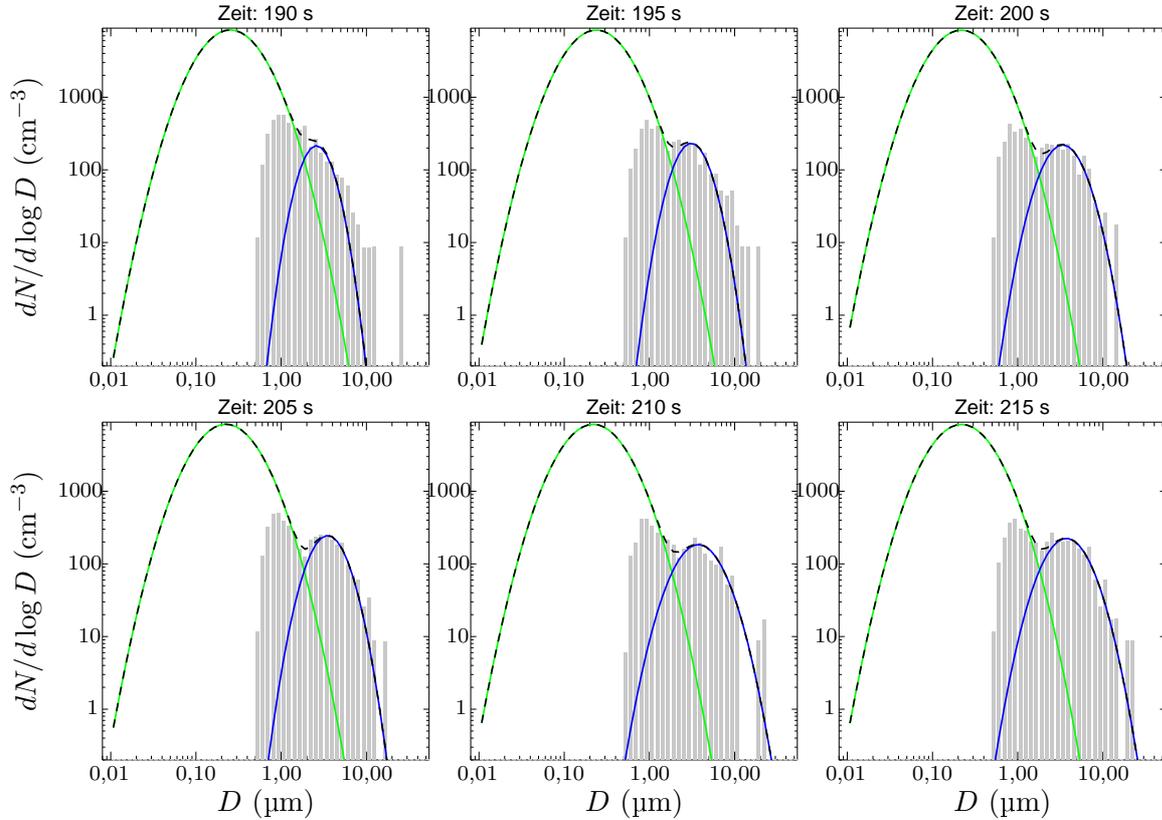


Abbildung 3.18: Bestimmung der Eisanzahldichte aus WELAS-Messung in Experiment IN06-37 durch Anpassung bimodaler Verteilungen an zeitlich aufeinander folgenden gemessene Größenverteilungen: Jedes Bild zeigt in *grauen Balken* die gemessene Größenverteilung $dN/d \log D$ als Funktion des Partikeldurchmessers D . Die angegebene Zeit entspricht der Mitte des Zeitintervalls der Dauer von 5 s. Die individuellen Partikel werden dabei in 16 äquidistante Größenklassen pro Dekade auf der logarithmischen x-Achse eingeordnet. Die *grüne Linie*, gewonnen durch Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung, repräsentiert die flüssigen Aerosolpartikel. Nach Subtraktion der durch die Anpassung als flüssig identifizierten Partikel von der gesamten Größenverteilung (*graue Balken*) wurde an die verbleibende Verteilung die mit einer *blauen Linie* dargestellte logarithmischen Normalverteilung angepasst. Diese stellt die Mode der Eispartikel dar. Die *schwarz gestrichelte Linie* entspricht der Summe der Verteilungen von Aerosol- und Eispartikeln. Diese Methode wird angewendet, wenn Gefrierexperimente mit flüssigen Lösungspartikeln bei tiefen Temperaturen ($T \leq -60 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt werden.

Die Größenverteilung von Aerosolpartikeln lässt sich nach Seinfeld und Pandis (1998) mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung gut beschreiben. Für die Anzahl-Größenverteilung gilt:

$$\frac{dN}{d \log D} = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \log \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log \mu_N - \log D}{\log \sigma} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

Dabei bedeuten die Parameter μ_N den Mediandurchmesser der Verteilung, σ die Halbwertsbreite der Verteilung und N_0 die Gesamtanzahldichte. Zur Unterscheidung zwischen flüssigen und gefrorenen Partikeln wurde für jedes Zeitintervall die Summe zweier logarithmischer Normalverteilungen an die gemessene Größenverteilung angepasst:

$$\frac{dN}{d \log D}(t) = \sum_{i=1}^2 \frac{dN_i}{d \log D}(t) \quad (3.7)$$

Dabei soll jeweils eine Verteilung die Mode der flüssigen und der gefrorenen Partikel repräsentieren. Die Zeit t bezeichnet die Mitte eines Zeitintervalls. Im ersten Schritt wird die Verteilung $dN_1/d \log D$ mit den Parametern $\mu_{N,1}$, σ_1 und $N_{0,1}$ an die Verteilung der flüssigen Aerosolpartikel angepasst, von denen nur die größten sichtbar sind. Alle Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $1 \mu\text{m}$ werden dabei ignoriert, da deren Anzahl durch die abnehmende Zähleffizienz nur unzureichend genau erfasst wird. Die Anzahldichte der flüssigen Partikel $N_{0,1}$ wird als konstanter Parameter für die Anpassung der Verteilung in jedem Intervall gewählt. Diese kann in guter Näherung für jedes Zeitintervall aus der Aerosolanzahldichte $N_{Aerosol}$, die vor Beginn des Experiments mit einem CPC bestimmt wurde, multipliziert mit dem Druckverhältnis $p(t)/p_0$, bestimmt werden:

$$N_{0,1}(t) = N_{Aerosol} \frac{p(t)}{p_0} \quad (3.8)$$

Dabei bedeutet p_0 der konstante Druck im AIDA-Aerosolbehälter vor Beginn des Experiments. Zur Bestimmung der verbleibenden freien Parameter $\mu_{N,1}$ und σ_1 wird die LTP-DMA-Messung der Größenverteilung des Aerosols vor Beginn des Experiments genutzt. Das Resultat dieser Anpassung ist in Abbildung 3.18 als grüne Linie dargestellt. Anschließend wird die gewonnene logarithmische Normalverteilung von der gemessenen Größenverteilung subtrahiert. An die verbleibende Verteilung wird

nun die Verteilung $dN_2/d \log D$ mit den drei freien Parametern $\mu_{N,2}$, σ_2 und $N_{0,2}$ angepasst, welche die Eisphase repräsentieren soll und in Abbildung 3.18 als blaue Linie dargestellt ist. Die Gesamtanzahldichte $N_{0,2}$ wird als Eisanzahldichte identifiziert. Die Summe der beiden Verteilungen ist als schwarz gestrichelte Linie dargestellt.

Eisanzahldichte bei Depositionsknucleation Abbildung 3.16 zeigt in der rechten Spalte ein Gefrierexperiment mit einem trockenen Mineralstaubaerosol. Vor Beginn des Experiments wird von WELAS mit $N_{\text{WELAS}}(t = 0) = 5 \text{ cm}^{-3}$ nur ein Bruchteil der Gesamtanzahldichte $N_{\text{Aerosol}} = 80 \text{ cm}^{-3}$ der Partikel, die mittels des CPC gemessen wird, erfasst. Schon kurz nach Beginn des Experiments bei $T = 213 \text{ K}$ beginnt die Eisbildung durch Depositionsknucleation. Da sich die Größenbereiche von Aerosol- und Eispartikel überlappen, kann keine Schwelle definiert werden, die die beiden Fraktionen trennt. In grober Näherung gilt für die Eisanzahldichte $N_{\text{eis}}(t) = N_{\text{WELAS}}(t)$. Einen präziseren Ausdruck für die Eisanzahldichte gewinnt man, wenn die aktuelle Aerosolanzahldichte, die im Messbereich von WELAS liegt, von der Gesamtanzahldichte subtrahiert wird (Möhler u.a., 2006). Sie kann mit Hilfe der Anfangsdichte $N_{\text{WELAS}}(t = 0)$ und dem Druckverhältnis $p(t)/p_0$ (ähnlich wie Gleichung 3.8) näherungsweise berechnet werden. Damit ergibt sich für die Eisanzahldichte N_{eis} :

$$N_{\text{eis}}(t) = N_{\text{WELAS}}(t) - N_{\text{WELAS}}(t = 0) \frac{p(t)}{p_0} \quad (3.9)$$

Eine verfeinerte Formel für die Berechnung der Eisanzahldichte wurde von Wagner u.a. (2006) vorgestellt. Sie berücksichtigt den Umstand, dass auch von WELAS erfasste Aerosolpartikel anteilig zur Eisanzahldichte beitragen.

3.6 Weitere Labortechniken zur Untersuchung der Eisknucleation

Neben Aerosol- und Wolkenkammern werden im Labor zur Untersuchung des Gefrierhaltens von Lösungströpfchen und reinen Wassertröpfchen verschiedene Techniken angewendet. Die gebräuchlichsten werden im Folgenden kurz skizziert, da entsprechende Literaturdaten in den Kapiteln 4 und 5 mit Ergebnissen aus AIDA–

Experimenten verglichen werden.

Continuous Flow Diffusion Chamber (CFDC) Eine CFDC besteht im Wesentlichen aus zwei vertikalen, konzentrisch angeordneten zylindrischen Rohren, deren gegenüberliegende Seiten mit einer dünnen Eisschicht bedeckt sind und deren Temperaturen auf einen unterschiedlichen Wert eingestellt sind (Rogers u.a., 2001). Zwischen den Wänden stellt sich entsprechend den gewählten Wandtemperaturen eine in erster Näherung lineare Änderung von Temperatur- und Wasserdampfpartialdruck ein. Da zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck ein nichtlinearer Zusammenhang besteht, entsteht zwischen den Wänden eine Wasserdampfübersättigung bezüglich der Eis- oder Wasserphase. Je nach den gewählten Temperaturen kann so eine definierte Übersättigung erzielt werden. Ein Aerosolstrom, eingerahmt und stabilisiert von zwei partikelfreien Schleierluftströmen, wird durch die CFDC geleitet, um dessen Eiskondensationseigenschaften bei variablen Temperatur- und Wasserdampfsättigungsbedingungen zu untersuchen. Nachteil der Methode ist die begrenzte zeitliche Dauer, der das Aerosol einer definierten Temperatur und Sättigung ausgesetzt werden kann. Zudem stellt sich, bedingt durch eine konvektive Strömung, kein parabolisches Geschwindigkeitsprofil wie bei einer laminaren Strömung im Rohr ein. Das Strömungsprofil, das auch die mittlere Aufenthaltszeit in der Apparatur beeinflusst, muss berechnet werden. Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit ist in Richtung der kälteren Wand verschoben. Ein ausgewiesener Vorteil der Technik ist, dass im Gegensatz zu vielen anderen Experimentiertechniken eine quasi-statische Übersättigung von Wasserdampf in der Gasphase hergestellt werden kann.

Elektrodynamische Falle In der elektrodynamischen Falle, nach ihrem Erfinder Wolfgang Paul⁷ auch als Paul-Falle bezeichnet, kann ein Einzelpartikel berührungsfrei mit einer fremden Oberfläche über große Zeiträume hinweg beobachtet werden (z.B. Shaw u.a., 2000). Die stabile Levitation und Speicherung eines elektrisch geladenen Partikels wird durch ein elektrisches Wechselfeld ermöglicht. Ein Gleichspannungsfeld wird angelegt, um das levitierte Partikel bei Massenzunahme und Absinken wieder in seine ursprüngliche Position zu heben. Bei gleichbleibender Ladung des Partikels kann aus der benötigten Gleichspannung das Ge-

⁷Deutscher Physiker und Nobelpreisträger (1913–1993)

wicht des Partikels ermittelt werden. Das Partikel kann mit einem Laser beleuchtet werden. Aus der Messung der winkelaufgelösten Streulichtintensität kann mit Hilfe der Mie-Theorie sowohl die Größe als auch der Brechungsindex eines levitierten Tröpfchens bestimmt werden (Duft und Leisner, 2004a). Ein wesentlich schnelleres, aber nicht ganz exaktes Verfahren zur Größenbestimmung levitierter Tröpfchen wurde von Steiner u.a. (1999) vorgestellt. Es beruht auf der Messung des Abstands der Beugungsmaxima über einen begrenzten Winkelbereich. Der Phasenübergang beim Gefrieren eines Tröpfchens kann ebenfalls durch die Analyse des gestreuten Lichts nachgewiesen werden: Während sphärische flüssige Tröpfchen regelmäßige Maxima und Minima der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel ausbilden, ist bei Kristallen ein eher unregelmäßiges Streumuster zu beobachten. Mit einer Paul-Falle ist es nicht möglich, eine Übersättigung von Wasserdampf in der Gasphase herzustellen. Die untere Grenze des Durchmessers eines Partikels, das sich levitieren lässt, liegt in der Größenordnung von 10 μm . Eine Stärke der Technik liegt in der langen möglichen Beobachtungszeit einzelner Partikel.

Aerosolkonditionierungs- und Beobachtungsrohr Zahlreiche Gefrierexperimente wurden mit einem System aus zwei Rohren durchgeführt, das der Einstellung einer gewünschten Zusammensetzung der Lösungspartikel und der anschließenden Beobachtung des Gefrierens dient (z.B. Cziczo und Abbatt, 1999; Prenni u.a., 2001; Wise u.a., 2004). Das Aerosol wird zuerst durch das sogenannte Aerosolkonditionierungsrohr, in dem durch eine eisbedeckte und gekühlte Wand definierte Bedingungen hergestellt werden, geleitet. Dabei nehmen die Partikel ihre Gleichgewichtszusammensetzung ein, die indirekt über ein thermodynamisches Modell errechnet wird. Anschließend wird das Aerosol in ein weiteres Rohr geleitet, das bei einer tieferen Temperatur gehalten wird. Durch die kurze Aufenthaltszeit in diesem Abschnitt wird angenommen, dass sich die Zusammensetzung der Partikel dabei nur unwesentlich ändert (Wise u.a., 2004). Zur Detektion der Eisbildung im Beobachtungsrohr werden zumeist FTIR-Spektren des Aerosols genutzt.

Kalorimetrie Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie werden mikrometergroße Lösungströpfchen bekannter Zusammensetzung in einer inerten Ölmatrix suspendiert. Diese wird gleichzeitig mit einer Referenzprobe, die aus dem reinen Öl besteht, mit einer konstanten Rate abgekühlt bzw. erwärmt. Gleichzeitig wird die

elektrische Leistung gemessen, die notwendig ist, um die Temperaturdifferenz der beiden Proben auf Null zu halten. Sie kann als direktes Maß für die latente Wärme betrachtet werden, die beim Phasenübergang in den Lösungströpfchen beim Gefrieren und Schmelzen abgegeben bzw. aufgenommen wird. Man erhält die Schmelz- und Gefriertemperatur als Funktion der Zusammensetzung der Lösungströpfchen. Auch mit dieser Technik, im englischen Sprachgebrauch als „Differential Scanning Calorimetry (DSC)“ bezeichnet, kann eine Eisübersättigung in der Gasphase nicht hergestellt werden. Aus der konstanten Zusammensetzung lässt sich jedoch mit einem thermodynamischen Modell (z.B. AIM) indirekt der äquivalente Wasserdampfpartialdruck von Tröpfchen gleicher Zusammensetzung unter atmosphärischen Bedingungen herleiten. Die gefrierenden Tröpfchen befinden sich in Kontakt mit einer fremden Oberfläche, deren Beitrag zum Gefrierprozess analysiert werden muss. Die DSC-Technik wurde z.B. in den Studien von Bertram u.a. (2000), Zuberi u.a. (2001) und Zobrist u.a. (2006) angewendet. Taborek (1985) benutzte ein adiabatisches Kalorimeter, um das Gefrieren reiner Wassertröpfchen zu untersuchen. Die elektrische Leistung, die notwendig ist, eine Emulsion bei einer konstanten Temperatur zu halten, wird als Maß für die beim Gefrieren freiwerdende latente Wärme verwendet.

Einzelpartikelbeobachtung mittels optischen Mikroskops Ein optisches Mikroskop kann verwendet werden, um das Gefrieren von Lösungströpfchen zu untersuchen, die sich auf einer hydrophoben Unterlage in einer thermostatisierbaren Zelle befinden (Koop u.a., 1998). Dabei wird die Zelle mit einer nicht zu geringen Kühlrate abgekühlt, um den Wassertransfer von gefrorenen zu flüssigen Tröpfchen zu minimieren. Ein Nachteil der Methode, die auch mit Tröpfchenemulsionen durchgeführt werden kann, ist der Kontakt der Tröpfchen mit der hydrophoben Oberfläche des Objektträgers bzw. des Öls. Die Emulsions-Methode hat den Vorteil, dass der Wassertransfer von gefrorenen zu noch flüssigen Tröpfchen unterdrückt wird. Vorteil beider Methoden gegenüber der Beobachtung einzelner Tröpfchen in der Paul-Falle ist, dass in jedem Experiment das Gefrieren sehr vieler Tröpfchen verfolgt werden kann. Das verbessert die Gefrierzeit-Statistik, auf der die Ableitung der Nukleationsrate beruht.

Fallrohr Wood u.a. (2002) entwickelten ein zylindrisches Rohr, durch das Tröpfchen entlang der vertikalen Achse hindurchfallen. Das obere und untere Ende

des Rohrs wird auf unterschiedliche Temperaturniveaus eingestellt, sodass sich ein linearer Temperaturgradient ergibt. Der Anteil der gefrorenen Tröpfchen wird als Funktion der Temperatur mit Hilfe von Streulichtmessungen ermittelt. Dazu wird das gestreute Licht der Tröpfchen analysiert, die mit einem linear polarisierten Laser beleuchtet werden. Das Streulicht eines Eispartikels ist teilweise depolarisiert, während ein flüssiges Tröpfchen die Polarisationsrichtung nicht ändert (Büttner, 2004). Mit dieser Technik kann das Gefrierverhalten von Tröpfchen mit einem Durchmesser zwischen 30 und 50 μm berührungsfrei mit einer fremden Oberfläche untersucht werden. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch daraus, dass die Temperatur der Tröpfchen nur indirekt über ein Modell bestimmt werden kann.

4 Experimente zur Bestimmung der homogenen Eisnukleationsrate

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente war die temperaturabhängige Messung der homogenen Eisnukleationsrate J_0 in unterkühlten Wassertröpfchen. Der Vergleich von Eisnukleationsraten, die aus Experimenten mit Tröpfchen verschiedener Größen abgeleitet wurden, trägt zu der in den letzten Jahren kontrovers diskutierten Frage bei, ob die homogene Nukleation von Eis in einer Flüssigkeit proportional zu ihrer Oberfläche oder zu ihrem Volumen ist. Eine möglichst exakte Kenntnis der homogenen Eisnukleationsrate in unterkühlten reinen Wassertröpfchen ist nicht zuletzt deswegen notwendig, da die in der Literatur verfügbaren Parametrisierungen der homogenen Eisnukleationsrate in Lösungen darauf beruhen. Die Eisnukleationsrate in reinen Wassertröpfchen wurde in der Vergangenheit meist an relativ großen Einzeltröpfchen untersucht (Shaw u.a., 2000; Wood u.a., 2002; Duft und Leisner, 2004b; Stöckel u.a., 2005). Daher sind insbesondere präzise Messungen an Wassertröpfchen von möglichst kleinem Durchmesser von Interesse. Bei Feldmessungen haben Rosenfeld und Woodley (2000) Mediandurchmesser von $17\ \mu\text{m}$ bei unterkühlten Wolkentröpfchen gefunden, während Heymsfield und Miloshevich (1993) Mediandurchmesser von etwa $7\ \mu\text{m}$ in Leewellenwolken und Sassen u.a. (1984) Mediandurchmesser von $5\ \mu\text{m}$ in einer Zirrostratuswolke gemessen haben.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst die Herstellung des Aerosols, dessen Partikel als Kondensationskeime bei der Entstehung von Wassertröpfchen dienen, erläutert. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird der Einfluss dieses Aerosols auf den Gefrierprozess untersucht. In Abschnitt 4.2 wird der Verlauf der Wasserdampfsättigung während eines AIDA-Experiments diskutiert. Im folgenden Abschnitt 4.3 werden die Messungen der Parameter Tröpfchengröße, Tröpfchenanzahl und Eisanzahldichte vorgestellt. Die Bestimmung der temperaturabhängigen homogenen Eisnukleationsrate J_0 aus diesen Größen wird für verschiedenen Tröpfchenwolken zusammen

mit einer Diskussion der möglichen Unsicherheiten in Abschnitt 4.4 präsentiert. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten zusammen mit einer Untersuchung der Frage, ob die homogene Eisnukleation ein von der Oberfläche oder dem Volumen der Tröpfchen bestimmter Prozess ist, findet sich in Abschnitt 4.5. Ein Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse ist in der Arbeit von Benz u.a. (2005) veröffentlicht.

4.1 Aerosolerzeugung

Zu Beginn der Experimente wurde die Temperatur im AIDA-Aerosolbehälter auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Anschließend wurde ein H_2SO_4 -Aerosol eingeleitet, dessen flüssige Partikel bei der Entstehung von Wassertröpfchen als Kondensationskeime dienten. Zur Herstellung des Aerosols wurde außerhalb der AIDA konzentrierte Schwefelsäure (96 %) in einem Reservoir auf $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und synthetische Luft mit einem Fluss von zwei Litern pro Minute darüber geleitet, wobei sich die Luft mit Schwefelsäuredampf sättigte. Bei der anschließenden Abkühlung der Luft nukleierten flüssige Schwefelsäure-Partikel. Dieses Aerosol wurde in den Aerosolbehälter eingeleitet, wo es durch Aufnahme von Wasser aus der Gasphase seinen thermodynamischen Gleichgewichtszustand entsprechend der Temperatur und Feuchte im Aerosolbehälter einnahm. Mit Hilfe des AIM-Modells (Clegg u.a., 1998) wurde der Massenanteil von Schwefelsäure im Aerosol zu $c = 34\text{ }%$ errechnet.

Vor Beginn der ersten Experimentserie betrug die Anzahldichte des Aerosols $N_{\text{Aerosol}} = 360\text{ cm}^{-3}$. Für den Mediandurchmesser der Anzahl-Größenverteilung wurde ein Wert von $\mu_N = 0,2\text{ }\mu\text{m}$ und für die zugehörige Verteilungsbreite ein Wert von $\sigma = 2,3$ ermittelt. Bei Experiment IN05-17 und IN05-18 wurde der Behälter jeweils mit einer Pumprate, die zu einer mittleren Kühlrate von $-0,7\text{ K min}^{-1}$ während des Gefrierereignisses führte, von Umgebungsdruck auf 800 hPa abgepumpt. Dies entspricht der Vertikalgeschwindigkeit eines adiabatisch in der Atmosphäre aufsteigenden Luftpakets von $1,2\text{ m s}^{-1}$. Nach dem ersten Experiment IN05-17 wurde der Behälter mit trockener synthetischer Luft wieder aufgefüllt, bevor das zweite Experiment IN05-18 bei nahezu gleicher Temperatur und Feuchte begonnen wurde. Nach Ende des Experiments IN05-18 wurde der Behälter, nachdem die Eispartikel vollständig verdampft waren und die Temperatur wieder auf ihren Anfangswert gestiegen war, mit einer erhöhten Pumprate weiter abgepumpt, ohne ihn zuvor wie-

der auf Umgebungsdruck aufzufüllen. Dieser dritte und letzte Pumpvorgang, der eigentlich dazu diente, den Aerosolbehälter in Vorbereitung auf den nächsten Tag zu spülen, wurde als Experiment IN05–19 genutzt. Die mittlere Kühlrate während des Gefrierens betrug $-2,2 \text{ K min}^{-1}$.

In der zweiten Experimentserie (IN07–10 und IN07–11) wurde das Schwefelsäureaerosol zuvor in einer wesentlich höheren Anzahldichte in den Aerosolbehälter gegeben ($N_{Aerosol} = 3700 \text{ cm}^{-3}$). Der Mediandurchmesser der Anzahl-Größenverteilung wurde zu $\mu_N = 0,04 \mu\text{m}$ und die zugehörige Verteilungsbreite zu $\sigma = 1,2$ ermittelt. Der Aerosolbehälter wurde mit derselben Pumprate wie in den ersten beiden Experimenten IN05–17 und IN05–18 evakuiert. Die mittlere Kühlrate betrug während der Gefrierphase $-0,8 \text{ K min}^{-1}$.

4.2 Entwicklung der Wasserdampfsättigung im Experiment

In Abbildung 4.1 ist der Verlauf des Sättigungsverhältnisses bezüglich Eis während des Eisnukleationsexperiments IN05–18 als Funktion der Temperatur gezeigt. Die blaue Linie zeigt die Sättigung der Luft bezüglich flüssigen Wassers, ausgedrückt als das sehr präzise bekannte Verhältnis von Wasser- zu Eissättigung (Speedy, 1987). Bei einer Temperatur von $243,1 \text{ K}$ und einer relativen Eisfeuchte von 94% wird begonnen, das Volumen des Aerosolbehälters zu evakuieren. Mit beginnender Abkühlung steigt das Eissättigungsverhältnis stetig bis zum Erreichen der Wassersättigungslinie. Dort wird das Aerosol zu Wolkentropfen aktiviert (Pfeil 1 in Abbildung 4.1). Im Rahmen der Unsicherheit der TDLAS-Wassermessung folgt das Eissättigungsverhältnis der Sättigungslinie flüssigen Wassers, bis ausreichend viele Eispartikel gebildet sind, welche die Wasserdampfkonzentration in der Gasphase durch ihr Wachstum effektiv abbauen. Pfeil 2 in Abbildung 4.1 markiert den Beginn der Eisbildung im Experiment. Die nicht gefrorenen Tröpfchen beginnen zu verdunsten und leiten das Ende des Gefrierereignisses ein (siehe Abschnitt 4.6). Das Eissättigungsverhältnis S_{eis} sinkt auf einen Wert knapp oberhalb der Eissättigung ($S_{eis} = 1$), bis nach 400 s (Pfeil 3) die Evakuierung des Aerosolbehälters bei einem Druck von 775 hPa beendet wird. Die anschließende Erwärmung des Volumens durch die nahezu isotherme Behälterwand sorgt dafür, dass das Sättigungsverhältnis

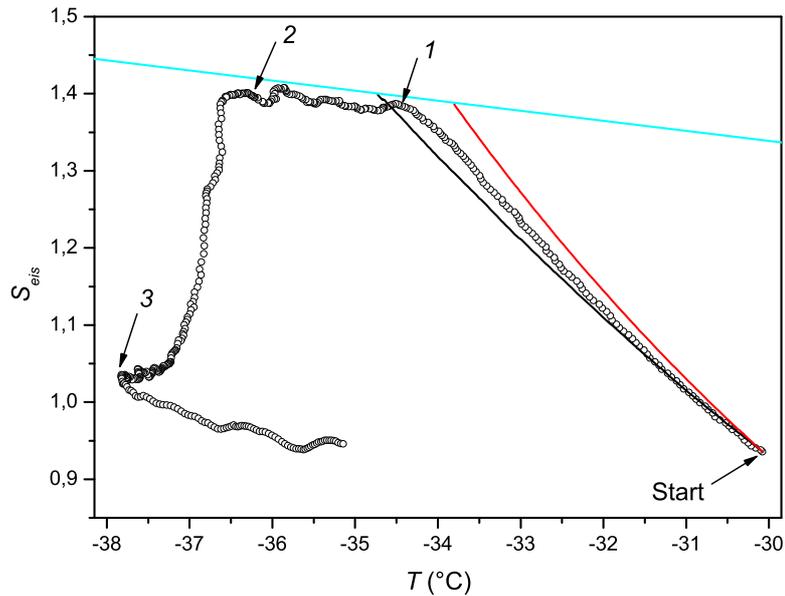


Abbildung 4.1: Entwicklung des Eissättigungsverhältnisses S_{eis} in Experiment IN05–18 als Funktion der Temperatur T . *Blaue Linie:* Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke über Wasser und Eis (Speedy, 1987); *schwarze Linie:* berechnete Entwicklung des Sättigungsverhältnisses bei trockener Wand; *rote Linie:* berechnete Entwicklung des Sättigungsverhältnisses, wenn der Wasserdampfpartialdruck im Behälter zu jeder Zeit identisch mit dem Wasserdampfpartialdruck vor Beginn des Experiments ist; *Pfeil 1:* Bildung der Tröpfchenwolke; *Pfeil 2:* Beginn der Eisbildung; *Pfeil 3:* Ende der Evakuierung nach 400 s.

wieder zurück auf seinen Ausgangswert sinkt und die verbleibenden Eispartikel verdampfen.

Neben dem mit dem Absorptionsspektrometer TDLAS gemessenen Verlauf der Eissättigung ist als schwarze Linie der berechnete Verlauf der Sättigung bis zum Erreichen der Sättigung bezüglich flüssigen Wassers eingetragen. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass kein Wasserdampf von der Wand in das Volumen des Aerosolbehälters nachgeliefert wird. Für das Eissättigungsverhältnis S_{eis} in Abhängigkeit der Temperatur gilt dann:

$$S_{eis}(T) = S_{eis}(T_{start}) \frac{p(T)}{p_{start}} \exp \left[\frac{H_{eis}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{start}} \right) \right] \quad (4.1)$$

Dabei bedeutet $S_{eis}(T_{start}) = e_{start}/e_{sat}(T_{start})$ das Eissättigungsverhältnis vor Beginn des Pumpens. Gleichung (4.1) wurde durch Integration der Clausius–

Clapeyron–Gleichung mit der Annahme einer konstanten spezifischen Sublimationsenthalpie H_{eis} (Murphy und Koop, 2005) gewonnen. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, weicht das gemessene Sättigungsverhältnis zunehmend von dem Sättigungsverhältnis ab, welches ohne Nachlieferung von Wasserdampf durch Sublimation von Eis von der Behälterwand zu erwarten ist. Wenn man annimmt, dass von der isothermen Behälterwand der Wasserdampf ohne Zeitlimitierung in das Volumen nachströmt, gilt für den Wasserdampfpartialdruck e zu jeder Zeit bzw. Temperatur $e(T) = e(T_{start})$. In diesem Fall kann der Faktor $p(T)/p_{start}$ in Gleichung (4.1) weggelassen werden. Die Entwicklung der Eisübersättigung in diesem hypothetischen Fall ist in Abbildung 4.1 als rote Linie dargestellt und markiert die obere Grenze des zu erwartenden Sättigungsverhältnisses im AIDA–Aerosolbehälter.

4.3 Messung von Aerosol, Tröpfchen und Eis mit WELAS

Während der Experimente wurde kontinuierlich die Größe der Aerosol- und Eispartikel sowie der Tröpfchen mit dem optischen Partikelzähler WELAS gemessen. Jedem Streulichtimpuls wurde über die Kalibrierkurve für Wassertröpfchen ein Durchmesser zugeordnet. In Abbildung 4.2 (*links*) ist in einer Streudarstellung jedes in Experiment IN05–17 detektierte Eis- oder Aerosolpartikel bzw. Tröpfchen als Funktion der Zeit und des Durchmessers dargestellt. Auf der rechten Seite sind die dazugehörigen Isolinien der spektralen Anzahldichte $dN/d \log D$ abgebildet. Im Zeitbereich von 0 bis 100 s liegt die Größenverteilung des quellenden Aerosols außerhalb des unteren Messbereichs von WELAS, sodass nur die größten Aerosolpartikel vom Sensor erfasst werden. Bei Erreichen der Wasserdampfsättigung bezüglich flüssigen Wassers nach 100 s wird das Aerosol zu Tröpfchen aktiviert, die durch Kondensation schnell anwachsen. Die Gesamtanzahldichte der Tröpfchen stimmt gut mit der vor dem Experiment gemessenen Aerosolanzahldichte – reduziert um die Druckverdünnung – überein. Die vertikale Linie bei 200 s markiert den Beginn des homogenen Gefrierens der unterkühlten Tröpfchen. Eispartikel wachsen aufgrund ihres geringen Sättigungsdampfdrucks in Anwesenheit flüssiger Tröpfchen sehr schnell und heben sich damit von der Tröpfchenwolke ab. Partikel, die von WELAS noch erfasst werden, aber eine Streulichtintensität oberhalb der Kalibrierkurve erzeugen, werden in den

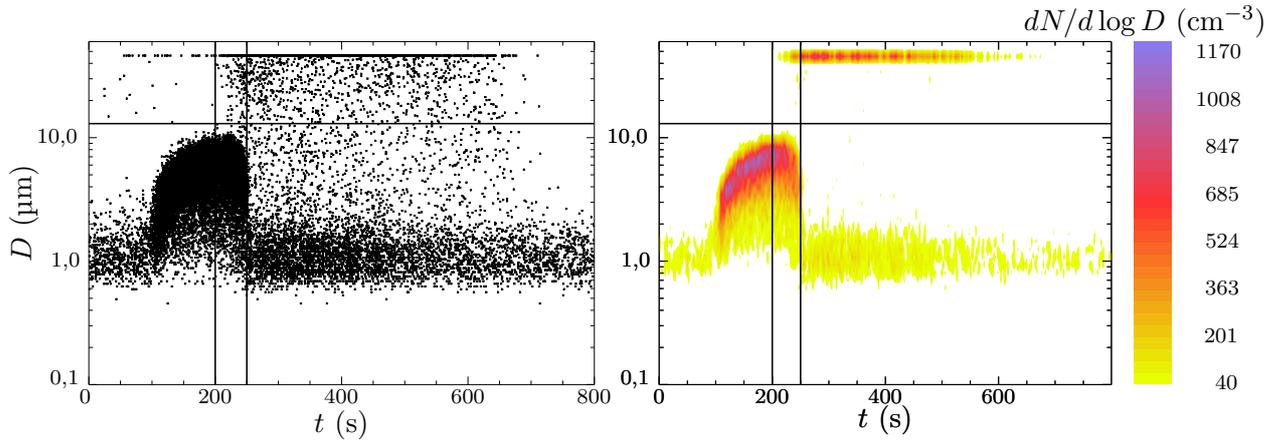


Abbildung 4.2: WELAS-Messung in Experiment IN05-17. *Links:* Rohdaten, jeder Punkt stellt ein detektiertes Tröpfchen, Aerosol- oder Eiskorn als Funktion der Zeit t und des Durchmessers D dar. *Rechts:* Isolinien der spektralen Anzahldichte $dN/d \log D$. *Horizontale Linien:* Partikel oberhalb werden als Eiskorn identifiziert; *vertikale Linien:* Beginn bzw. Ende der homogenen Eisknukleation im Experiment.

höchsten Messkanal eingeordnet. Dies wird in Abbildung 4.2 (*links*) durch die hohe Zahl von Partikeln mit maximaler Größe deutlich. Die horizontale Linie bei einem Durchmesser $D = 13 \mu\text{m}$ deutet die Durchmesser-Schwelle an, ab der detektierte Partikel in diesem Experiment als gefroren angenommen werden. Allerdings sind schon im Zeitintervall von 0 bis 200 s oberhalb der Schwelle für Eiskorn einige Eiskorn zu erkennen, die durch heterogene Gefrierprozesse auf festen Partikeln entstanden sind. Deren Anzahldichte ist aber mit einem Mittelwert von $0,3 \text{ cm}^{-3}$ im Zeitintervall zwischen 0 und 200 s im Vergleich zur später gebildeten maximalen Eiskornzahl $N_{eis} = 40 \text{ cm}^{-3}$ vernachlässigbar. Offensichtlich konnten durch das vorherige Spülen mit synthetischer Luft nicht alle Eiskeime aus dem Behälter entfernt werden. Die schnell zunehmende Anzahl der wachsenden Eiskorn nach 200 s entzieht den Tröpfchen flüssiges Wasser und lässt diese schnell schrumpfen. Die relative Feuchte bezüglich flüssigen Wassers fällt wieder unter 100 %. Es bleiben interstitielle Aerosol- und Eiskorn übrig. Das Aerosol ist wieder im Gleichgewicht mit seiner Umgebung und beginnt nach Beendigung des Pumpens nach 400 s und der darauf folgenden Erwärmung des Behältervolumens wieder auf seine Ausgangsgröße zu schrumpfen. Die Eiskorn wachsen noch, solange die relative Feuchte bezüglich Eis über 100 % liegt. Abbildung 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der An-

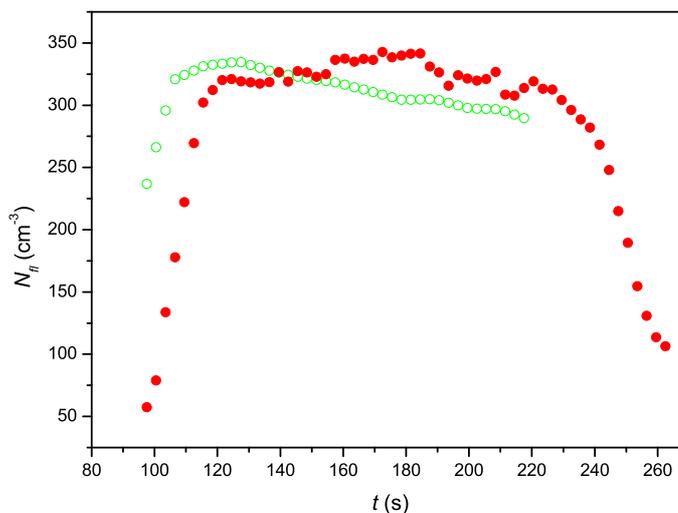


Abbildung 4.3: Anzahldichte N_{fi} der flüssigen Tröpfchen in Experiment IN05–17 als Funktion der Zeit t . *Rot:* Messung WELAS; *grün:* Messung FTIR.

zahlreiche flüssiger Tröpfchen, der von WELAS gemessen und unabhängig davon aus FTIR-Spektren abgeleitet wurde. Die Anzahl der von WELAS erfassten Tröpfchen ist zunächst wesentlich kleiner als die durch FTIR-Spektren abgeleitete Anzahl, bis alle Tröpfchen durch Wasseraufnahme in den Messbereich von WELAS angewachsen sind. Die Bestimmung der Anzahldichte und des Mediandurchmessers der Tröpfchenwolke mittels FTIR-Spektroskopie ist nur in Abwesenheit von Eis möglich.

In Abbildung 4.4 ist die zeitliche Entwicklung des Mediandurchmessers μ_N der Flüssigtröpfchen gezeigt, der durch Anpassen einer logarithmischen Normalverteilung (Gleichung 3.6) an die Anzahl-Größenverteilung der flüssigen Tröpfchen gewonnen wurde (Abbildung 4.2 *rechts*). Die WELAS-Messungen stimmen sehr gut mit den Mediandurchmessern, die aus FTIR-Spektren abgeleitet wurden, überein. Die FTIR-Spektren wurden mit einer Zeitaufösung von 10s aufgenommen und auf das Zeitgitter der WELAS-Messungen interpoliert. Die Breite σ der Anzahl-Größenverteilung der Tröpfchen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, beträgt typischerweise 1,2 bis 1,3. Als Linie von offenen schwarzen Kreisen ist in Abbildung 4.4 die geglättete Messung der relativen Wasserfeuchte eingezeichnet. Diese fällt nach Beendigung des Gefrierens bis zum Stopp des Pumpens nach 400s auf einen Wert nahe der Eissättigung. Die blaue Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Eisanzahl-dichte. Man kann davon ausgehen, dass die Bildung neuer Eispartikel nach 250s beendet ist (siehe Abschnitt 4.6) und der anschließende kurze Anstieg auf

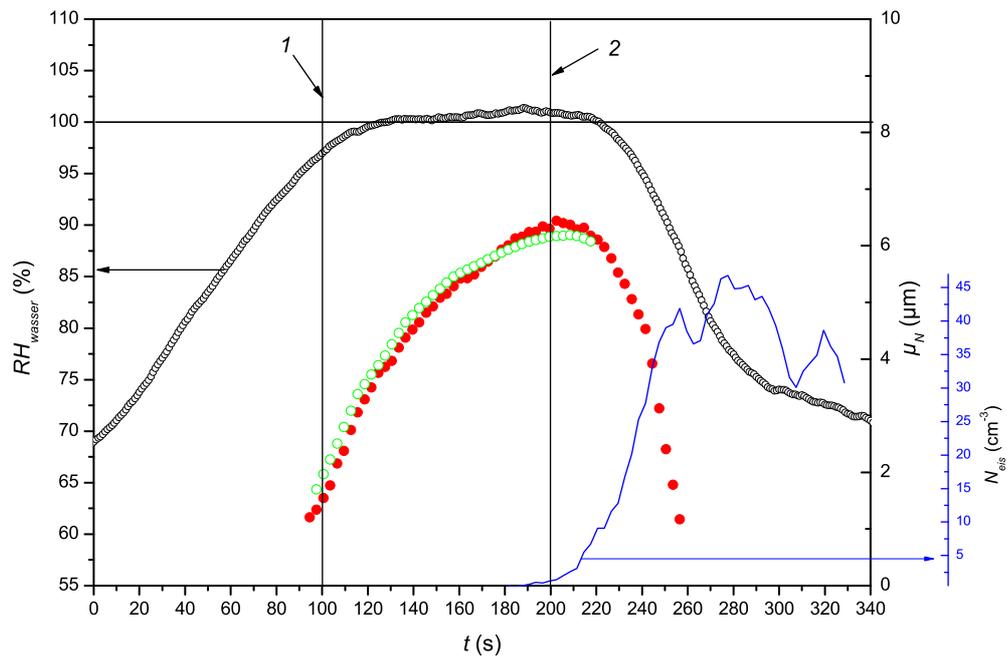


Abbildung 4.4: Entwicklung wichtiger Parameter in Experiment IN05-17 als Funktion der Zeit t . Schwarze Kreise: RH_{wasser} ; grüne Kreise: Mediantdurchmesser μ_N aus FTIR-Messung; rote Punkte: Mediantdurchmesser μ_N aus WELAS-Messung; blaue Linie: Eisanzahldichte N_{eis} ; Pfeil 1: Bildung einer unterkühlten Tröpfchenwolke; Pfeil 2: Beginn der Eisbildung.

unvollständige Durchmischung im Aerosolbehälter und die orientierungsabhängige Streulichtintensität der wachsenden Eispartikel verursacht wird. Durch das weitere Abpumpen des AIDA-Aerosolbehälters sowie durch Sedimentation und Deposition von Eispartikeln fällt die Eisanzahldichte wieder ab.

Abbildung 4.5 zeigt die zeitliche Entwicklung des Mediantdurchmessers μ_V der Volumen-Größenverteilung der Tröpfchen in den jeweils aufeinander folgenden Experimenten IN05-17, -18 und -19 bzw. IN07-10 und -11. Der Mediantdurchmesser μ_V der Volumen-Größenverteilung wird zur Berechnung der homogenen Eisnukleationsrate verwendet. Er steht mit dem Mediantdurchmesser μ_N und der Verteilungsbreite σ der Anzahl-Größenverteilung in folgendem Zusammenhang (Seinfeld und Pandis, 1998):

$$\log \mu_V = \log \mu_N + 3 \log^2 \sigma \quad (4.2)$$

Durch die Absenkung des Drucks und das anschließende Wiederbefüllen mit partikelfreier synthetischer Luft sinkt die Aerosolanzahldichte N_{Aerosol} im Aerosolbehälter

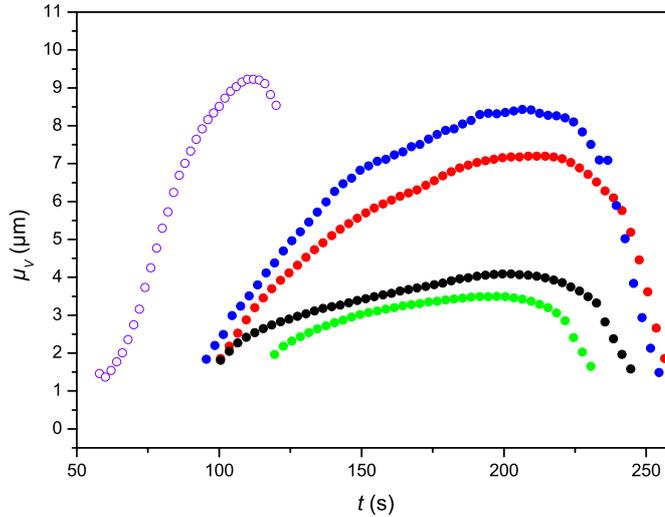


Abbildung 4.5: Mediantropfendurchmesser μ_V der Volumen-Größenverteilung der Tröpfchen als Funktion der Zeit t , ermittelt durch die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an WELAS-Messung für Experimente IN05-17 (rote Punkte), IN05-18 (blaue Punkte), IN05-19 (lila Kreise), IN07-10 (grüne Punkte) und IN07-11 (schwarze Punkte).

sukzessive von Experiment zu Experiment. Zusätzlich sorgt die Deposition und Sedimentation von Eispartikeln und Tröpfchen an der Behälterwand für eine Reduzierung der Aerosolanzahldichte. Als Folge der abnehmenden Aerosolanzahldichte wird der maximale Mediantropfendurchmesser der Tröpfchen in aufeinander folgenden Experimenten größer, da eine konstante Menge Wasserdampf einer geringer werdenden Anzahl von Kondensationskeimen zur Verfügung steht.

4.4 Ergebnisse

Wenn von einer volumenproportionalen temperaturabhängigen Nukleationsrate J_0 ausgegangen wird, kann diese aus Experimenten in Wolkenkammern mit Hilfe der beobachteten Eisbildungsrate dN_{eis}/dt , dem Medianvolumen der Tröpfchen V_{median} und der Anzahl der zum Gefrieren zur Verfügung stehenden Tröpfchen N_{fl} folgendermaßen berechnet werden (DeMott und Rogers, 1990):

$$J_0 = \frac{dN_{eis}/dt}{V_{median} N_{fl}} \quad (4.3)$$

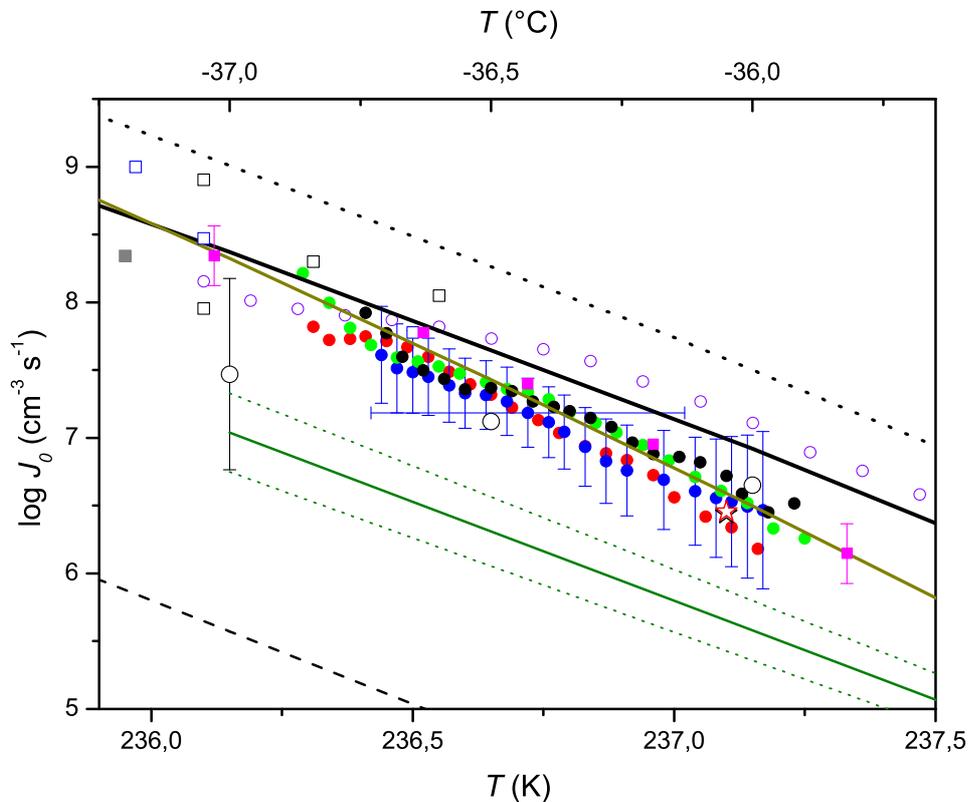


Abbildung 4.6: Homogene Eisnukleationsrate J_0 als Funktion der Temperatur T abgeleitet aus AIDA-Experimenten IN05-17 (rote Punkte), IN05-18 (blaue Punkte), IN05-19 (lila Kreise), IN07-10 (grüne Punkte) und IN07-11 (schwarze Punkte). Die Werte sind um alle bekannten systematischen Unsicherheiten korrigiert. Zudem sind Literaturwerte von Koop u.a. (2000) (schwarze Linie, $J = J(\Delta a_w) = J(1 - a_w^{eis})$), Koop u.a. (2000) (schwarz gepunktete Kurve, a_w^{eis} nach Murphy und Koop (2005)), Jeffery und Austin (1997) (dunkelgelbe Linie, Parametrisierung der Theorie von Jeffery und Austin (1997) durch Cotton und Field (2002)), Stöckel u.a. (2005) (dunkelgrüne Linie mit gepunkteten Unsicherheiten, $D = 80 \mu\text{m}$), DeMott und Rogers (1990) (schwarze offene Kreise, $D = 3$ bis $7 \mu\text{m}$), Krämer u.a. (1999) (rosa Quadrate, $D = 60 \mu\text{m}$), Krämer u.a. (1996) (graues Quadrat, $D = 50 \mu\text{m}$), Duft und Leisner (2004b) (roter Stern: $D = 98 \mu\text{m}$, blauer Stern: – fast identisch mit rotem Stern und kaum zu unterscheiden – $D = 38 \mu\text{m}$), Wood u.a. (2002) (blaue offene Quadrate: $D = 66 \mu\text{m}$, schwarze offene Quadrate: $D = 40 \mu\text{m}$) und Taborek (1985) (schwarz gestrichelte Linie, $D = 6$ bzw. $300 \mu\text{m}$) gezeigt.

In Gleichung (4.3) ist die Annahme enthalten, dass ein gefrierendes Tröpfchen den Mediandurchmesser μ_V der Volumen–Größenverteilung habe, für dessen Volumen $V_{median} = \frac{1}{6} \pi \mu_V^3$ gilt. Diese Annahme ist unvermeidbar, da im Experiment einem gefrorenen Partikel nachträglich kein Volumen zum Zeitpunkt des Gefrierens zugeordnet werden kann. Sie ist berechtigt, wenn der größte Anteil des flüssigen Volumens aus Tröpfchen mit diesem Durchmesser besteht bzw. die Verteilungsbreite σ der Tröpfchenverteilung klein ist (DeMott und Rogers, 1990). Gleichung (4.3) enthält weiterhin die Annahme, dass die Zeitdifferenz zwischen dem Moment der Bildung des kritischen Keims und der vollständigen Kristallisation des Tröpfchens vernachlässigbar ist. Stöckel (2001) konnte experimentell nachweisen, dass Tröpfchen mit einem Durchmesser $D = 70 \mu\text{m}$ bei einer Temperatur von $T = -35^\circ\text{C}$ innerhalb von 0,08 bis 0,2 s vollständig gefrieren.

In Abbildung 4.6 sind die dekadischen Logarithmen der homogenen Nukleationsraten in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt, wie sie sich nach Gleichung (4.3) für die Experimente IN05–17, –18 und –19 sowie IN07–10 und –11 ergeben. Die Daten sind um systematische Fehler korrigiert, die im Folgenden erläutert werden. Es zeigt sich – mit Ausnahme von Experiment IN05–19 – eine sehr gute Übereinstimmung der Nukleationsraten sowohl bei den direkt aufeinander folgenden Experimenten als auch bei den unabhängigen Experimentserien. Zum Vergleich sind in der Abbildung Parametrisierungen und Messwerte der homogenen Eisnukleationsrate in Wasser aus der Literatur gezeigt, die in Abschnitt 4.5 diskutiert werden.

Die zur Berechnung der homogenen Nukleationsrate notwendige Eisbildungsrate dN_{eis}/dt wurde aus dem gemessenen zeitlichen Verlauf der Eisanzahldichte mit Hilfe der Software IDL berechnet. Dazu wird ein quadratisches Polynom an jeweils drei benachbarte Werte der Eisanzahldichte N_{eis} angepasst. Die Ableitung am mittleren Datenpunkt ergibt die Eisbildungsrate dN_{eis}/dt am entsprechenden Zeitpunkt. Der zeitliche Verlauf der gemessenen Eisbildungsrate ist für Experiment IN05–18 in Abbildung 4.7 (*rechts*) in schwarzen Punkten dargestellt.

Zur Abschätzung der statistischen Unsicherheit der Eisbildungsrate dN_{eis}/dt wird an den gemessenen zeitlichen Verlauf der Eisanzahldichte ein glatter Verlauf der Eisanzahldichte angepasst (Abbildung 4.7 *links*). Die Ableitung dieser Funktion liefert die glockenförmige Kurve in Abbildung 4.7 (*rechts*). Die Abweichungen dieser beiden Verläufe der Eisbildungsrate wird als Unsicherheit der gemessenen Eisbildungsrate dN_{eis}/dt verwendet. Zusammen mit den geschätzten Unsicherheiten für

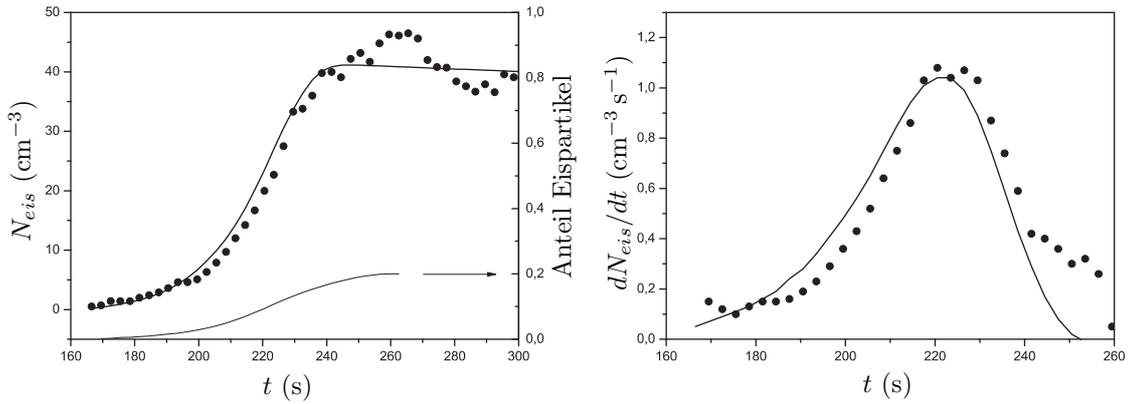


Abbildung 4.7: Experiment IN05–18. *Links:* gemessener Verlauf der Eisanzahldichte N_{eis} (schwarze Punkte) und nach Gleichung (4.4) angepasster Verlauf (dicke obere Linie) als Funktion der Zeit t ; dünne untere Linie: Anteil der gefrorenen Tröpfchen als Funktion der Zeit. *Rechts:* Rate der Eisbildung dN_{eis}/dt aus Messung (Punkte) und Anpassung (Linie) als Funktion der Zeit t .

die Anzahl der flüssigen Partikel (10 %) und dem Mediandurchmesser der Anzahl-Volumenverteilung der Tröpfchen (20 %) ergibt sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz eine Größtfehlerabschätzung der homogenen Nukleationsrate, wie sie in Abbildung 4.6 für Experiment IN05–18 exemplarisch dargestellt ist.

Der berechnete zeitliche Verlauf der Eisanzahldichte $N_{eis}(t)$, der in Abbildung 4.7 als dicke Linie dargestellt ist, wird mit Hilfe von folgendem Zusammenhang, der auf Gleichung (2.6) basiert, gewonnen:

$$\Delta N_{eis}(t_i) = N_{fl}(t_i) V_{median}(t_i) J^*(t_i) \Delta t \quad (4.4)$$

Dabei bedeutet ΔN_{eis} die Anzahldichte der im i -ten Zeitintervall der Dauer $\Delta t = 3$ s neu gebildeten Eispartikel. Der zeitliche Verlauf der berechneten Eisanzahldichte $N_{eis}(t)$ ergibt sich durch Addieren aller $\Delta N_{eis}(t_i)$, für die $t_i \leq t$ gilt. J^* bezeichnet die in folgender Weise modifizierte homogene Eisnukleationsrate nach der Δa_w -Parametrisierung für reines Wasser:

$$\log J^*(T) = a \log J(T) + b \quad (4.5)$$

Die freien Parameter a und b in Gleichung (4.5) sorgen für eine Änderung der Steigung bzw. eine vertikale Verschiebung von $\log J$. Dieses Vorgehen erscheint gerecht-

fertigt, da der dekadische Logarithmus der homogenen Nukleationsrate nach der Δa_w -Parametrisierung im betrachteten Temperaturintervall nahezu linear mit der Temperatur skaliert. Die Abnahme der Eisanzahldichte durch die Evakuierung des Aerosolbehälters wurde in der Anpassungsprozedur nach Gleichung (4.4) beachtet und zeigt sich nach Ende des Gefrierereignisses durch eine leichte Abnahme der berechneten Eisanzahldichte (dicke obere Linie in Abbildung 4.7 *links*).

Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung im AIDA-Aerosolbehälter beträgt $\pm 0,3$ K. Dieser Wert ist für einen Datenpunkt in Abbildung 4.6 als horizontaler Fehlerbalken eingezeichnet und gilt – unabhängig von der Kühlrate – für alle Experimente. Diese Temperaturunsicherheit korrespondiert zu einer absoluten Unsicherheit $\Delta \log J_0 = 0,5$ (J_0 in $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) bzw. zu einer Unsicherheit der Nukleationsrate J_0 um einen Faktor $10^{0,5} \approx 3,2$. Für diese Abschätzung der Unsicherheit wurde die Steigung der homogenen Nukleationsrate nach Jeffery und Austin (1997) verwendet (siehe Abbildung 4.6).

Alle experimentell bestimmten Nukleationsraten wurden systematisch um $\Delta T = 0,05$ K hin zu tieferen Temperaturen verschoben. Grund dafür sind die Temperaturfluktuationen um die mittlere Gastemperatur im Aerosolbehälter der AIDA. Mit einem ultraschnellen NTC-Temperatursensor wurde in einem früheren Experiment die Homogenität der Durchmischung des Volumens bestimmt. Wird die Verteilung der gemessenen Abweichung von der mittleren Temperatur mit der Nukleationsrate J_0 gewichtet, ergibt sich eine „gewichtete mittlere Temperatur“, die um 0,05 K geringer ist als die mittlere Temperatur.

Eine weitere systematische Unsicherheit bei der Bestimmung der homogenen Nukleationsrate entsteht durch die Zeitdifferenz δt zwischen Entstehen eines kritischen Keims in einem unterkühlten Tröpfchen und der Detektion eines Eispartikels im Sensor von WELAS. Dieser Wert ist wichtig für die Zuordnung eines Nukleationsereignisses zu einer Temperatur und wird umso wichtiger, je größer die Kühlrate ist. Da weder die Form der entstehenden Eispartikel noch deren Streufunktion und Wachstumsverhalten bekannt sind, kann nur eine Obergrenze für die Zeitdifferenz δt abgeschätzt werden, wenn man annimmt, dass ein sphärisches Tröpfchen mit dem Mediandurchmesser nach dem Gefrieren seine Form behält und durch Diffusionswachstum über die angenommene Eisschwelle wächst. Diese Zeitdifferenz wurde für jedes Experiment nach der Formel von Pruppacher und Klett (1997) für das Depositionswachstum eines sphärischen Eispartikels individuell berechnet und der

gemessene zeitliche Verlauf der Eisanzahldichte entsprechend korrigiert. Während diese Zeitkorrektur bei den Experimenten, die mit geringer Kühlrate durchgeführt wurden, eine Verschiebung der Nukleationsraten um $+0,08\text{ K}$ auf der Temperaturachse zur Folge hat, resultiert sie bei Experiment IN05–19 in einer Verschiebung um $+0,23\text{ K}$. Für die Abweichung der Nukleationsraten aus Experiment IN05–19 von den übrigen Experimenten können folgende zusätzliche Faktoren ursächlich sein:

- Die Temperaturmessung wird grundsätzlich um die Trägheit der Temperatursensoren korrigiert. Diese Zeitkorrektur von 3 s kann in Experiment IN05–19 mit seiner hohen Kühlrate eine Unsicherheit von einigen Zehnteln Kelvin verursachen.
- Die Gefrierphase der Tröpfchen in Experiment IN05–19 war mit einer Dauer von 20 s wesentlich kürzer als in Experimenten mit geringerer Kühlrate, in denen sie sich über einen Zeitraum von 60 s erstreckte. Dabei gefror ein relativ hoher Anteil (68%) der Tröpfchen. Die vielen Eispartikel sorgten durch ihr Wachstum für schnell schrumpfende flüssige Tröpfchen. Der sich sehr rasch ändernde Mediandurchmesser der Tröpfchen konnte weniger präzise als Funktion der Zeit gemessen werden. Diese Unsicherheit setzt sich in der Berechnung der homogenen Eisnukleationsrate fort. Der beobachtete Zusammenhang zwischen Kühlrate und Dauer des Gefrierereignisses ist qualitativ konsistent mit der Parametrisierung von Kärcher und Lohmann (2002b), die bei zunehmender Kühlrate eine kürzer werdende Gefrierphase prognostiziert.
- Die Einteilung in Zeitintervalle scheint bei Experimenten mit geringer Kühlrate gerechtfertigt, da sich die Temperatur hier typischerweise um weniger als $0,04\text{ K}$ während eines Zeitintervalls der Dauer $\Delta t = 3\text{ s}$ ändert. Trotz des kürzeren Zeitintervalls von 2 s steigt im schnellen Expansionsexperiment IN05–19 dieser Wert auf $0,12\text{ K}$.

Für den in Abschnitt 4.5 beschriebenen Vergleich der Daten aus AIDA-Experimenten mit Literaturdaten wird Experiment IN05–19 aufgrund der oben aufgeführten experimentellen Unsicherheiten ausgeklammert.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Eisnukleationsmessungen an Wassertropfchen zusammengefasst. Die Nukleationsrate J_0 ist jeweils für diejenige Temperatur angegeben, bei der die statistische Unsicherheit der Messung ihr Minimum

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Gefrierexperimente an Wassertröpfchen. Aufgeführt sind die Kühlrate in der Gefrierphase, der dekadische Logarithmus der Nukleationsrate J_0 mit der geringsten Unsicherheit, die dazugehörige Temperatur, der maximale Durchmesser μ_V der gefrierenden Tröpfchen sowie der maximale Anteil der gefrorenen Tröpfchen.

Exp. Nr.	Kühlrate (K min ⁻¹)	log J_0 J_0 in cm ⁻³ s ⁻¹	Temperatur (K)	Max. Tröpfchen- durchmesser μ_V (μm)	Anteil gefrorener Tröpfchen (%)
IN05-17	-0,7	7,49 ± 0,80	236,6	7,2	18
IN05-18	-0,7	7,27 ± 0,75	236,7	8,4	20
IN05-19	-2,3	8,16 ± 0,75	236,6	9,2	68
IN07-10	-0,8	7,41 ± 0,84	236,6	3,5	6
IN07-11	-0,8	7,36 ± 0,80	236,6	4,1	5

erreicht. Der entsprechende Zeitpunkt koinzidiert mit dem Moment der höchsten Eisbildungsrate. Der angegebene Logarithmus des Größtfehlers der Nukleationsrate vereint die statistischen Unsicherheiten der Messung mit der systematischen Unsicherheit, die durch die Kalibration der Temperatursensoren entsteht. Diese beiden Beiträge sind in Abbildung 4.6 getrennt dargestellt. Der angegebene Anteil der gefrorenen Tröpfchen entspricht dem maximalen Verhältnis der Anzahldichte von Eispartikeln und Tröpfchen. Der zeitliche Verlauf dieser Größe ist in Abbildung 4.7 (*links*) für Experiment IN05-18 eingezeichnet. Bei den Experimenten mit moderaten Kühlraten ist trotz der unterschiedlichen Tröpfchenanzahldichte die Anzahldichte der entstehenden Eispartikel vergleichbar. Die maximale Eisanzahldichte lag zwischen 36 cm⁻³ in Experiment IN07-10 und 42 cm⁻³ in Experiment IN05-18. Offenbar wird diese Zahl weniger von der Anzahl der zum Gefrieren zur Verfügung stehenden Tröpfchen als vielmehr von der Kühlrate bestimmt. Diese Beobachtung ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Parametrisierung von Kärcher und Lohmann (2002b), die bei diesen Bedingungen eine Abhängigkeit der Anzahl der gefrierenden Tröpfchen im Wesentlichen von der Kühlrate prognostiziert.

4.5 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der AIDA-Messungen mit ausgewählten Literaturdaten verglichen. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der in Abschnitt 2.4 vorgestellten Diskussion der volumen- und oberflächenabhängigen homogenen Eisnukleation.

Anderson u.a. (1980) und Hagen u.a. (1981) nutzten zur Untersuchung des Gefrierens unterkühlter Wassertröpfchen eine Wolkenkammer, die auf einer Idee von Charles T.R. Wilson¹ basiert. Dazu wurde das Volumen einer zylinderförmigen gekühlten Kammer (Durchmesser ca. 37 cm) mittels eines Kolbens extrem schnell expandiert. Die Temperatur des Volumens wird dabei in weniger als einer Sekunde um etwa 30 K reduziert. Die entstehende hohe relative Feuchte, die abhängig von der Temperatur des Volumens vor der Expansion ist und bis zu 600 % betragen kann, führt durch homogene Kondensation von Wasserdampf zur Bildung von Wassertröpfchen. Das unmittelbar folgende Gefrieren der Tröpfchen wurde fotografisch festgehalten. Zur Ableitung einer temperaturabhängigen Eisnukleationsrate mussten Hagen u.a. (1981) Annahmen über die Anzahl der entstehenden Tröpfchen sowie deren Volumen und Temperatur machen. Der mittlere Durchmesser der entstehenden Tröpfchen, der auf $D = 0,2 \mu\text{m}$ geschätzt wurde, ist bemerkenswert klein. Die homogene Eisnukleationsrate J_0 wurde in einem Temperaturbereich $228,3 \text{ K} \leq T \leq 232,8 \text{ K}$ bestimmt. Eine Extrapolation dieser Werte in den Temperaturbereich, in dem die AIDA-Experimente durchgeführt wurden, ergibt Werte für J_0 , die vier Größenordnungen größer als die AIDA-Daten sind und in Abbildung 4.6 nicht mehr darstellbar sind.

Taborek (1985) verwendete ein adiabatisches Kalorimeter, um die homogene Eisnukleationsrate in Wassertröpfchen verschiedener Größen zu bestimmen, die von einer Ölmatrix umgeben waren. Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt, benutzte Taborek zwei verschiedene Öle zur Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion. Während bei einem Öl die Eisnukleationsraten exakt mit dem Volumen skalierten, konnte bei Verwendung eines anderen Öls eine Proportionalität der Bildung kritischer Keime zur Oberfläche gefunden werden. In Abbildung 4.6 sind die Messwerte der homogenen Nukleationsrate in Wassertröpfchen von Taborek (1985) als schwarz gestrichelte Linie wiedergegeben. Hierfür wurden diejenigen Daten gewählt, die als vo-

¹Schottischer Physiker (1869–1959)

lumenabhängig betrachtet werden können. Während die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate mit anderen Literaturdaten übereinstimmt, bleibt die Frage offen, warum die Nukleationsraten ca. zwei Größenordnungen niedriger sind als die übrigen Werte. Pruppacher (1995) spekuliert in diesem Zusammenhang, dass sich Bestandteile des Öls in den Wassertröpfchen gelöst und somit zu einer Absenkung der Gefriertemperatur geführt haben könnten.

DeMott und Rogers (1990) nutzten eine Wolkenkammer, die – ähnlich wie der AIDA–Aerosolbehälter – evakuierbar ist. Diese enthält einen Behälter aus Kupfer mit einem Volumen von $1,2\text{ m}^3$, dessen Wand mit der gleichen Rate gekühlt werden kann, mit der sich das Volumen durch die Druckreduktion abkühlt. Damit sollen die Wandeinflüsse verhindert werden, die bei der AIDA einen Wärme- und Feuchtefluss in das Volumen verursachen. Zwar kann die Wand als Wärmequelle ausgeschaltet werden, jedoch wird bei Überschreitung der Eissättigung ($S_{eis} = 1,00$) die Übersättigung durch die Bildung einer dünnen Eisschicht auf der Wand abgebaut. DeMott und Rogers verwendeten Lösungen verschiedener Salze, die partikelförmig als Kondensationskeime bei der Bildung von unterkühlten Wolkentröpfchen dienen. Es konnte keine Abhängigkeit der Eisbildung vom verwendeten Aerosol gefunden werden. Für den Nachweis von Eispartikeln wurde ein optischer Partikelzähler verwendet, der Eispartikel erfasst, die durch Sedimentation den am Boden der Kammer befindlichen Detektor erreichen. Diese Technik macht eine Zeitkorrektur des gemessenen Verlaufs der Eisanzahldichte notwendig, die je nach Temperatur zwischen 30 und 75 s beträgt. Die relative Unsicherheit der Anzahldichte der Eispartikel wird mit 30 % angegeben. Die Ergebnisse von DeMott und Rogers (1990) sind in Abbildung 4.6 durch schwarze offene Kreise dargestellt. Die homogene Nukleationsrate J_0 , die an Tröpfchen mit Durchmessern zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $7\ \mu\text{m}$ gemessen wurde, stimmt mit den Ergebnissen aus den AIDA–Messungen relativ gut überein, die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate ($d \log J_0 / dT$) ist jedoch deutlich flacher. Die temperaturunabhängige Unsicherheit der Messung ist exemplarisch für eine Temperatur eingezeichnet.

Die Frage, ob die Eisnukleation proportional zur Oberfläche oder zum Volumen eines Tröpfchens ist, lässt sich durch den Vergleich der Eisbildungsraten an Tröpfchen mit möglichst verschiedenen Volumen- bzw. Oberflächenverhältnissen beantworten. Duft und Leisner (2004b) konnten durch Extrapolation ihrer Messungen zeigen, dass das Gefrieren von Wassertröpfchen zumindest bis zu einem kleinsten Durch-

messer von $8\ \mu\text{m}$ ein volumenproportionaler Prozess ist. Dafür wurde das Gefrieren von Tröpfchen mit Durchmessern von 38 und $98\ \mu\text{m}$, die in einer kühlbaren elektrodynamischen Falle levitiert waren (siehe Abschnitt 3.6), untersucht. Wenn die Eiskernung als volumenabhängig betrachtet wird, ergeben sich für die beiden Tröpfchengrößen homogene Eiskernungsraten J_0 , die in einem Verhältnis von $1 : 1,04$ zueinander stehen. In Abbildung 4.6 sind die Werte, die in der logarithmischen Darstellung nicht mehr unterscheidbar sind, als blauer und roter Stern dargestellt. Bei Annahme einer ausschließlich oberflächenabhängigen Eiskernung ergeben sich Nukleationsraten J_0 , die in einem Verhältnis von $1 : 0,40$ zueinander stehen (siehe Abbildung 4.8). Aus dem Verhältnis der homogenen volumenabhängigen Eiskernungsraten und den Durchmessern der beiden untersuchten Tröpfchengrößen wurde von Duft und Leisner der hypothetische Durchmesser D_c eines Tröpfchens ermittelt, der dem maximalen Durchmesser entspricht, für den ein oberflächenabhängiges Gefrieren anhand dieser Experimente ausgeschlossen werden kann. Mit den sehr kleinen experimentellen Unsicherheiten der Messungen ergibt sich $D_c = 8\ \mu\text{m}$. Wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich wird, stimmen die Messungen von Duft und Leisner (2004b) mit den AIDA-Messungen bei Annahme einer volumenproportionalen Nukleationsrate nahezu perfekt überein, obwohl sich die Volumina der größten ($D = 98\ \mu\text{m}$) und kleinsten Tröpfchen ($D = 3,3\ \mu\text{m}$) um einen Faktor $26\,200$ unterscheiden. Bei einer oberflächenabhängigen Interpretation des Gefrierprozesses unterscheiden sich die AIDA-Resultate und die Experimente in der Falle um ein Vielfaches (siehe Abbildung 4.8).

Während sich in Paul-Fallen Tröpfchen bis zu einem kleinsten Durchmesser von etwa $D = 10\ \mu\text{m}$ untersuchen lassen (Shaw u.a., 2000), ist mittels der AIDA die Herstellung und Beobachtung von Tröpfchenpopulationen mit weitaus kleineren Durchmessern ($D \approx 3\ \mu\text{m}$) möglich. Vergleicht man die AIDA-Messungen der homogenen Nukleationsrate (Tabelle 4.1) bei einer Temperatur von $T = 236,6\ \text{K}$, so steht die homogene Volumennukleationsrate in den Tröpfchen mit den größten Durchmessern (Experiment IN05–18, $D = 7,5\ \mu\text{m}$) zur Nukleationsrate in den Tröpfchen mit den geringsten Durchmessern (IN07–10, $D = 3,5\ \mu\text{m}$) in einem Verhältnis von $1 : 1,07$. Bei dieser Temperatur ist die Unsicherheit der Messung in den Experimenten IN07–10, IN07–11 und IN05–17 am geringsten. Die Nukleationsrate in Experiment IN05–18, die bei einer um $0,1\ \text{K}$ höheren Temperatur mit der geringsten Unsicherheit bestimmt wurde, wurde mit Hilfe der Steigung der Nukleationsrate von

Jeffery und Austin (1997) zur Temperatur $T = 236,6\text{ K}$ extrapoliert. Die theoretischen Werte von Jeffery und Austin (1997) geben die AIDA-Daten sehr gut wieder (siehe Abbildung 4.6). Die in Abbildung 4.8 dargestellten oberflächenproportionalen AIDA-Nukleationsraten stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein. Betrachtet man jedoch das Verhältnis der Nukleationsraten der Tröpfchen mit der größten Volumendifferenz, ergibt sich mit einem Wert von $1 : 1,74$ eine größere Abweichung als im Fall der volumenproportionalen Werte. Die größte Differenz in der Nukleationsrate zeigen die Experimente IN07–11 und IN05–17 mit einem Verhältnis der volumenproportionalen Werte von $1 : 1,35$ und einem Verhältnis von $1 : 2,51$ der oberflächenproportionalen Nukleationsraten. Damit erscheint ein Gefrierprozess, der an der Grenzfläche zwischen Wasser und umgebendem Medium abläuft, unwahrscheinlicher als ein volumenproportionaler Prozess.

Auch die Umrechnung der homogenen Nukleationsraten, die von Krämer u.a. (1999) an Einzeltröpfchen (Tröpfchendurchmesser $60\text{ }\mu\text{m}$) in einer elektrodynamischen Falle gemessen wurden, in oberflächenabhängige Werte nach Gleichung (2.22) erbringt keinen Hinweis auf einen Gefrierprozess, der von der Oberfläche der Tröpfchen dominiert wird. Die volumenproportionalen Werte stimmen sowohl gut mit den AIDA-Messungen als auch den Werten von Duft und Leisner (2004b) überein. In Abbildung 4.8, in der die Werte als oberflächenabhängige Nukleationsraten dargestellt sind, wird insbesondere die Abweichung der Messwerte in elektrodynamischen Fallen von Duft und Leisner und Krämer u.a. gegenüber den konvertierten AIDA-Daten evident, die an wesentlich kleineren Tröpfchen gemessen wurden. Werden die Werte der homogenen Eisknukleationsrate von Hagen u.a. (1981) in oberflächenabhängige Nukleationsraten umgerechnet, reduzieren sich die Abweichungen gegenüber den AIDA-Werten auf 2,5 Größenordnungen (Abbildung 4.8). Aufgrund der großen experimentellen Unsicherheiten in der Studie von Hagen u.a. (1981) kann dies jedoch kaum als Indiz für eine bevorzugte Bildung des kritischen Eiskeims an der Oberfläche unterkühlter Tröpfchen gewertet werden. Die Umrechnung der Werte von DeMott und Rogers (1990) in oberflächenabhängige Nukleationsraten ergibt weder eine Verbesserung noch eine Verschlechterung der Übereinstimmung gegenüber den AIDA-Messungen. Die Messwerte von Taborek (1985), die als oberflächenabhängig betrachtet werden können, sind in Abbildung 4.8 durch eine schwarz gestrichelte Gerade dargestellt. In diesen Experimenten ist das Gefrieren offenbar vom umgebenden Öl beeinflusst, sodass ein direkter Vergleich mit experimentellen

Daten, die aus Gefriermessungen an von Luft umgebenen Tröpfchen abgeleitet wurden, nicht möglich ist. Einzig die Daten von Stöckel u.a. (2005), die mittels einer elektrodynamischen Falle gewonnen wurden, resultieren bei einer Umrechnung in oberflächenproportionale Werte in geringere Abweichungen gegenüber den übrigen Datensätzen.

Insgesamt kann geschlossen werden, dass auf Basis der diskutierten Literaturdaten und den vorgestellten AIDA-Experimenten mit den Kriterien von Tabazadeh u.a. (2002b) eine bevorzugte Bildung des kritischen Keims an der Oberfläche unterkühlter Wassertröpfchen zur Initiierung des Gefrierens nicht belegt werden kann. Die AIDA-Daten stimmen sowohl untereinander als auch gegenüber Literaturdaten besser überein, wenn sie proportional zum Volumen der Tröpfchen ausgedrückt werden.

4.6 Einfluss des Aerosols auf den Gefrierprozess

Zur Herstellung der Wassertröpfchen, deren Gefrierverhalten untersucht wurde, war es unumgänglich, ein Aerosol in den AIDA-Aerosolbehälter zu geben, dessen Partikel als Kondensationskeime wirken konnten. Um den Einfluss der in den Tröpfchen gelösten Schwefelsäure auf den Gefrierprozess abzuschätzen, wurde in einem ersten Schritt die zeitliche Entwicklung der Wasseraktivität a_w eines Tröpfchens mit dem Mediandurchmesser μ_V berechnet. Die Abschätzung wird im Folgenden für Experiment IN05-17 exemplarisch gezeigt, ist aber für alle fünf Experimente, aus denen die homogene Eisknucleationsrate abgeleitet wurde, gültig. Das Gesetz von Raoult² setzt die relative Dampfdruckerniedrigung $\Delta e/e_w$ bzw. die Wasseraktivität a_w in Beziehung zur Anzahl der gelösten Mole n_s eines Stoffes in n_w Mol Wasser (ausgedrückt als Molenbruch χ):

$$\frac{i_s n_s}{n_w + i_s n_s} = \chi_s = 1 - \chi_w \approx \frac{\Delta e}{e_w} = 1 - a_w \quad (4.6)$$

Wenn ein Schwefelsäuremolekül in einer Lösung vollständig dissoziiert, gilt für die Anzahl der Ionen, in die ein H_2SO_4 -Molekül dissoziiert, $i_s = 3$ (van't Hoff Faktor). Im Grenzfall der unendlichen Verdünnung geht in Gleichung (4.6) das Un-

²Französischer Physiker und Chemiker (1839–1901)

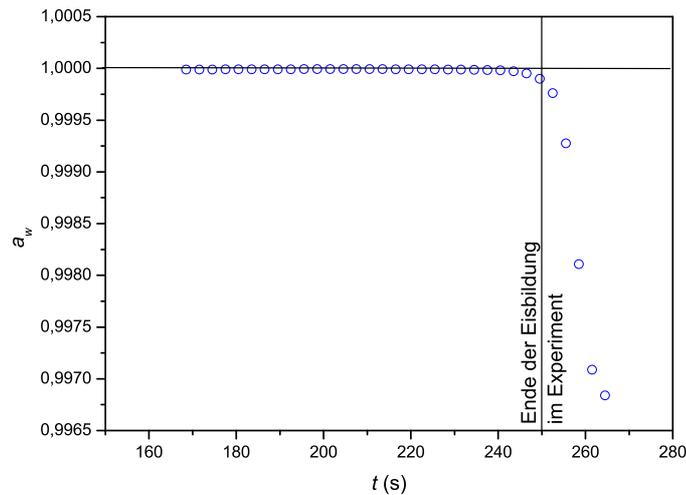


Abbildung 4.9: Berechnete zeitliche Entwicklung der Wasseraktivität eines Tröpfchens in Experiment IN05–17. *Waagrechte Linie:* Wasseraktivität eines reinen Wassertröpfchens ($a_w = 1$).

gefährzeichen in ein Gleichheitszeichen über. In der folgenden Abschätzung wird auf die Einführung von Aktivitätskoeffizienten, welche die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen berücksichtigen, verzichtet, da die Tröpfchen sehr stark verdünnte Lösungen darstellen.

Die als konstant angenommene Anzahl n_s der Mole der Schwefelsäure wurde aus der Größe des Tröpfchens vor Beginn des Experiments bei statischen Bedingungen und dem AIM-Modell, das die Zusammensetzung liefert, berechnet. Zusammen mit der Anzahl der Mole Wasser n_w , die aus der zeitabhängigen Tröpfchengröße abgeleitet wurde, kann aus Gleichung (4.6) die zeitliche Entwicklung der Wasseraktivität a_w näherungsweise berechnet werden. Diese ist für Experiment IN05–17 in Abbildung 4.9 dargestellt. Zu Beginn des Gefrierens bei 200 s ist die Wasseraktivität des Tröpfchens mit einem Wert von 0,99996 praktisch identisch mit der von reinem Wasser ($a_w = 1$). Erst am Schluss des Gefrierereignisses bei 250 s beginnt sie deutlich abzunehmen, da das Volumen der Tröpfchen bei konstanter Schwefelsäuremasse abnimmt.

Mit Hilfe der Δa_w -Parametrisierung (siehe Abschnitt 2.3.2), der berechneten zeitlichen Entwicklung der Wasseraktivität und der gemessenen Temperatur kann der Einfluss der gelösten Schwefelsäure auf das Gefrieren der Tröpfchen abgeschätzt werden. In Abbildung 4.10 wird die berechnete zeitliche Entwicklung der Nukleations-

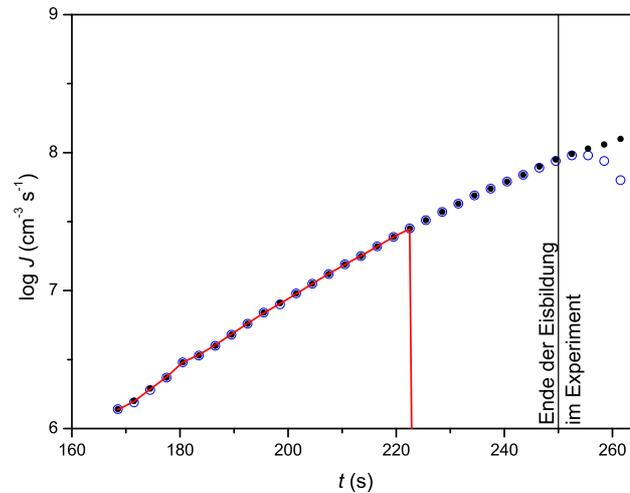


Abbildung 4.10: Berechnete zeitliche Entwicklungen der homogenen volumenproportionalen Nukleationsrate J für Experiment IN05–17. *Schwarze Punkte:* für reines Wasser; *blaue Kreise:* für Lösung mit berechneter Wasseraktivität; *rote Linie:* für Gleichgewicht mit relativer Feuchte der Umgebung (jeweils nach Δa_w -Parametrisierung)

rate im Tröpfchen durch blaue Kreise gezeigt, dessen Wasseraktivität in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Der Vergleich mit der Eismukleationsrate in reinem Wasser, die sich ebenfalls aus der Δa_w -Parametrisierung ergibt, zeigt, dass erst nach Ende des Gefrierereignisses bei 250 s die Nukleationsrate des Lösungströpfchens signifikant von der Nukleationsrate in reinem Wasser abweicht. Dies ist eine Folge des schnell abnehmenden Mediandurchmessers μ_V der flüssigen Tröpfchen bei konstanter Masse der gelösten Schwefelsäure. Daraus folgt eine abnehmende Wasseraktivität der Tröpfchen. Die rote Kurve in Abbildung 4.10 zeigt die zeitliche Entwicklung der homogenen Nukleationsrate J unter der Annahme, dass für die Wasseraktivität der Tröpfchen $a_w = RH_{\text{Wasser}}/100\%$ gilt. Der Verlauf der relativen Feuchte RH_{Wasser} ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Offensichtlich wäre das Gefrierereignis in diesem Fall, in dem die Tröpfchen sich im Gleichgewicht mit der relativen Feuchte der Umgebung befinden, wesentlich früher beendet. Die diffusionslimitierte Abgabe des Wassers durch die verdunstenden Tröpfchen führt damit zu einer Verlängerung der Gefrierphase.

Mit Hilfe von Gleichung (2.6), der gemessenen zeitabhängigen Anzahldichte $N_{f,t}$ und dem gemessenen zeitabhängigen Mediandurchmesser μ_V der Tröpfchen wurde mit den in Abbildung 4.10 in blauen Kreisen und schwarzen Punkten dargestell-

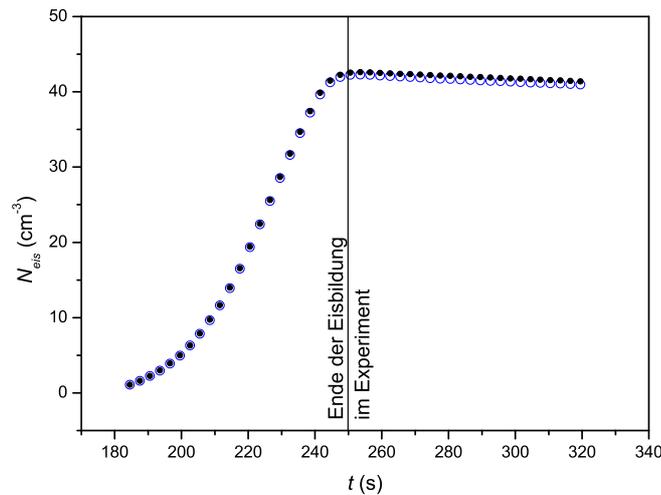


Abbildung 4.11: Mit Hilfe der gemessenen Anzahl N_{fl} und des gemessenen Medianvolumens V_{median} der Tröpfchen berechnete Eisanzahldichte N_{eis} nach Δa_w -Parametrisierung für reine Wassertröpfchen (Wasseraktivität $a_w = 1$, schwarze Punkte) und Lösungströpfchen (a_w berechnet nach Gleichung (4.6), blaue Kreise) als Funktion der Zeit t (Experiment IN05–17).

ten Nukleationsraten für jedes Zeitintervall von 3s die erwartete Eisanzahldichte ΔN_{eis} berechnet. Der zeitliche Verlauf der Eisanzahldichte $N_{eis}(t)$, der in Abbildung 4.11 dargestellt ist, ergibt sich durch Addieren aller $\Delta N_{eis}(t')$, für die $t' \leq t$ gilt. Vergleicht man nun die zeitlichen Entwicklungen der Eisanzahldichten, die sich mit den Nukleationsraten für reines Wasser und für eine Lösung mit der berechneten Wasseraktivität ergeben, zeigt sich, dass diese praktisch identisch verlaufen. Erst am Ende des Gefrierprozesses macht sich die abnehmende Aktivität in einer etwas geringeren Eisanzahldichte bemerkbar. Der Einfluss der Schwefelsäure auf das Gefrieren der Tröpfchen und insbesondere das Ende des Gefrierprozesses ist damit vernachlässigbar. Das Ende der Eisbildung wird vielmehr durch das abnehmende Volumen und die sinkende Anzahl der zum Gefrieren zur Verfügung stehenden flüssigen Tröpfchen eingeleitet. Die Abnahme der Eisanzahldichte durch die anhaltende Evakuierung des Aerosolbehälters wurde in der Rechnung berücksichtigt. Sie wird nach Beendigung des Gefrierprozess bei etwa 250s durch die leicht abnehmenden Werte sichtbar.

5 Eisbildung in Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol

Sulfatverbindungen bilden den wichtigsten Bestandteil des Aerosols der oberen Troposphäre (Seinfeld, 1998; DeMott u.a., 2003). Durch die Streuung kurzwelliger Sonnenstrahlung beeinflusst das Sulfataerosol das Klima der Erde direkt (Haywood und Boucher, 2000). Da die Absorption der Strahlung durch das Sulfataerosol vergleichsweise gering ist, bedeutet die Rückstreuung eines Teils der Strahlung einen Energieverlust für die Atmosphäre. Der direkte, global gemittelte Strahlungsantrieb durch das gesamte atmosphärische Sulfataerosol wird auf $-0,4 \text{ W m}^{-2}$ geschätzt (IPCC, 2001). Zusätzlich zu diesem abkühlenden Effekt übt das Sulfataerosol durch eine Modifikation der Wolkeneigenschaften einen indirekten Einfluss auf das Klima aus (Lohmann und Feichter, 2005). Nur ein sehr kleiner Bruchteil der Sulfataerosolpartikel enthält Mineralstaub, der sich auf die Eiskernung und die Bildung von Zirren auswirken kann (Martin, 2000). In diesem Kapitel werden die Gefriereigenschaften des Sulfataerosols untersucht, das einen Teil des indirekten Klimaantriebs verursacht (IPCC, 2001). Die Gefrierexperimente in der AIDA werden dabei auf Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol beschränkt. Diese beiden Systeme stellen Extremfälle bezüglich der Zusammensetzung des atmosphärischen Sulfataerosols dar.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen AIDA-Experimente war die Untersuchung des Gefrierverhaltens von Schwefelsäure- und insbesondere von Ammoniumsulfataerosol bei Temperaturen der oberen Troposphäre. Besonderes Augenmerk wurde auf den Phasenzustand des Ammoniumsulfataerosols sowie dessen Einfluss auf die Eisbildung gelegt. In den Abschnitten 5.1 und 5.2 werden das atmosphärische Sulfataerosol beschrieben und die thermodynamischen Eigenschaften von Ammoniumsulfat zusammengefasst. Nach einem Literaturüberblick über ausgewählte Studien zum Gefrieren von Ammoniumsulfat (Abschnitt 5.3) werden in Abschnitt 5.4 zwei Experimente mit Schwefelsäureaerosol in der AIDA vorgestellt

und mit Simulationen durch ein numerisches Modell verglichen. In Abschnitt 5.5 werden Gefrierexperimente mit Ammoniumsulfataerosol vorgestellt. Zwei Serien von Experimenten wurden bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestartet (Abschnitt 5.5.1). Bei einer Temperatur von $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden vier Experimente durchgeführt (Abschnitt 5.5.2). Ein Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente mit Ammoniumsulfataerosol ist in der Arbeit von Abbatt u.a. (2006) veröffentlicht.

5.1 Das atmosphärische Sulfataerosol

Wässriges Schwefelsäureaerosol ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) wird in der Atmosphäre von Schwefelsäuremolekülen (H_2SO_4) gebildet, die das Produkt der Oxidation von gasförmigem Schwefeldioxid (SO_2) durch OH-Radikale sind. H_2SO_4 -Moleküle können auf vorhandenen festen Partikeln kondensieren oder zusammen mit Wasserdampf zu neuen Partikeln nukleieren. SO_2 kann auch in der flüssigen Phase – z.B. durch die Reaktion mit H_2O_2 – zu H_2SO_4 oxidiert werden. Die wichtigsten Quellen des atmosphärischen Schwefeldioxids als Vorläufersubstanz von H_2SO_4 sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die Emission von Dimethylsulfid (DMS) aus den Ozeanen, das vom Phytoplankton erzeugt wird. Eine weitere wichtige SO_2 -Quelle ist der Vulkanismus (Warneck, 2000).

Unterhalb der nach ihrem Entdecker benannten stratosphärischen Junge-Schicht (Junge u.a., 1961), die hauptsächlich aus wässrigem Schwefelsäureaerosol besteht, kann das saure Schwefelsäureaerosol durch gasförmiges Ammoniak (NH_3) teilweise oder vollständig neutralisiert sein. Ammoniak ist die einzige gasförmige Base in nennenswerter Konzentration in der Atmosphäre. In der Flüssigkeit wird es als NH_4^+ -Ion gebunden. Ammoniak hat natürliche und anthropogene Quellen, deren Beiträge zum atmosphärischen Ammoniak-Budget nach Dentener und Crutzen (1994) in einem Verhältnis von ungefähr 1:2 stehen. Zu den natürlichen Quellen zählen Böden und Meere. Die wichtigsten Quellen für Ammoniak in der Atmosphäre sind jedoch auf Stickstoff basierende Düngemittel sowie die Nutztierhaltung in der Landwirtschaft. Die Biomassenverbrennung liefert einen weiteren Beitrag (Dentener und Crutzen, 1994). Da gasförmiges Ammoniak sehr gut wasserlöslich ist und mit den sauren Komponenten des Aerosols reagiert, wird es effektiv aus der Gasphase entfernt und nur in sehr geringer Konzentration in der mittleren und oberen Troposphäre ge-

messen (Ziereis und Arnold, 1986). Durch die kurze atmosphärische Lebensdauer von ungefähr zehn Tagen ist die NH_3 -Konzentration stark abhängig von der Nähe zu seinen Quellen (Seinfeld und Pandis, 1998). Swartz u.a. (1999) untersuchten das Aufnahmeverhalten von gasförmigem Ammoniak durch Schwefelsäure/Wasser-Tröpfchen. Dabei wurde ein zunehmender reaktiver Aufnahmekoeffizient mit abnehmender Temperatur und abnehmendem pH -Wert der Lösungströpfchen gefunden. Der Grad der Neutralisierung von Schwefelsäure durch Ammoniak lässt sich durch das Ammonium-zu-Sulfatverhältnis (ASV) des Aerosols beschreiben, welches das molare Verhältnis von Ammonium- und Sulfationen in der Lösung angibt. Partiiell neutralisierte Lösungen werden als Ammoniumbisulfat- ($\text{NH}_4\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $ASV = 1$) bzw. Letovizitlösung ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$, $ASV = 1,5$) und die vollständig neutralisierte Lösung ($ASV = 2$) als Ammoniumsulfatlösung ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) bezeichnet. Höhere Werte des ASV als zwei treten in atmosphärischen Partikeln, die aus NH_3 , H_2SO_4 und H_2O bestehen, nicht auf. Das überschüssige NH_3 verbleibt in der Gasphase.

Ein umfassender Datensatz, der den Phasenzustand und die chemische Zusammensetzung des Aerosols in der oberen Troposphäre charakterisiert, existiert noch nicht. Einzig die Modellstudie von Colberg u.a. (2003) gibt einen Hinweis auf den globalen Phasenzustand und die Zusammensetzung der Partikel in einem System aus H_2SO_4 , NH_3 und H_2O . Aus Flugzeugmessungen über Nordamerika (Talbot u.a., 1998; Chen u.a., 1998; Li u.a., 1997) und über dem Nordatlantik (Dibb u.a., 2000) ist bekannt, dass NH_4^+ -Ionen in signifikanten Mengen im Aerosol der oberen Troposphäre vorhanden sind. Li u.a. (1997) konnten zwei Klassen der Zusammensetzung des Aerosols, das durch konvektive Prozesse aus der Grenzschicht in die obere Troposphäre transportiert werden kann, identifizieren: eine Gruppe mit einem geringen Ammonium-zu-Sulfatverhältnis, die in Form von flüssigem Schwefelsäureaerosol existiert und eine zweite Gruppe mit $ASV \geq 0,85$, die als interne Mischung von kristallinem Ammoniumsulfat, kristallinem Letovizit und einer Lösung stabil existiert. Die Auswertungen der Messungen über dem Nordatlantik in Höhen über 8 km durch Dibb u.a. (2000) ergaben Ammonium-zu-Sulfatverhältnisse zwischen 0 und 2. Eine Übersicht über Messwerte des ASV in Bodennähe sind im Lehrbuch von Warneck (2000) zusammengefasst. Mit einem Chemie-Transport-Modell für die Troposphäre berechneten Dentener und Crutzen (1994) die globale Verteilung von Ammoniak. Aus diesen Rechnungen ergibt sich, dass das Schwefelsäureaerosol in der unteren

Troposphäre der nördlichen Hemisphäre meist komplett durch Ammoniak zu Ammoniumsulfataerosol neutralisiert wird, während in der mittleren und oberen Troposphäre sowie in der südlichen Hemisphäre Ammoniak in nicht mehr ausreichend großer Menge zur Verfügung steht, um das Schwefelsäureaerosol komplett zu neutralisieren.

5.2 Thermodynamische Eigenschaften von Ammoniumsulfat

Wichtige Konsequenz der Neutralisierung einer Schwefelsäurelösung durch Ammoniak ist die abnehmende Hygroskopizität mit zunehmender Neutralisierung und eine damit verbundene mögliche Bildung fester Phasen. Je nach Grad der Neutralisierung von Schwefelsäure durch Ammoniak und je nach Temperatur sowie relativer Feuchte gibt es verschiedene kristalline Phasen, die thermodynamisch stabil existieren und auch gleichzeitig auftreten können. Die von der Temperatur abhängige relative Feuchte, bei der in einer Lösung durch Reduzierung der Feuchte ein Feststoff auskristallisiert, wird als Effloreszenzfeuchte ERH des entsprechenden Feststoffes bezeichnet. Die kinetische Hemmung der Effloreszenz ist Ursache eines Hysterese-Effekts: Die Deliqueszenzfeuchte DRH , auf die die relative Feuchte erhöht werden muss, damit ein trockenes Salz spontan Wasser aufnimmt, um eine Lösung zu bilden, ist größer als die Effloreszenzfeuchte. Wie die Eisnukleation ist Effloreszenz ein kinetischer Prozess und hängt damit auch von der Größe des Lösungspartikels ab, während Deliqueszenz und Schmelzen bzw. Verdampfen von Eis Prozesse sind, die durch thermodynamische Gleichgewichte gekennzeichnet sind.

In Abbildung 5.1 ist das Phasendiagramm des Systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ gezeigt, jedoch nicht wie in Abschnitt 2.3.1 in Bezug auf die Zusammensetzung der Lösung, sondern in Bezug auf das Wassersättigungsverhältnis, das sich über der Lösung der entsprechenden Konzentration einstellt. Die Gleichgewichtsbedingungen für Eis und Lösung (schwarze Linie) sowie für kristallines Ammoniumsulfat und Lösung (rote Linie) wurden mit Hilfe des AIM-Modells berechnet. Eine Eisnukleationslinie nach der Δa_w -Parametrisierung, welche die Bedingungen für eine konstante Eisnukleationsrate in unterkühlten Lösungströpfchen markiert, ist mit einer schwarz gestrichelten Linie dargestellt. Sie entstand durch horizontale Verschiebung der schwarzen

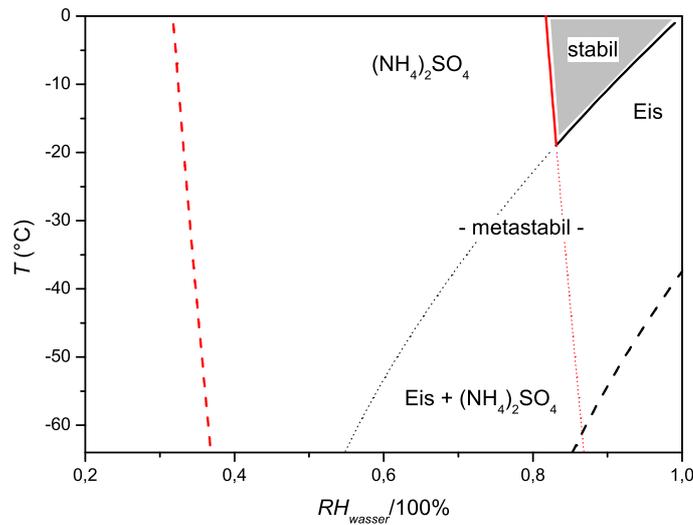


Abbildung 5.1: Phasendiagramm des Systems $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ mit gleichgewichts- und metastabilem Regime in Bezug auf Temperatur T und Sättigungsverhältnis des Wasserdampfes über der Lösung. Die *rot gestrichelte Linie* zeigt die Effloreszenzbedingungen von Ammoniumsulfat nach Colberg u.a. (2003), die *schwarz gestrichelte Linie* eine Eisnukleationslinie nach der Δa_w -Parametrisierung. Im *grau schattierten Bereich* zwischen der Deliqueszenzlinie (*rote Linie*) und den Gleichgewichtsbedingungen von Eis und Lösung (*schwarze Linie*) ist die flüssige Phase thermodynamisch stabil. Unterhalb der eutektischen Temperatur sind diese Linien *gepunktet* dargestellt. Im Bereich zwischen *durchgezogenen* und *gestrichelten* Linien ist die Lösung metastabil.

Gleichgewichtslinie zwischen Eis und Lösung um einen Betrag $\Delta a_w = 0,305$ (ein typischer Wert bei homogener Eisnukleation) nach rechts. Die rot gestrichelte Linie kennzeichnet die Bedingungen für die Bildung von kristallinem Ammoniumsulfat in seiner übersättigten Lösung. Diese Effloreszenzlinie wurde von Colberg u.a. (2003) – in Analogie zur Eisnukleationslinie – durch Subtraktion von 50 % relativer Feuchte von der Deliqueszenzlinie gewonnen und soll eine konstante Nukleationsrate repräsentieren. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde von den Autoren nicht überprüft. Die Linie kann lediglich durch einige Messungen oberhalb von -39°C gerechtfertigt werden (siehe Abschnitt 5.3). Streng genommen dürfte man beim Übergang vom festen zum flüssigen Phasenzustand unterhalb der eutektischen Temperatur von ca. -19°C , bei der Eis, Lösung, kristallines Ammoniumsulfat und Wasserdampf stabil nebeneinander existieren, nicht mehr von Deliqueszenz sprechen, da diese als der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand unter thermodyna-

mischen Gleichgewichtsbedingungen definiert ist (Seinfeld und Pandis, 1998). Die flüssige Ammoniumsulfatlösung ist nur im grau schattierten Bereich zwischen den durchgezogenen Linien thermodynamisch stabil. Daher ist die Deliqueszenzlinie unterhalb der eutektischen Temperatur gepunktet eingezeichnet. Die Deliqueszenz von Ammoniumsulfat unterhalb der eutektischen Temperatur wurde in experimentellen Arbeiten nachgewiesen (Fortin u.a., 2002; Braban u.a., 2001). Xu u.a. (1998) finden u.a. eine Umwandlung von kristallinem Ammoniumsulfat in eine andere feste Phase (siehe Abschnitt 5.3). Im Bereich zwischen den durchgezogenen und gestrichelten Linien ist die Lösung übersättigt (metastabil) bezüglich der Eisphase, kristallinem Ammoniumsulfat oder bezüglich beider festen Phasen.

Bei $ASV = 1$ kann das Sulfataerosol als Ammoniumbisulfat bei Verdampfung des Restwassers ausfallen. Es stellt jedoch nur bei geringen relativen Feuchten den thermodynamisch stabilen Zustand dar (Lin und Tabazadeh, 2002). Bei einer Temperatur von 230 K beträgt die Deliqueszenzfeuchte $DRH = 30\%$. Mit fallender Temperatur nimmt die Deliqueszenzfeuchte weiter ab. Letovizit kann sich bei $ASV = 1,5$ bilden. In Abhängigkeit der Temperatur und relativen Feuchte gibt es Wertebereiche für ASV , in denen Letovizit in interner Mischung mit einer Restlösung oder mit Ammoniumsulfat den thermodynamisch stabilen Zustand repräsentiert. Da es in der Atmosphäre unwahrscheinlich ist, dass das Ammonium-zu-Sulfatverhältnis der Aerosolpartikel exakt 1, 1,5 oder 2 beträgt, kann man annehmen, dass die atmosphärischen Aerosolpartikel eher aus einer Mischung eines Kristalls und einer Lösung bzw. aus einer Mischung verschiedener Kristallformen bestehen (Colberg u.a., 2003). Die Autoren konnten Letovizit im $H_2SO_4/NH_3/H_2O$ -System mit Hilfe von Modellrechnungen als die wichtigste kristalline Form identifizieren.

In der Atmosphäre wird die Situation in Gegenwart von Salpetersäure (HNO_3) weiter verkompliziert: Lin und Tabazadeh (2002) benutzten das AIM-Modell von Clegg u.a. (1998), um den Effekt der Salpetersäure auf das Deliqueszenzverhalten von Ammoniumsulfatpartikeln zu untersuchen. Bei Temperaturen unterhalb von 230 K ist Ammoniumsulfat in Gegenwart von gasförmiger Salpetersäure thermodynamisch nicht stabil. Vielmehr bildet sich ein festes Mischpartikel aus Letovizit und Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) mit einem gemittelten Ammonium-zu-Sulfatverhältnis wie ein Ammoniumsulfatpartikel ($ASV = 2$). Das Mischpartikel besitzt keine scharf definierte Deliqueszenz wie im Fall von Ammoniumsulfat; stattdessen gibt es einen 2-Phasenbereich, in dem Letovizit in einer wässrigen Lösung eingebettet ist.

5.3 Überblick über Literaturdaten

Im Folgenden werden einige Publikationen, welche die Eiskernung in Ammoniumsulfat/Wasser-Lösungen und die Deliqueszenz- bzw. Effloreszenzeigenschaften von Ammoniumsulfat betreffen, kurz in chronologischer Reihenfolge ihrer Veröffentlichung beschrieben. In Abbildung 5.2 sind einige der zugehörigen Daten aus der Literatur im Phasendiagramm von Ammoniumsulfat eingetragen. Sofern die Literaturdaten als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur angegeben sind, wurde mit Hilfe des AIM-Modells das Eissättigungsverhältnis berechnet, das sich bei der entsprechenden Temperatur über der jeweiligen Lösung einstellt.

Xu u.a. (1998) Xu u.a. konstruierten das metastabile Phasendiagramm einer Ammoniumsulfatlösung aus Messungen der Effloreszenz- und Deliqueszenzfeuchte im Temperaturbereich von +40 bis -50 °C in einer elektrodynamischen Falle. Die Masse der levitierten Partikel, die in trockener Form in die Falle gegeben wurden, wurde kontinuierlich aus der Gleichspannung hergeleitet, die neben einer Wechselspannung benötigt wird, um die Partikel in der Falle zu levitieren. Damit lässt sich die molare Zusammensetzung der Partikel bestimmen, wenn deren Masse durch Aufnahme von Wasser zunimmt. Durch kontinuierliche Zugabe von Wasserdampf in die zuvor evakuierte Paul-Falle bei fixierter Temperatur konnte die Deliqueszenzfeuchte trockener $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel bestimmt werden. Oberhalb der eutektischen Temperatur befindet sie sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem AIM-Modell und ist in Abbildung 5.2 der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Unterhalb der eutektischen Temperatur beobachteten Xu u.a. statt einer Deliqueszenz eine Umwandlung von trockenem Ammoniumsulfat in Ammoniumsulfat-Tetrahydrat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$. Durch Reduzierung des Wasserdampfdrucks in der Falle wurden die Effloreszenzbedingungen von Ammoniumsulfatlösungströpfchen ermittelt. Unterhalb der eutektischen Temperatur wurde die Bildung des Tetrahydrats beobachtet, oberhalb die Effloreszenz von kristallinem Ammoniumsulfat. Die Messwerte sind in Abbildung 5.2 mit schwarzen offenen Dreiecken markiert. Da in den Messungen die Effloreszenzfeuchte bei -38 °C die Eissättigung erreichte und sich eisübersättigte Verhältnisse in der Falle nicht herstellen lassen, stellte diese Temperatur das untere Limit der Messungen dar. In Abbildung 5.2 sind Messwerte der Effloreszenzfeuchte oberhalb (schwarzes offenes Dreieck mit horizontalem Balken)

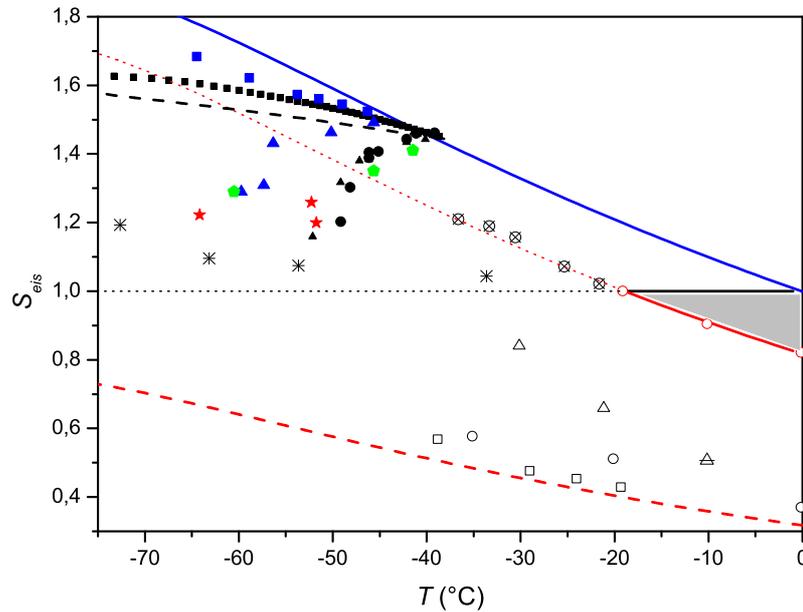


Abbildung 5.2: Vergleich von Literaturdaten im Phasendiagramm der Ammoniumsulfatlösung in Bezug auf Temperatur T und Eissättigungsverhältnis S_{eis} . Messwerte der Deliqueszenzfeuchte oberhalb der eutektischen Temperatur von Cziczo und Abbatt (1999) sind durch rote offene Kreise markiert, Messwerte unterhalb der eutektischen Temperatur von Braban u.a. (2001) durch schwarze Kreise mit Kreuz. Weiter ist die Effloreszenzfeuchte nach Colberg u.a. (2003) rot gestrichelt eingezeichnet. Diese Linie gibt die Messungen von Colberg u.a. (2003) und Onasch u.a. (1999) oberhalb von $-38,6$ °C gut wieder. Einzelne Messwerte der Effloreszenzbedingungen von Onasch u.a. (1999) und Cziczo und Abbatt (1999) werden durch schwarze offene Quadrate und Kreise dargestellt. ERH-Werte von Xu u.a. (1998) sind oberhalb bzw. unterhalb der eutektischen Temperatur mit einem schwarzen offenen Dreieck mit Balken bzw. schwarzen offenen Dreiecken markiert. Homogene Eisnukleation in Ammoniumsulfataerosol ist nach Bertram u.a. (2000) (schwarze Quadrate), Mangold u.a. (2005) (rote Sterne), Chelf und Martin (2001) (schwarze Dreiecke), Cziczo und Abbatt (1999) (schwarze Punkte), Wise u.a. (2004) (grüne Pentagone) und Larson und Swanson (2006) (blaue Quadrate) dargestellt. Messwerte der Depositionsnukleation auf kristallinem Ammoniumsulfat (Shilling u.a., 2006) sind als schwarze Sterne dargestellt. Die schwarz gestrichelte Linie markiert die benötigte temperaturabhängige Eissättigung für homogenes Gefrieren von Lösungströpfchen ($J = 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) nach der Δa_w -Parametrisierung. Die rot gestrichelte Linie stellt die Effloreszenzfeuchte nach Colberg u.a. (2003) dar, die blaue Linie die Wassersättigung (Murphy und Koop, 2005). Im grauschattierten Bereich ist die flüssige Phase thermodynamisch stabil.

und unterhalb (schwarze offene Dreiecke) der eutektischen Temperatur dargestellt.

Cziczo und Abbatt (1999) Mit Hilfe eines Aerosolkonditionierungs- und Beobachtungsrohrs in Kombination mit FTIR-Spektroskopie wurde das Deliqueszenz-, Effloreszenz- und Gefrierverhalten von Ammoniumsulfat/Wasser-Tröpfchen als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung untersucht. In Abbildung 5.2 sind die Messwerte der Eisnukleation mit schwarzen Punkten und Messwerte der Effloreszenzfeuchte als schwarze offene Dreiecke dargestellt. Die Autoren ermittelten eine abnehmende Tendenz zur Unterkühlung (Temperaturdifferenz zwischen Schmelz- und Gefriertemperatur), je höher die Ammoniumsulfatkonzentration ist. Diese offensichtlich paradoxe Beobachtung würde in der λ -Parametrisierung (siehe Abschnitt 2.3.1) bedeuten, dass $\lambda < 1$ ist. Im überwiegend flüssigen Aerosol können nach Aussage von Daniel J. Cziczo¹ einzelne kristalline Ammoniumsulfatpartikel die Ursache für dieses Verhalten sein. Diese können mit der FTIR-Technik nicht detektiert werden. Ein festes Partikel gegenüber 10^3 bis 10^5 flüssigen Partikeln, das bereits bei geringen Unterkühlungen Eis bildet, kann zusammen mit der auf das Eisvolumen empfindlichen FTIR-Technik eine homogene Eisbildung durch die flüssigen Partikel vortäuschen. Ähnlich wie beim Bergeron-Findeisen-Prozess (siehe Abschnitt 1.1) wächst das heterogen gebildete Eispartikel auf Kosten der flüssigen Partikel. Eine ähnliche Erklärung könnte für die Experimente von Prenni u.a. (2001), Chelf und Martin (2001), Hung u.a. (2002) und Wise u.a. (2004) zutreffen, in denen die Eisbildung ebenfalls mittels FTIR nachgewiesen wurde. Auch in diesen Arbeiten ist eine abnehmende Übersättigung mit fallender Temperatur zu verzeichnen, die zum Gefrieren von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungspartikeln notwendig ist.

Chen u.a. (2000) In dieser Studie wurden die Eisbildungseigenschaften von Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol mittels einer CFDC zusammen mit einem optischen Partikelzähler untersucht. Monodisperses $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosol ($D = 0,2 \mu\text{m}$), das in trockener Form in die CFDC eingeleitet wurde, wurde als ungeeigneter Eiskeim für die Eisbildung bei geringer Eisübersättigung identifiziert. Die Eisbildung wurde im Temperaturbereich zwischen -40 und -60°C nur nahe der Wasserdampfsättigung bezüglich flüssigen Wassers beobachtet. Allerdings ist die

¹Persönliche Mitteilung an den Verfasser

Aufenthaltszeit der Partikel in der Kammer mit 10s vergleichsweise gering. Ammoniumsulfataerosol, das in flüssigem Zustand in die Kammer eingeleitet wurde, zeigte Eisbildung bei um bis zu 10% niedrigerer relativer Feuchte. Die Differenz der benötigten relativen Feuchten zur Eisbildung auf trockenen Ammoniumsulfatkristallen und der Eisbildung in flüssigem Aerosol nimmt dabei mit abnehmender Temperatur zu.

Bertram u.a. (2000) Die Autoren benutzten die beiden unabhängigen Methoden DSC und optische Mikroskopie, um die Nukleation von Eis in Ammoniumsulfataerosol (schwarze Quadrate in Abbildung 5.2) zu messen. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung beim Gefrierverhalten der Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 10 μm gefunden werden. In der Arbeit wird ein Polynom für die Abhängigkeit der Gefriertemperatur T_{eis} (in K) von der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konzentration c der Lösungströpfchen in Gewichtsprozent angegeben:

$$T_{eis} = 235,15 - 0,70305c + 7,1221 \times 10^{-3}c^2 - 9,0405 \times 10^{-6}c^4 \quad (5.1)$$

Die Gefriertemperatur in der DSC-Messung ist definiert als Temperatur, bei der 50% der Partikelmasse gefroren ist, während der Gefrierpunkt bei der Bestimmung mittels des optischen Mikroskops als Temperatur festgelegt wurde, bei der 50% der Tröpfchenanzahl gefroren ist. Die sich aus dem AIM-Modell ergebenden Werte des Eissättigungsverhältnisses sind in Abbildung 5.2 durch schwarze Quadrate markiert. Der Unterschied des Massenanteils von Ammoniumsulfat der 39 eingezeichneten Werte beträgt jeweils 1%, beginnend bei einem Massenanteil von 1% bei einer Gefriertemperatur von 234,5 K. Die Parametrisierung der homogenen Eisnukleationsrate von Koop u.a. (2000) (Δa_w -Parametrisierung) basiert neben weiteren Labordaten auf dieser Arbeit (siehe Abschnitt 2.3.2).

Zuberi u.a. (2001) Um das Immersionsgefrieren von flüssigen Ammoniumsulfat/Wasser-Partikeln mit einem festen Kern aus kristallinem Ammoniumsulfat zu untersuchen, wurde in dieser Studie optische Mikroskopie und Kalorimetrie (DSC) verwendet. Dazu wurden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen von Raumtemperatur auf -90°C abgekühlt. Die Gesamtmasse der Partikel, die bei der DSC-Technik in Öl suspendiert bzw. bei der Beobachtung mit dem Mikroskop

von Fett umschlossen waren, blieb dabei konstant. Anschließend wurden die aus Eis und kristallinem Ammoniumsulfat bestehenden Partikel auf eine Temperatur oberhalb der eutektische Temperatur von Ammoniumsulfat erwärmt. Dort schmolz das Eis und ließ in einer Lösung eine große Anzahl von Mikrokristallen aus Ammoniumsulfat zurück. Bei der anschließenden langsamen Abkühlung trat Gefrieren bei einer höheren Temperatur und damit einem geringeren Eissättigungsverhältnis auf, als zum homogenen Gefrieren nötig ist. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Temperatur, bei der das Immersionsgefrieren eintritt, stark davon abhängt, wie weit das Partikel zuvor über die eutektische Temperatur erwärmt wurde. Je höher die Erwärmung, desto weniger Keime überlebten und standen zum Immersionsgefrieren zur Verfügung. Wenn im Extremfall ein einziger Kristall im Tröpfchen übrig blieb, konnte kein signifikanter Unterschied zum homogenen Gefrieren einer Probe gleicher Zusammensetzung nachgewiesen werden. Baker (2001) weist im Zusammenhang mit dieser Studie darauf hin, dass flüssige Partikel, die Komponenten von geringer Löslichkeit enthalten, ihren Gefriermodus von homogenem zu heterogenem Gefrieren wechseln können, wenn eine dieser Komponenten auskristallisiert. In diesem Fall ist die Vorgeschichte der Partikel für den Gefriermodus maßgeblich.

Mangold u.a. (2005) Die Autoren beschreiben Eisnukleationsexperimente mit Ammoniumsulfataerosol, die an der AIDA durchgeführt wurden. Durch Zugabe von gasförmigem Ammoniak in die Kammer neutralisierten sie Schwefelsäureaerosol bei der jeweiligen Starttemperatur einer Serie von Gefrierexperimenten. Der Neutralisierungsvorgang wurde durch Messungen mit dem FTIR-Spektrometer kontrolliert. NH_3 -Banden im FTIR-Spektrum signalisierten einen leichten Ammoniaküberschuss, der in der Gasphase verblieb. Aus den FTIR-Spektren konnte ein überwiegend flüssiger Phasenzustand des Aerosols abgeleitet, jedoch ein geringer Anteil effloreszierter Partikel nicht ausgeschlossen werden. Zum Nachweis von Eispartikeln während der Expansionsexperimente stand neben dem FTIR-Spektrometer der optische Partikelzähler PCS-2000 zur Verfügung (siehe Abschnitt 3.4). Mangold u.a. schlossen aus ihren Messungen, dass flüssiges Ammoniumsulfataerosol im Temperaturbereich von -52 bis -80 °C bei einem Eissättigungsverhältnis der Größenordnung $S_{eis} = 1,25$ homogen gefriert (rote Sterne in Abbildung 5.2). Ein kristalliner Anteil des Aerosols konnte auf der Basis von FTIR-Messungen jedoch nicht ausgeschlossen werden. In einem Gefrierexperiment mit trockenem Ammoniumsulfataerosol zeig-

ten sie, dass heterogene Eisnukleation auf kristallinen Ammoniumsulfatpartikeln bei noch geringerer Übersättigung stattfindet. Daraus leiteten sie ab, dass das homogene Gefrieren von Ammoniumsulfatpartikeln nicht durch die Δa_w -Parametrisierung zu beschreiben ist.

Larson und Swanson (2006) Larson und Swanson nutzten ein Fallrohr, um das homogene Gefrieren von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen verschiedener Konzentrationen zu untersuchen (blaue Quadrate in Abbildung 5.2). Die Durchmesser der Tröpfchen betragen zwischen 30 und 50 μm . Der Gefrierpunkt ist in dieser Arbeit durch einen Anteil gefrorener Tröpfchen von 50 % definiert. Wie aus Abbildung 5.2 ersichtlich wird, gleichen die Resultate sehr gut denen von Bertram u.a. (2000).

Shilling u.a. (2006) In dieser Studie wurde die Eisbildung durch Deposition von Wasserdampf auf kristallinen Ammoniumsulfatpartikeln (Durchmesser 1 bis 10 μm ; schwarze Sterne in Abbildung 5.2) untersucht. Die polykristallinen Partikel wurden dazu in einer Vakuumfalle auf einer Goldoberfläche deponiert. Durch die sukzessive Zugabe von Wasserdampf in das Vakuum konnte mittels FTIR-Messungen Eisbildung erkannt werden und das zur Depositionsnukleation notwendige temperaturabhängige kritische Eissättigungsverhältnis gemessen werden. Bei einer Temperatur von 240 K und einem Eissättigungsverhältnis $S_{eis} = 1,04$ fanden die Autoren einen Anteil eisbildender Partikel von 0,001 %. Bei geringeren Temperaturen konnte der zunehmende Anteil aus experimentellen Gründen nicht quantifiziert werden. Neben der Arbeit von Chen u.a. (2000) ist diese Studie die einzige, in der die Depositionsnukleation von Eis auf festen Ammoniumsulfatpartikeln systematisch untersucht wurde.

Zusammenfassung In der Literatur existiert eine Vielzahl von Messungen zum Gefrierverhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Partikeln, deren Ergebnisse teilweise stark differieren. Gründe dafür könnten u.a. Schwierigkeiten bei der Konzentrationsbestimmung oder die Gegenwart fester $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel in externer Mischung mit Lösungströpfchen sein. Auch die unterschiedliche Definition des Beginns der Eisbildung und die Sensitivität der Eisdetektion mit den jeweiligen experimentellen Techniken könnten dabei eine Rolle spielen. In vielen Studien wird auf die Relevanz des Phasenzustands des Ammoniumsulfats für die atmosphärische Eisbildung hinge-

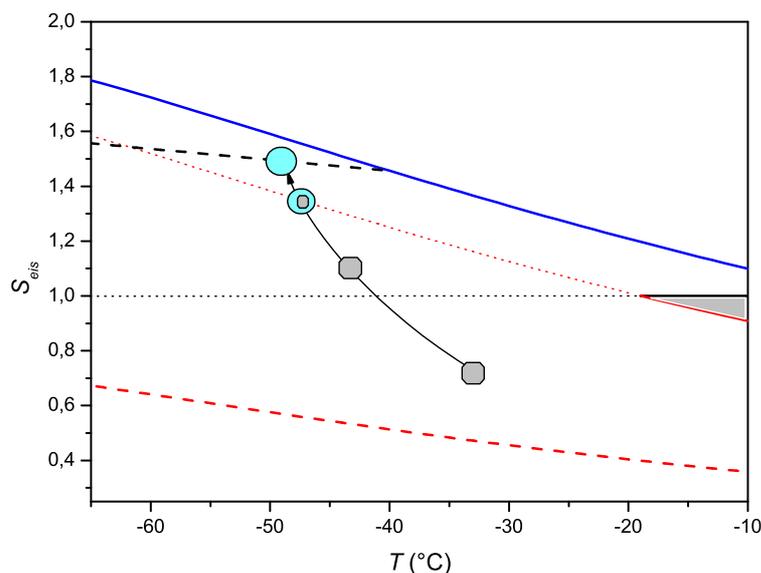


Abbildung 5.3: Hypothetische Trajektorie eines anfänglich kristallinen Ammoniumsulfatkristalls im Phasendiagramm von Ammoniumsulfat beginnend bei eisuntersättigten Bedingungen und einer Temperatur T von -33°C (nach Zuberi u.a., 2001). Bei Überschreiten der Eissättigung $S_{eis} = 1,0$ (schwarz gepunktete Linie) kann das Partikel als Depositionskeim für die Eiskondensation dienen. Im teilweise deliqueszenten Zustand, der bei Erreichen der Deliqueszenzfeuchte aufzutreten beginnt (rot gepunktet unterhalb des eutektischen Punkts, nach AIM-Modell), kann Eis durch Kondensationsgefrieren entstehen. Im vollständig deliqueszenten Zustand kann das flüssige Partikel homogen gefrieren. Die Linien haben dieselbe Bedeutung wie in Abbildung 5.2.

wiesen (z.B. Chen u.a., 2000; Zuberi u.a., 2001). In Abbildung 5.3 ist zur Illustration dieses Effekts die hypothetische Trajektorie eines kristallinen Ammoniumsulfatpartikels als Funktion von Temperatur und Sättigungsverhältnis S_{eis} , welche die Bedingungen in einem aufsteigenden Luftpaket repräsentieren soll, dargestellt. Sobald die Eissättigung überschritten wird, kann das feste Partikel potentiell als Depositionskeim für die Bildung von Eis dienen. Überschreitet ein trockenes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Partikel seine von der Temperatur abhängige Deliqueszenzfeuchte, beginnt das Partikel Wasser aus der Gasphase aufzunehmen. Während der Zeit, die zur vollständigen Deliqueszenz benötigt wird, kann Eis durch Kondensationsgefrieren gebildet werden. Im vollständig flüssigen Zustand und bei Erreichen der homogenen Gefrierschwelle kann das Wasser im vollkommen flüssigen Partikel gefrieren.

5.4 Gefrierexperimente mit Schwefelsäureaerosol

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der AIDA–Eisnukleationsexperimente mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ –Aerosol diskutiert, die eine Reihe früherer AIDA–Experimente fortsetzen (Möhler u.a., 2003; Haag u.a., 2003a; Mangold u.a., 2005). Zur Interpretation der Experimente wurde ein Computer–Simulationsmodell hinzugezogen. Die beschriebenen Eisnukleationsexperimente dienen primär als Referenzexperimente für das homogene Gefrieren von flüssigen Lösungspartikeln und sind für die Analyse der Gefrierexperimente mit Ammoniumsulfataerosol nützlich.

Aufgrund seiner starken Hygroskopizität zeigt Schwefelsäureaerosol keine Effloreszenz– oder Deliqueszenzeffekte, welche die Rolle des Ammoniumsulfataerosols bei der Bildung von Eiswolken verkomplizieren. Auch feste Hydrate der Schwefelsäure, wie sie im Phasendiagramm (Abbildung 2.5) gezeigt sind, bilden sich im untersuchten Temperaturregime nicht aus (Zink u.a., 2002). Damit ist die Bildung von Eis in diesem System auf homogenes Gefrieren von flüssigen Partikeln beschränkt. Homogenes Gefrieren von Schwefelsäurelösungen wurde in der Vergangenheit mittels verschiedener Techniken vielfach untersucht (z.B. Mangold u.a., 2005; Möhler u.a., 2003; Prenni u.a., 2001; Cziczo und Abbatt, 2001; Chen u.a., 2000; Koop u.a., 1998). Im Gegensatz zu Experimenten mit Ammoniumsulfataerosol (siehe Abbildung 5.2) unterscheiden sich die Resultate der Gefrierexperimente mit Schwefelsäurelösungen – trotz unterschiedlicher experimenteller Methoden – nur in geringer Weise (Abbatt u.a., 2006).

In Experiment IN06–21 betrug die Temperatur der Kammer vor Beginn der Evakuierung $T_{start} = -48,9^\circ\text{C}$. Das Schwefelsäureaerosol wurde, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, erzeugt und in den zuvor mehrfach gespülten Aerosolbehälter eingebracht. Anschließend wurde durch eine LTP–DMA–Messung (Abschnitt 3.1) die Größenverteilung des Aerosols bestimmt. Die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung ergibt für den Mediandurchmesser der Anzahl–Größenverteilung einen Wert von $\mu_N = 0,17\ \mu\text{m}$ bei einer Verteilungsbreite von $\sigma = 1,8$. Wenn das Aerosol sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, beträgt der Massenanteil der Schwefelsäure im Aerosol bei $S_{eis}^{start} = 0,91$ laut dem AIM–Modell 36%. Streng genommen gilt diese Rechnung aufgrund des Kelvin–Effekts nur für eine plane Lösungsoberfläche. Die Gesamtanzahldichte vor Beginn des Experiments IN06–21 betrug $N_{Aerosol} = 2150\ \text{cm}^{-3}$.

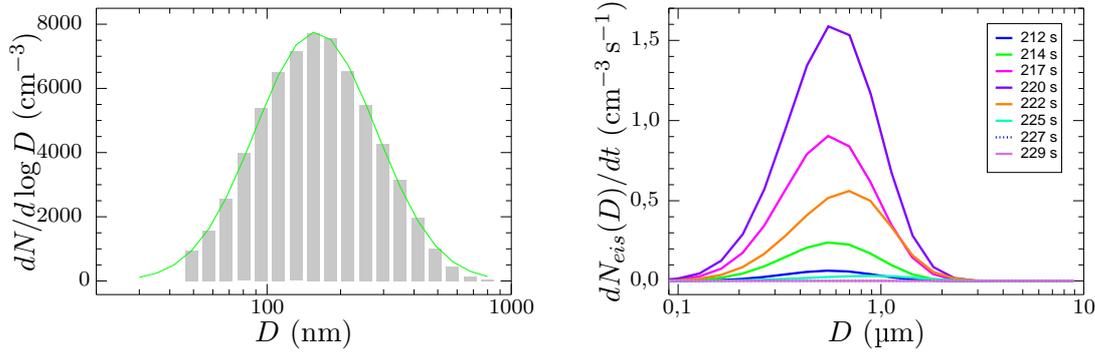


Abbildung 5.4: *Links:* Anzahl-Größenverteilung $dN/d \log D$ des Schwefelsäureaerosols vor Experiment IN06-37 bei statischen Bedingungen. Die Partikel sind in Größenklassen eingeordnet, die auf der logarithmischen Achse äquidistant sind. Die *grüne Linie* zeigt die Anpassung einer logarithmischen Normalverteilung an die Messung, die die Parameter Mediandurchmesser $\mu_N = 0,16 \mu\text{m}$ und Verteilungsbreite $\sigma = 1,8$ liefert. *Rechts:* Zeitliche Entwicklung der größenabhängigen Eisbildungsrate $dN_{eis}(D)/dt$ in Experiment IN06-21 (Modellrechnung mit Δa_w -Parametrisierung der Eisbildung).

Zu Beginn von Experiment IN06-37 befand sich das Aerosol bei einer Temperatur $T_{start} = -64,7^\circ\text{C}$ in einem metastabilen Zustand, da es bezüglich des Schwefelsäure-Hemihexahydrats (SAH) übersättigt ist (siehe Abbildung 2.5). Der Massenanteil der Schwefelsäure im flüssigen Aerosol beträgt im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft $S_{eis}^{start} = 0,95$ ebenfalls 36 %. Die LTP-DMA-Messung der Größenverteilung des Aerosols ist zusammen mit einer angepassten logarithmischen Normalverteilung ($\mu_N = 0,16 \mu\text{m}$, $\sigma = 1,8$) in Abbildung 5.4 (*links*) dargestellt. Die Messungen des optischen Partikelzählers WELAS vor und während der Experimente IN06-21 bzw. IN06-37 sind in Abbildung 3.16 in der linken bzw. rechten Spalte gezeigt. In Abschnitt 3.5 wurde die Ableitung der Eisanzahldichten aus diesen Messungen erläutert.

Um ein besseres Verständnis und einen Einblick in die mikrophysikalischen Vorgänge beim Gefrieren des Schwefelsäure/Wasser-Aerosols zu gewinnen, wurden die beiden Experimente IN06-21 und IN06-37 mit einem numerischen Modell simuliert, das auf dem Aerosolmodell NACHE (Bunz und Dlugi, 1991) basiert und an die Bedingungen der AIDA angepasst wurde (Bunz u.a., 2003). Ein ausführlicher Vergleich von AIDA-Gefrierexperimenten in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosol mit dem Modell APSC des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) wurde bereits in der

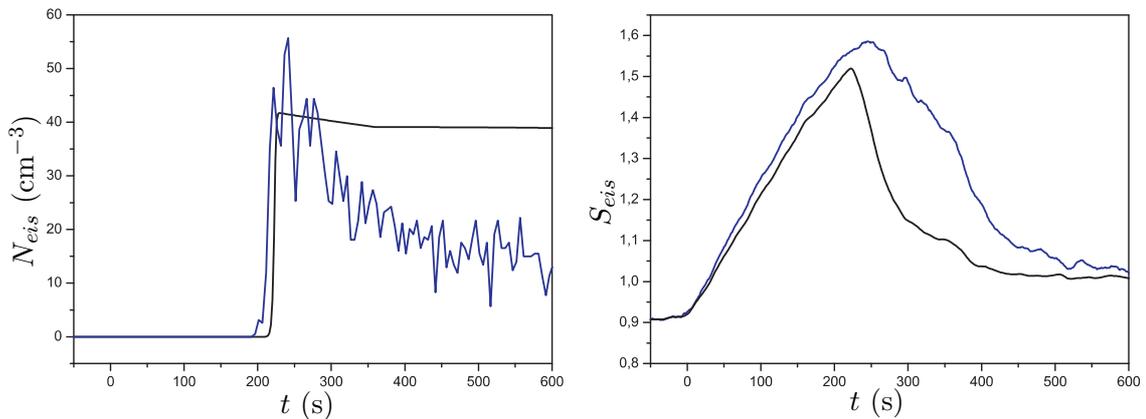


Abbildung 5.5: Links: zeitabhängige Eisanzahldichte N_{eis} in Experiment IN06–21 (blau: WELAS–Messung, schwarz: Modellergebnis mit der Δa_w –Parametrisierung). Rechts: gemessenes (blau) und modelliertes (schwarz) Eissättigungsverhältnis S_{eis} als Funktion der Zeit t .

Arbeit von Haag u.a. (2003a) veröffentlicht. Daher werden in diesem Abschnitt nur Aspekte der Modellierung diskutiert, die zur Interpretation der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Gefrierexperimente mit Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol hilfreich sind.

Die gemessenen zeitlichen Verläufe von Temperatur und Druck im Aerosolbehälter werden dem Modell als Randwerte vorgegeben. Außerdem wird zur Initialisierung des Modells das Eissättigungsverhältnis vor Beginn der Pumpexpansion sowie die Größenparameter der Aerosolverteilung wie auch Anzahldichte und Zusammensetzung der Aerosolpartikel benötigt. Für die Eisklebung im flüssigen Aerosol kann alternativ zwischen der Δa_w – und der λ –Parametrisierung gewählt werden. Für die Berechnung des temperaturabhängigen Sättigungsdampfdrucks über Eis verwendet das Modell die Parametrisierung von Marti und Mauersberger (1993). Der Dampfdruck über einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ –Lösung als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur wird durch die Parametrisierung von Tabazadeh u.a. (1997b) beschrieben. Die Wasseraktivität bzw. der Dampfdruck einer Ammoniumsulfat/Wasser–Lösung wird für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –Massenanteile von 0 bis 42% aus den osmotischen Koeffizienten berechnet, die von Robinson und Stokes (1959) publiziert wurden. Für Konzentrationen von 42 bis 82,5% werden die Daten von Kusik und Meissner (1978) verwendet.

Abbildung 5.5 zeigt auf der linken Seite den Vergleich von gemessener und mo-

dellierter Eisanzahldichte sowie auf der rechten Seite das gemessene und modellierte Eissättigungsverhältnis in Experiment IN06–21. Die gemessene Eisanzahldichte wird in ihrem Maximum durch das Modell, das mit der Δa_w -Parametrisierung betrieben wurde, gut wiedergegeben. Danach wird allerdings eine zunehmende Abweichung zwischen Simulation und Messung deutlich. Die Abnahme der Eisanzahldichte in der Messung ist größer, als durch die anhaltende Druckabnahme zu erwarten ist. Wahrscheinlichster Grund dafür ist die zunehmende Abscheidung der wachsenden Eispartikel an der Behälterwand. Das berechnete Eissättigungsverhältnis weicht nach dem Start der Expansion zunehmend von der Messung ab. Das Wachstum der als sphärisch angenommenen Eispartikel reduziert das Eissättigungsverhältnis wesentlich schneller, als es in der Messung beobachtet werden kann. Im Modell erstreckt sich die Gefrierphase über einen Zeitraum von 10 s. Eine weniger gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung konnte in Experiment IN06–37 gefunden werden: Aus der WELAS-Messung wurde eine maximale Eisanzahldichte $N_{eis} = 125 \text{ cm}^{-3}$ abgeleitet, die sich in exzellenter Übereinstimmung mit einer FTIR-Messung befindet (Wagner u.a., 2006). Das Modell liefert eine maximale Eisanzahldichte $N_{eis} = 420 \text{ cm}^{-3}$. Die Gefrierphase in diesem Experiment findet im „slow growth regime“ statt, in dem die Aerosolgrößenverteilung einen signifikanten Einfluss auf die Eisanzahldichte hat. Die Kühlrate in der Gefrierphase entspricht der Vertikalgeschwindigkeit $1,5 \text{ m s}^{-1}$ eines adiabatisch aufsteigenden Luftpakets.

Aufschlussreich für die Interpretation der Messungen ist die Betrachtung der Volumen-Größenverteilung und der partikelgrößenabhängigen Parameter Massenanteil der Schwefelsäure, Wasseraktivität und Eisnukleationsrate. Deren modellierte Werte, die experimentell nicht direkt messbar sind, werden in Abbildung 5.6 für zehn Zeitpunkte vor, während und nach der Gefrierphase in Experiment IN06–21 gezeigt. Die Breite der Größenverteilung der Aerosolpartikel ist mit einem typischen Wert von $\sigma = 1,85$ wesentlich größer als der entsprechende Wert der Wassertröpfchen, aus deren Gefrierverhalten die homogene Eisnukleationsrate direkt abgeleitet wurde (Kapitel 4). Partikel mit einem Durchmesser $D \approx 0,6 \mu\text{m}$, die auch dem Mediandurchmesser der Volumen-Größenverteilung entsprechen, tragen laut Modellrechnung mit dem größten Anteil zur Anzahl der Eispartikel bei (siehe Abbildung 5.4 rechts). Das Minimum des Schwefelsäureanteils wird in Partikeln mit einem Durchmesser $D \approx 1,0 \mu\text{m}$ erreicht. Kleinere Partikel müssen infolge des Kelvin-Effekts einen höheren H_2SO_4 -Anteil besitzen, um im Gleichgewicht mit dem umgeben-

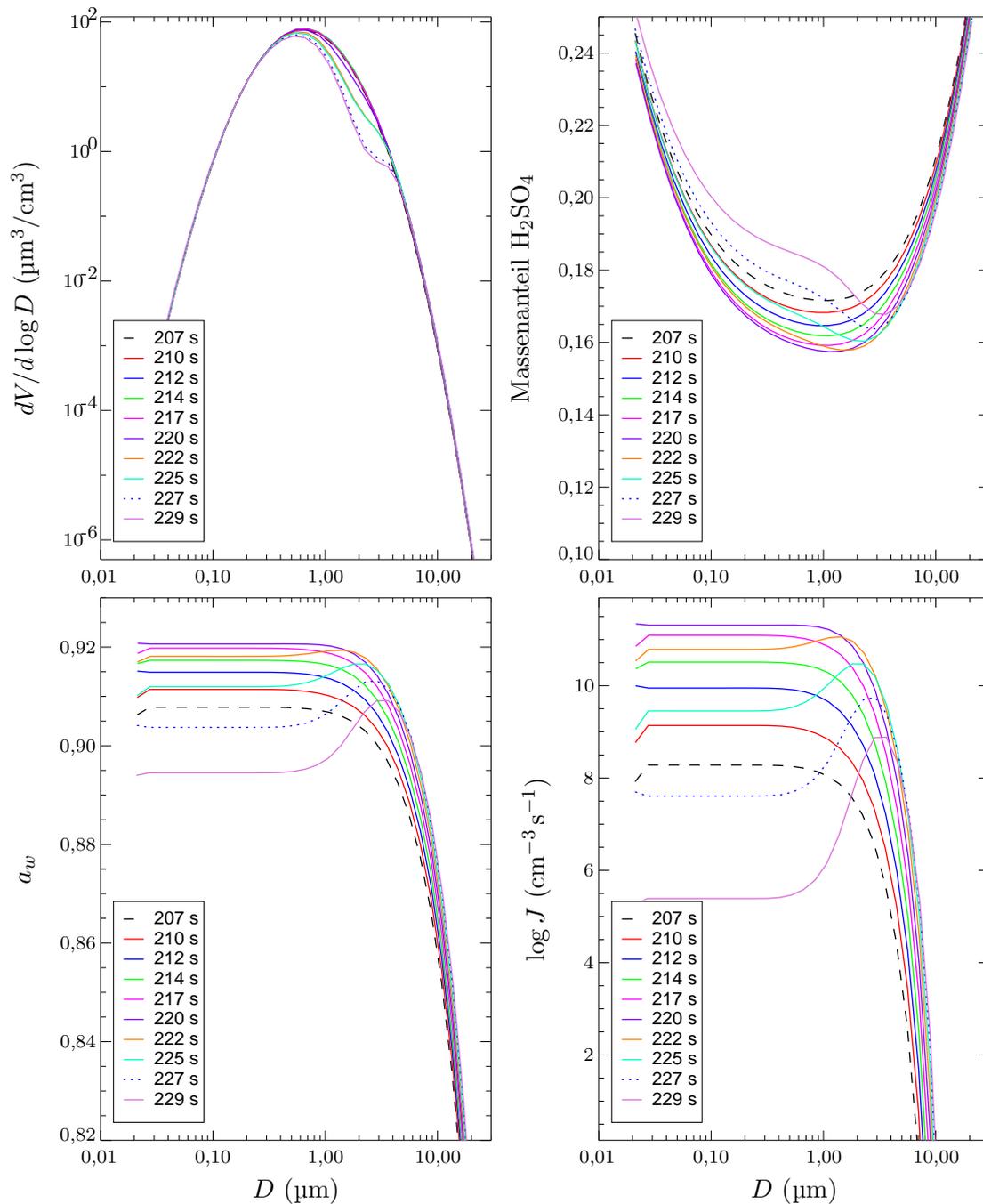


Abbildung 5.6: Simulierte zeitliche Entwicklung der Volumen-Größenverteilung $dV/d\log D$ des $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosols (*links oben*), des Massenanteils der Schwefelsäure (*rechts oben*), der Wasseraktivität a_w (*links unten*) und der Nukleationsrate J (*rechts unten*) als Funktion des Partikeldurchmessers D in Experiment IN06-21 vor, während und nach der Gefrierphase.

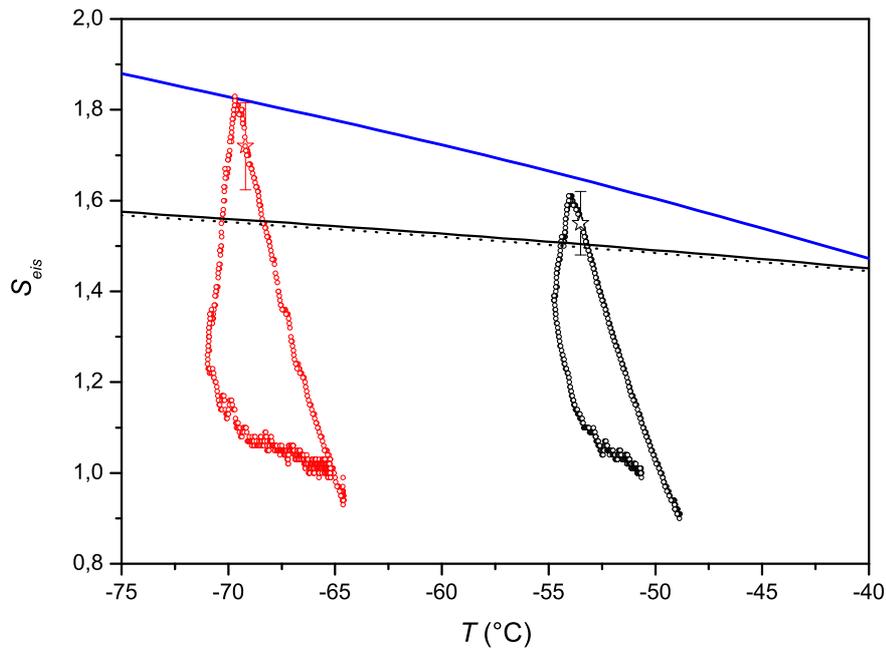


Abbildung 5.7: Zusammenhang zwischen Temperatur T und Eissättigungsverhältnis S_{eis} während der Eiskernbildungsexperimente IN06–21 (*schwarze Kreise*) und IN06–37 (*rote Kreise*) mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aerosol. Die Trajektorien wurden im Experiment im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen. Der *rote* bzw. *blaue Stern* markiert die Bedingungen, bei der die Eisanzahldichte durch homogenes Gefrieren einen Wert von $N_{eis} = 5 \text{ cm}^{-3}$ erreichte. *Blaue Linie*: Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke über Eis und flüssigem Wasser gemäß der Parametrisierung von Murphy und Koop (2005); *durchgezogene* bzw. *gepunktete schwarze Linie*: benötigtes temperaturabhängiges Eissättigungsverhältnis, damit ein Lösungspartikel nach der Δa_w -Parametrisierung mit einem Durchmesser $D = 0,5 \mu\text{m}$ bzw. $D = 1 \mu\text{m}$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 2% innerhalb von 5 s gefriert.

den Wasserdampf zu sein. Deren Wasseraktivität bleibt jedoch konstant, da die Erhöhung des Dampfdrucks im Innern der Tröpfchen (Binnendruck) die Reduktion der Wasseraktivität a_w durch den erhöhten Schwefelsäureanteil kompensiert. Damit bleibt auch die Nukleationsrate nach der Δa_w -Parametrisierung konstant. Größere Partikel hinken dem Gleichgewicht mit der Feuchte der Umgebung hinterher, da der diffusive Transport von Wasserdampf in seiner Geschwindigkeit limitiert ist. Damit verschiebt sich zum Ende der Gefrierphase, bei der die Übersättigung wieder zu sinken beginnt, der Partikeldurchmesser mit der höchsten Gefrierwahrscheinlichkeit in Richtung größerer Durchmesser.

In Abbildung 5.7 ist durch einen roten bzw. blauen Stern die Kombination aus Eissättigungsverhältnis und Temperatur gekennzeichnet, bei der in Experiment IN06–21 bzw. IN06–37 die Eisanzahldichte 5 cm^{-3} betrug. Ab diesem Wert kann N_{eis} mit WELAS zuverlässig erfasst werden. Bei kleineren Werten wird die zuverlässige Bestimmung der Eisanzahldichte durch ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis verhindert. In analoger Weise zu den Gefrierexperimenten mit reinen Wassertropfen (Kapitel 4) wurden diese Werte um den Zeitbetrag δt korrigiert, welcher der Zeit für das Diffusionswachstum eines frisch gefrorenen Partikels mit der größten Gefrierwahrscheinlichkeit bis zur individuellen Schwelle zur Identifizierung von Eispartikeln entspricht. In Experiment IN06–21 entspricht die Korrektur von $\delta t = 7 \text{ s}$ einer Korrektur der Temperatur von $\delta T = 0,1 \text{ K}$ und des Sättigungsverhältnisses von $\delta S_i = 0,02$. In Experiment IN06–37 wurde der Zeitpunkt, an dem eine Eisanzahldichte $N_{eis} = 5 \text{ cm}^{-3}$ gemessen wurde, um eine Zeitdifferenz von $\delta t = 28 \text{ s}$ korrigiert. Dies entspricht einer Differenz des Sättigungsverhältnisses von $\delta S_i = 0,1$ und der Temperatur von $\delta T = 0,5 \text{ K}$. Die eingetragenen Fehlerbalken wurden aus der absoluten Unsicherheit der Messung des Taupunktspiegels MBW ($\Delta T = 0,1 \text{ K}$) und der angenommenen Unsicherheit der mittleren Gastemperatur ($\Delta T_g = 0,3 \text{ K}$) berechnet. Die Anpassung der TDLAS- an die MBW-Messung vor Beginn der Evakuierung des AIDA-Aerosolbehälters erscheint gerechtfertigt, da der Aerosolwasseranteil in allen Experimenten – ausgedrückt als relative Feuchte der Luft bezüglich Eis – weniger als 0,2% beträgt. Sämtliche wichtigen Parameter und Resultate der in diesem Kapitel diskutierten Experimente sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung wichtiger Parameter der Eiskernungsexperimente in Kampagne IN06 mit Schwefelsäure- (SA) und Ammoniumsulfataerosol (AS). S_{eis}^{min} bedeutet das minimale Eissättigungsverhältnis vor Beginn des Experiments.

Exp. Nr.	Aerosol Typ	$T_{start}(^{\circ}\text{C})$	S_{eis}^{min}	$N_{Aerosol}$ (cm^{-3})	Pumprate (hPa/min)	Eisbildung ($T(^{\circ}\text{C})/S_{eis}$)		S_{eis}^{max}	N_{eis}^{max} (cm^{-3})
						het.	hom.		
21	SA	-48,9	-	2150	-31	-	-53,5/1,55 ± 0,07	1,61	45
15	AS	-22,3	0,90	2780	-33	- kein Eis, nur Tröpfchen -		1,39	-
16	AS	-50,1	0,88	keine Daten	-31	-51,9/1,14 ± 0,06	-54,4/1,52 ± 0,07	1,57	27
17	AS	-50,0	0,82	1030	-31	-53,1/1,33 ± 0,06	-	1,49	11
18	AS	-49,7	0,52	740	-31	-51,9/1,14 ± 0,06	-54,1/1,50 ± 0,07	1,55	20
26	AS	-21,9	0,93	3770	-33	- kein Eis, nur Tröpfchen -		1,32	-
27	AS	-49,6	0,91	1770	-31	-51,4/1,15 ± 0,06	-	1,53	5
28	AS	-49,8	0,84	1260	-44	-51,3/1,14 ± 0,06	-54, 0/1,54 ± 0,07	1,58	35
29	AS	-49,6	0,56	890	-46	-51,9/1,22 ± 0,06	-	1,42	43
32	AS	-22,5	0,96	3850	-34	- kein Eis, nur Tröpfchen -		1,32	-
33	AS	-64,5	0,98	2110	-41	-67,8/1,50 ± 0,08	-	1,66	48
34	AS	-64,7	0,95	1530	-42	-68,0/1,51 ± 0,08	-	1,69	45
37	SA	-64,7	-	7250	-43	-	-69,2/1,72 ± 0,10	1,83	125
39	SA+NH ₃	-64,5	0,94	4440	-39	-66,3/1,19 ± 0,07	-	1,30	210
40	SA+NH ₃	-64,1	0,67	3720	-60	-66,5/1,19 ± 0,07	-	1,42	290
52	AS (trocken)	-49,6	-	1350	-31	-51,4/1,15 ± 0,06	-	1,36	18
53	AS (trocken)	-49,7	0,63	1000	-30	-51,4/1,14 ± 0,06	-	1,36	16

5.5 Gefrierexperimente mit Ammoniumsulfataerosol

Im Unterschied zu früheren AIDA-Gefrierexperimenten mit Ammoniumsulfataerosol (Mangold u.a., 2005) wurde das Aerosol für die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente nicht bei der Starttemperatur ($T = -50^\circ\text{C}$ und $T = -65^\circ\text{C}$) einer Experimentserie hergestellt, sondern bei einer wesentlich höheren Temperatur ($T \approx -20^\circ\text{C}$). Damit soll sichergestellt werden, dass das Schwefelsäureaerosol einerseits vollständig zu Ammoniumsulfat neutralisiert wird und andererseits in der flüssigen Phase vorliegt. Das Ammoniumsulfataerosol wurde in gleicher Weise wie von Mangold u.a. (2005) durch Neutralisierung von Schwefelsäureaerosol mit gasförmigem Ammoniak erzeugt. Zusätzlich wird ein Experiment vorgestellt, bei dem das Aerosol – wie in den von Mangold u.a. (2005) beschriebenen Experimenten – bei der Starttemperatur des Gefrierexperiments hergestellt wurde.

5.5.1 Experimente bei -50°C

Zur Herstellung des Ammoniumsulfataerosols wurde bei einer Temperatur von -22°C und einem Eissättigungsverhältnis $S_{eis} = 0,95$ Schwefelsäureaerosol in die Kammer eingeleitet. Nachdem das Aerosol seine Gleichgewichtszusammensetzung einnehmen konnte, wurde zur Neutralisierung des Aerosols trockene synthetische Luft mit einem Ammoniak-Gehalt von 3% binnen 13 Minuten mit einer Rate von $20\text{ cm}^3/\text{min}$ in die Kammer eingeleitet. Bei dieser Temperatur ist im Gegensatz zu den tiefen Temperaturen, bei denen Mangold u.a. (2005) die Neutralisierung durchführten, die Effloreszenzfeuchte von Ammoniumsulfat durch Laborexperimente gesichert (Colberg u.a., 2003; Onasch u.a., 1999) und deutlich kleiner als die aktuelle Feuchte. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Bereich der Zuführung der synthetischen Luft lokal begrenzt und kurzzeitig die Effloreszenzfeuchte unterschritten wird. Der Neutralisierungsprozess wurde auch hier durch Aufnahme von FTIR-Spektren kontrolliert. Das Aerosolmodell AIM ergibt, dass sobald ein flüssiges Partikel bei dieser Temperatur ein Ammonium-zu-Sulfatverhältnis $ASV = 1,25$ erreicht bzw. überschreitet, seine thermodynamisch stabile Phase durch eine Mischung aus Letovizit und einer Restlösung repräsentiert wird. Bei $ASV = 1,5$ gilt Entsprechendes für reinen Letovizit. Bei $1,5 < ASV < 2$ stellt ein Mischkristall aus Ammo-

niumsulfat und Letovizit die stabile Phase dar. Die Effloreszenzfeuchte erreicht ihr Maximum jedoch bei einem vollständig neutralisierten Partikel ($ASV = 2$; Colberg u.a., 2003). Damit wäre die Bildung von Letovizit noch unwahrscheinlicher als die Bildung von kristallinem Ammoniumsulfat.

Nach der Neutralisierung des Aerosols wurde durch ein erstes Expansionsexperiment (**IN06–26**) die Feuchte in der Kammer bis zur Wassersättigung erhöht. Die Aerosolpartikel, deren Anzahldichte zu $N_{Aerosol} = 3770 \text{ cm}^{-3}$ bestimmt wurde, werden dabei zu unterkühlten Wolkentröpfchen aktiviert. Die Trajektorie durch das Phasendiagramm, die im Gegenuhrzeigersinn durchlaufen wird, ist in Abbildung 5.8 durch schwarze Kreise gekennzeichnet. Eine Eisbildung, die in Gegenwart von festen Partikeln und Überschreiten der Eissättigung theoretisch möglich wäre, wurde im AIDA-Experiment nicht beobachtet. Sollte sich in der Neutralisierungsphase kristallines Ammoniumsulfat gebildet haben, müsste es bei Überschreitung der Deliqueszenzlinie einen Phasenwechsel erfahren und flüssige Lösungströpfchen bilden. Die Deliqueszenz unterhalb der eutektischen Temperatur wurde von Braban u.a. (2001) in diesem Temperaturbereich experimentell nachgewiesen (siehe Abbildung 5.2). Sollte – wie von Xu u.a. (1998) beobachtet – statt einer Deliqueszenz eine Umwandlung in Ammoniumsulfat-Tetrahydrat geschehen, würden die festen Partikel bei der Kondensation von Wasserdampf zu flüssigen Lösungströpfchen konvertiert. Dabei könnte eine noch unvollständige Neutralisierung durch das in der Gasphase vorhandene Ammoniak beseitigt werden. Nach Beendigung des Pumpens bei 840 hPa verdampften die Tröpfchen wieder und ließen ein verdünntes Aerosol zurück. Anschließend wurde die Kammer mit synthetischer Luft mit einer vergleichsweise kleinen Rate von maximal $0,1 \text{ m}^3/\text{min}$ aufgefüllt, um die Verminderung des Sättigungsverhältnisses zu minimieren bzw. eine Effloreszenz der Partikel zu verhindern. Gleichzeitig wurde die Abkühlung der Kammer zur gewünschten Starttemperatur $T = -50 \text{ °C}$ der Eisnukleationsexperimente am folgenden Tag gestartet. Während der Auffüll- und Abkühlphase in der Nacht waren Temperatur- und Feuchtesensoren abgeschaltet, sodass für diesen Zeitraum keine Messwerte existieren. Durch das langsame Befüllen der Kammer kann jedoch angenommen werden, dass das mittlere Sättigungsverhältnis im Behälter einen Wert $S_{eis} = 0,8$ nicht unterschritten hat. Mit diesem Aerosol wurden die drei aufeinander folgende Gefrierexperimente IN06–27, –28 und –29 durchgeführt.

Experiment **IN06–27** wurde mit einer moderaten Pumpgeschwindigkeit gestartet,

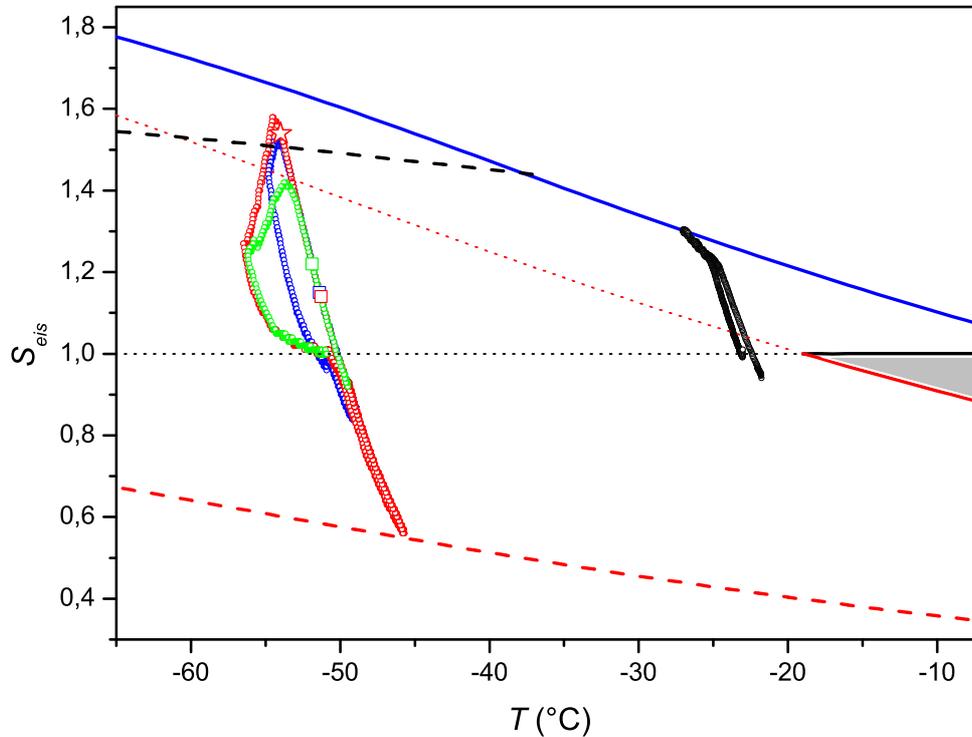


Abbildung 5.8: Experimentelle Trajektorien im Phasendiagramm von Ammoniumsulfat für Experiment IN06–26 (*schwarze Kreise*), IN06–27 (*blaue Kreise*), IN06–28 (*rote Kreise*) und IN06–29 (*grüne Kreise*). *Roter Stern*: Beginn des homogenen Gefrierens. *Rotes, grünes und blaues Quadrat*: Beginn heterogene Eisbildung. Die Linien haben dieselbe Bedeutung wie in Abbildung 5.2. Jedes Experiment startet bei leicht eisuntersättigten Bedingungen im Gegenurzeigersinn. Das Sättigungsverhältnis erreicht ein Maximum und beginnt anschließend wieder zu fallen bzw. sich in Gegenwart von Eispartikeln der Eissättigungslinie asymptotisch zu nähern. Sobald die Eispartikel durch Sedimentation, Deposition oder Verdampfen verschwunden sind, kehrt die Eissättigung zu ihrem Ausgangswert zurück. Die Rate, mit der anschließend die Kammer mit trockener synthetischer Luft wiederbefüllt wird, bestimmt das minimale Sättigungsverhältnis und den Anstieg der Temperatur. Diese Phase wird für Experiment IN06–27 und IN06–28 gezeigt.

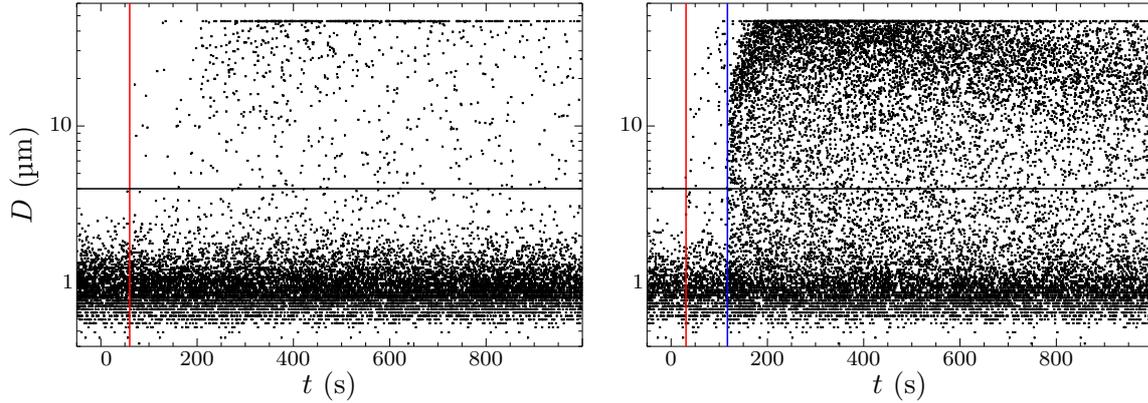


Abbildung 5.9: *Links:* WELAS-Messung Experiment IN06-27; *rechts:* WELAS-Messung IN06-28. Jeder Punkt stellt ein detektiertes Partikel als Funktion der Zeit t und des zugeordneten Durchmessers D dar. *Rote vertikale Linien:* Beginn der heterogenen Eisbildung durch Depositionsnukleation; *blaue vertikale Linie:* Beginn der homogenen Eisnukleation; *schwarze horizontale Linien:* Schwellen zur Identifizierung von Eispartikeln.

die einer Druckabnahme von 31 hPa/min entspricht. Die Aerosolanzahldichte betrug vor der Expansion $N_{Aerosol} = 1770 \text{ cm}^{-3}$. Die rote vertikale Linie in Abbildung 5.9 (*links*) markiert den Zeitpunkt, ab dem die ersten Eispartikel vom optischen Partikelzähler WELAS detektiert werden. Zu diesem nach subjektiven Kriterien festgelegten Zeitpunkt beträgt das Sättigungsverhältnis $S_{eis} = 1,14$. Die Anzahldichte der Eispartikel nimmt anschließend langsam zu und erreicht zum Zeitpunkt des maximalen Sättigungsverhältnisses S_{eis}^{max} einen Wert von $N_{eis} = 2 \text{ cm}^{-3}$. In Abbildung 5.10 (*links*) ist der Verlauf der gemessenen Eisanzahldichte als Funktion des ansteigenden Eissättigungsverhältnisses als blaue Linie dargestellt. Die geringe Anzahl der Eispartikel verursacht ein starkes Rauschen der Kurve. Sie ist jedoch ausreichend, das maximale Sättigungsverhältnis auf einen Wert zu begrenzen, der knapp unterhalb der Gefrierschwelle für homogenes Gefrieren von H_2SO_4 -Lösungspartikeln liegt. In Experiment IN06-21 wurde diese Schwelle erreicht. Der Zusammenhang von Eisanzahldichte und Eissättigungsverhältnis ist für dieses Experiment als Referenz für homogenes Gefrieren in Abbildung 5.10 als schwarze Linie eingezeichnet. In Experiment IN06-27 steigt die Eisanzahldichte auch nach Überschreiten des maximalen Sättigungsverhältnisses weiter an und erreicht bei Beendigung des Pumpens ihren maximalen Wert $N_{eis}^{max} = 5 \text{ cm}^{-3}$. Anschließend beginnt die Eisanzahldichte wieder abzunehmen. Der maximale Anteil der Eispartikel an den Aerosolpartikeln beträgt

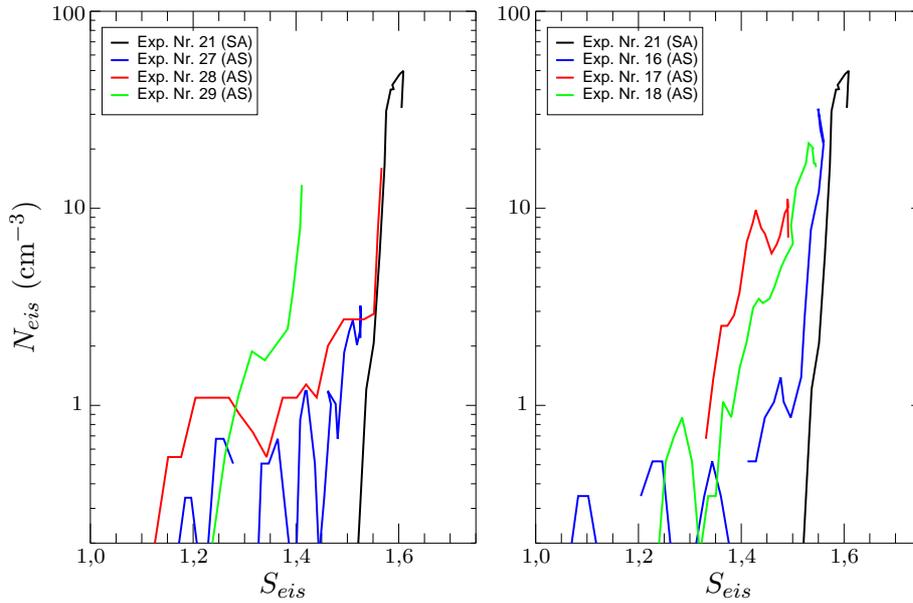


Abbildung 5.10: Eisanzahldichte N_{eis} als Funktion des (ansteigenden) Eissättigungsverhältnisses S_{eis} für zwei Serien von Experimenten mit Ammoniumsulfataerosol. Als Referenz für homogenes Gefrieren ist in beiden Teilen der Abbildung der Verlauf in Experiment IN06-21 (Schwefelsäureaerosol) eingezeichnet.

während des Experiments 0,3%. Der Pfad durch das Phasendiagramm ist in Abbildung 5.8 mit blauen Kreisen dargestellt, die teilweise von den entsprechenden Symbolen der nachfolgenden Experimente überdeckt werden. Dabei wird die gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Bedingungen in der AIDA deutlich. Die WELAS-Messung zeigt keinen Hinweis auf eine Änderung des Gefrierungsverhaltens des Aerosols bei Überschreitung der Deliqueszenzlinie. Das Wiederbefüllen der Kammer mit trockener Luft auf Umgebungsdruck wurde mit einer Rate von $0,2 \text{ m}^3/\text{min}$ durchgeführt. Wie aus Abbildung 5.8 an den blauen Kreisen zu erkennen ist, sinkt dadurch das Sättigungsverhältnis in der Kammer von seinem leicht eisuntersättigten Gleichgewichtswert bei statischen Bedingungen auf einen minimalen Wert $S_{eis}^{min} = 0,84$.

Im oben beschriebenen Experiment IN06-21 wurde homogenes Gefrieren von Schwefelsäureaerosol bei einer höheren Übersättigung beobachtet, als in Experiment IN06-27 mit gleicher Pumprate erreicht werden konnte. Grund dafür ist der zunehmende Abbau der Übersättigung durch das Wachstum der in Experiment IN06-27 frühzeitig entstandenen Eispartikel. Im anschließenden Experiment **IN06-28** wurde

die Pumprate erhöht, um eine größere maximale Übersättigung zu erzielen. Bereits 30 Sekunden nach Start des Experiments konnten in der WELAS-Messung Eispartikel nachgewiesen werden, deren Anzahldichte langsam ansteigt. Die dazugehörigen Werte der Temperatur und des Eissättigungsverhältnisses, bei der die Eispartikel erstmals detektiert wurden, lassen sich sehr gut mit den entsprechenden Werten im vorhergehenden Experiment IN06–27 vergleichen und sind in Abbildung 5.8 mit einem blauen bzw. grünen Quadrat gekennzeichnet. Die starke Intensivierung der Eisbildung, die in Abbildung 5.9 (*rechts*) und 5.10 (*links*) evident wird, wird als homogenes Gefrieren der mehrheitlich flüssigen Partikel interpretiert. In Abbildung 5.8 markiert ein roter Stern die Kombination aus Temperatur und Sättigungsverhältnis, bei der die Anzahldichte der homogen gefrorenen Partikel einen Wert von $N_{eis}^{hom} = 5 \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Die Gesamtanzahldichte N_{eis} der Eispartikel wurde um die bis zum Einsetzen des homogenen Gefrierens gebildete Anzahldichte der Eispartikel korrigiert ($N_{eis}^{het} = 2 \text{ cm}^{-3}$). Die experimentell ermittelten Bedingungen befinden sich in sehr guter Übereinstimmung sowohl mit den durch die Δa_w -Parametrisierung gegebenen als auch mit den in Experiment IN06–21 gefundenen Gefrierbedingungen für Schwefelsäureaerosol. Sie sind wie im vorherigen Abschnitt 5.4 beschrieben um die charakteristische Zeit δt korrigiert, die für das Diffusionswachstum eines Eispartikels vom Durchmesser der größten Gefrierwahrscheinlichkeit zur Schwelle, die der Identifizierung von Eispartikeln dient, benötigt wird. Die schnell wachsende Anzahl der Eispartikel begrenzt das Eissättigungsverhältnis auf einen maximalen Wert $S_{eis}^{max} = 1,58$. Trotz der erhöhten Pumprate wird das maximale Eissättigungsverhältnis von Experiment IN06–21 nicht erreicht. Entsprechend des geringeren Wertes des maximalen Eissättigungsverhältnisses entsteht eine geringere Anzahl Eispartikel ($N_{eis}^{max} = 35 \text{ cm}^{-3}$). Nach Beendigung des Experiments wurde die Kammer mit einer hohen Rate von $80 \text{ m}^3/\text{h}$ mit trockener synthetischer Luft wiederbefüllt. Wie aus dem Verlauf der Trajektorie in Abbildung 5.7 zu erkennen ist, wurde dabei die von Colberg u.a. (2003) postulierte Effloreszenzlinie knapp erreicht.

Das anschließende Experiment **IN06–29** wurde mit unveränderter Pumprate und unveränderten Anfangswerten bezüglich Temperatur und Sättigungsverhältnis durchgeführt. Wie aus Abbildung 5.10 ersichtlich wird, findet in diesem Experiment eine vergleichsweise starke Eisbildung unterhalb der homogenen Gefrierschwelle statt. Dadurch wird das maximale Eissättigungsverhältnis S_{eis}^{max} auf einen Wert begrenzt, der deutlich kleiner ist als zum homogenen Gefrieren von Lösungspartikeln

notwendig. Offenbar ist die Anzahl der verfügbaren Depositionskeime für die Eiskernung im Vergleich zu den vorhergehenden Experimenten stark gestiegen. Auf den ersten Blick erscheint als die plausibelste Erklärung für dieses Verhalten die Effloreszenz eines großen Anteils der Ammoniumsulfatpartikel durch das schnelle Befüllen der Kammer vor dem Experiment.

Ein ähnliches Verhalten der Eisbildung wie in Experiment IN06–29 konnte in Experiment **IN06-17** beobachtet werden. Mit $N_{eis}^{max} = 11 \text{ cm}^{-3}$ entstand eine geringere Eisanzahldichte als in Experiment IN06–29. Das erstmalige Auftreten von heterogen gebildeten Eispartikeln wurde bei einer etwas höheren Übersättigung bzw. einer tieferen Temperatur beobachtet (vgl. Tabelle 5.1). Vergleicht man jedoch die Bedingungen, bei denen die maximale Eisbildungsrate gemessen wurde, so findet sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung: In Experiment IN06–17 betragen die zugehörige Temperatur $T = -53,6 \text{ °C}$ und das Sättigungsverhältnis $S_{eis} = 1,41$, in Experiment IN06–29 betragen die entsprechenden Werte $T = -53,7 \text{ °C}$ und $S_{eis} = 1,41$. Experiment IN06–17 folgte ebenfalls auf ein Experiment, in dem homogenes Gefrieren stattfand. Jedoch wurde die Kammer zuvor (im Gegensatz zu Experiment IN06–29) mit einer kleinen Rate wiederbefüllt, sodass ein minimales Sättigungsverhältnis $S_{eis}^{min} = 0,82$ unmittelbar vor dem Experiment nicht unterschritten wurde. Ein Wert dieser Größenordnung hat in anderen Experimenten (z.B. IN06–28) nicht zu einer vergleichbaren Erhöhung der Eisbildung unterhalb der homogenen Gefrierschwelle geführt. Damit muss ein anderer Prozess als die Effloreszenz von Ammoniumsulfatpartikeln beim Befüllen der Kammer für die erhöhte Anzahldichte der Depositionskeime verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung bietet die Effloreszenz von Ammoniumsulfat in homogen gefrorenen Tröpfchen im vorangegangenen Experiment. Sie könnte durch die Eisoberfläche dieser Tröpfchen befördert worden sein. Wenn das Wasser in einem Lösungspartikel gefriert, bleibt eine konzentrierte Lösung zurück. Diese kann teilweise von Eis eingeschlossen sein und in Abhängigkeit der Temperatur Wasser mit der Eisphase austauschen, bis die Dampfdrücke über Eis und Lösung identisch sind. Die verbleibende Lösung kann auch in Kontakt mit der Umgebung bleiben und eine Konzentration entsprechend den Umgebungsbedingungen von Temperatur und Sättigungsverhältnis einnehmen. Solange die Eispartikel nicht verdampft sind, könnte ihre feste Oberfläche eine heterogene Effloreszenz von Ammoniumsulfat auslösen. Dieser Mechanismus wäre vergleichbar zum Immersionsgefrieren, bei dem die feste Oberfläche eines Partikels die Eisbildung in einem flüssigen

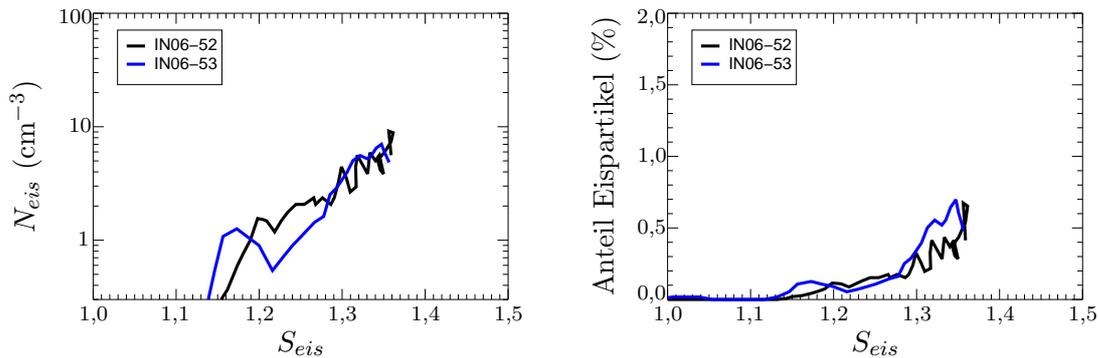


Abbildung 5.11: Links: Eisanzahldichte N_{eis} für zwei Experimente mit trockenem Ammoniumsulfataerosol. Rechts: Verhältnis der Eisanzahl zur Aerosolanzahldichte (jeweils als Funktion des ansteigenden Eissättigungsverhältnisses S_{eis}).

Partikel unterhalb der homogenen Gefrierschwelle auslöst.

Die Experimentenserie IN06-16, -17 und -18 wurde mit einer konstant niedrigen Pumprate durchgeführt. In Experiment **IN06-16** wurde die homogene Gefrierschwelle erreicht, da nur wenige Eispartikel durch Depositionsnukleation gebildet wurden. Neben der bereits angedeuteten Möglichkeit, dass kristallines Ammoniumsulfat beim Befüllen der Kammer mit trockener Luft entsteht, wird die Wahrscheinlichkeit der Effloreszenz in den kleinsten Partikeln des Größenspektrums zusätzlich erhöht, da ihre $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konzentration aufgrund des Kelvin-Effekts erhöht ist. Auch in diesem Experiment befinden sich die beobachteten homogenen Gefrierbedingungen innerhalb der Messunsicherheiten in Übereinstimmung mit den bereits besprochenen Experimenten. Im abschließenden Experiment **IN06-18** war die Anzahl der frühzeitig gebildeten Eispartikel gegenüber dem vorhergehenden Experiment IN06-17 offenbar reduziert, sodass die homogene Gefrierschwelle wieder erreicht wurde.

Um die Annahme zu überprüfen, dass die frühe Eisbildung durch Depositionsnukleation zu erklären ist, bzw. um ein quantitatives Bild von der Depositionsnukleation auf kristallinen Ammoniumsulfatpartikeln zu bekommen, wurden Gefrierexperimente mit trockenen Partikeln durchgeführt. Dazu wurde bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Atomizers aus einer Ammoniumsulfatlösung ($c = 2,5\%$) ein Aerosol hergestellt, das anschließend durch einen Diffusionstrockner geleitet wurde. Aus der Flussrate $F = 41/\text{min}$ durch den Trockner, dem Durchmesser $D = 4\text{ cm}$ und der Länge des Trockners $L = 1\text{ m}$ ergibt sich eine mittlere Aufenthaltszeit der Partikel

$t = 25$ s bei einer relativen Feuchte $RH_{\text{wasser}} = 10$ %. Dabei sollten die Partikel mit hoher Wahrscheinlichkeit effloreszieren. Das Aerosol wurde in die Kammer bei einer Temperatur $T = -49,6$ °C eingeleitet. In den FTIR-Spektren, die vom Aerosol in der Kammer aufgenommen wurden, wird die Signatur einer geringen Wassermenge sichtbar. Daraus lässt sich schließen, dass ein geringer, nicht quantifizierbarer Anteil der Partikel flüssig blieb.

Mit diesem Aerosol wurden bei niedriger Pumprate die zwei aufeinander folgenden Gefrierexperimente **IN06–52** und **IN06–53** durchgeführt. Abbildung 5.11 zeigt die Anzahldichte der Eispartikel und das Verhältnis von Eis- zu Aerosolpartikeln in beiden Experimenten als Funktion des ansteigenden Eissättigungsverhältnisses. In beiden Experimenten konnte ein früher Beginn der Eisbildung bei niedriger Übersättigung beobachtet werden. Die in den beiden Experimenten gefundenen Werte $S_{eis} = 1,15$ bzw. $S_{eis} = 1,14$ sind sehr gut vergleichbar mit den Werten der frühen Eisbildung in den zwei beschriebenen Experimenterserien IN06–16, –17, –18 und IN06–27, –28, –29. Damit wird die These bestätigt, dass Eisbildung durch Depositionsnukleation auf Ammoniumsulfatpartikeln für die Begrenzung des maximalen Sättigungsverhältnisses auf Werte unterhalb der homogenen Gefrierschwelle in den beschriebenen Experimenten verantwortlich ist. Allerdings konnte, bedingt durch die geringe Pumpgeschwindigkeit und die relativ hohe Eisanzahldichte, der Wert des Sättigungsverhältnisses, bei dem die größte Eisbildungsrate in vorangegangenen Experimenten beobachtet wurde ($S_{eis} = 1,41$), nicht erreicht werden. Weitere Experimente mit geringerer Aerosolanzahldichte bzw. höherer Pumprate bei verschiedenen Temperaturen sind nötig, um die Eigenschaften von kristallinem Ammoniumsulfat als Depositionskeim für die Eiskernung umfassender zu ermitteln.

Im Vergleich zu AIDA-Experimenten zur Depositionsnukleation auf Mineralstaub ist kristallines Ammoniumsulfat ein ineffektiver Depositionskeim: Möhler u.a. (2006) konnten bei vergleichbarer Temperatur in AIDA-Gefrierexperimenten mit verschiedenen Mineralstaubproben eine rasche Zunahme des Anteils der eisbildenden Aerosolpartikel auf mehr als zehn Prozent nachweisen, während das Eissättigungsverhältnis um typischerweise $\Delta S_{eis} = 0,2$ anstieg. Wie aus Abbildung 5.11 (*rechts*) ersichtlich wird, steigt der Anteil der Eispartikel an der Aerosolanzahldichte in einem vergleichbaren Bereich des Sättigungsverhältnisses bei den Experimenten mit Ammoniumsulfatpartikeln nur sehr langsam an. Die stetig wach-

Tabelle 5.3: Thermodynamisch stabile Phasen (laut AIM-Modell) während der kontinuierlichen Neutralisierung des Schwefelsäureaerosol durch NH_3 , ausgedrückt als Funktion des Ammonium-zu-Sulfatverhältnisses (ASV) der Lösung bei der Temperatur $T = -64,5^\circ\text{C}$ und der relativen Feuchte $RH_{\text{wasser}} = 51\%$.

ASV	thermodynamisch stabil
$0 \leq ASV < 0,15$	Lösung
$0,15 \leq ASV < 1,5$	Letovizit + Lösung
$ASV = 1,5$	Letovizit
$1,5 < ASV < 2$	Letovizit + Ammoniumsulfat
$ASV = 2$	Ammoniumsulfat

senden Eispartikel verhindern eine weitere Erhöhung der Sättigung und damit einen höheren Anteil der Eispartikel.

5.5.2 Experimente bei -65°C

Abschließend sollen in diesem Abschnitt jeweils zwei Gefrierexperimente bei -65°C mit Ammoniumsulfataerosol kurz vorgestellt werden, für die das Aerosol bei hoher und bei tiefer Temperatur produziert wurden.

Das Aerosol für die Experimente **IN06–39** und **IN06–40** wurde durch Neutralisierung von H_2SO_4 -Aerosol mit Ammoniak bei der Starttemperatur der Experimente $T = -64,5^\circ\text{C}$ hergestellt. Dazu wurde trockene synthetische Luft mit einem Ammoniak-Gehalt von 3% binnen 13 Minuten mit einer Rate von $20\text{ cm}^3/\text{min}$ in den Aerosolbehälter der AIDA eingeleitet. Für diese Temperatur existieren keine Literaturwerte der Effloreszenzfeuchte, welche auf Messungen beruhen. Wenn die Effloreszenzfeuchte von Ammoniumsulfat wesentlich höher ist, als durch die Extrapolation von Colberg u.a. (2003) gegeben, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich kristallines Letovizit bildet, bevor das Aerosol komplett zu Ammoniumsulfat neutralisiert wird. Tabelle 5.3 zeigt die thermodynamisch stabilen Phasen als Funktion des Ammonium-zu-Sulfatverhältnisses, die sich aus dem AIM-Modell bei dieser Temperatur ergeben. In beiden Experimenten, die mit unterschiedlichen Pumpraten durchgeführt wurden, konnten nahezu gleiche Bedingungen für den Beginn der Eisbildung ermittelt werden. In Abbildung 5.12 ist jeweils der Pfad durch das Pha-

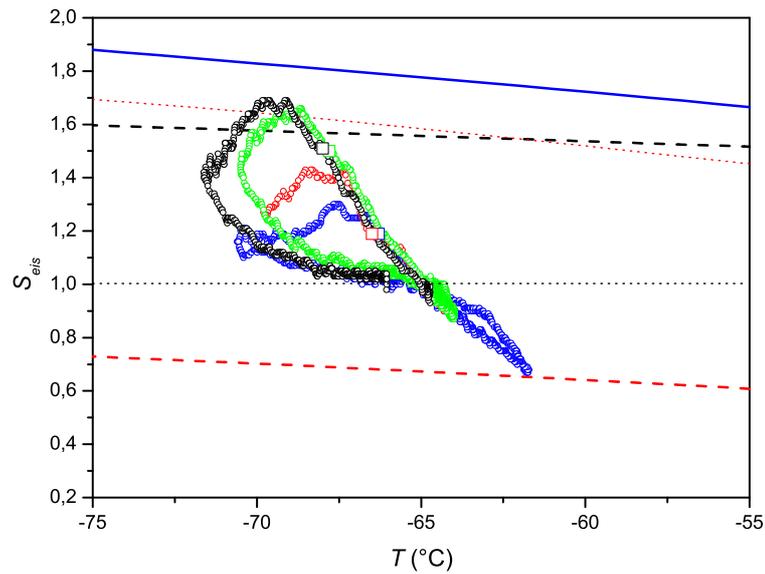


Abbildung 5.12: Experimentelle Trajektorien durch das Phasendiagramm von Ammoniumsulfat: IN06–33 (*grüne Kreise*), IN06–34 (*schwarze Kreise*), IN06–39 (*blaue Kreise*) und IN06–40 (*rote Kreise*). Die *offenen Quadrate* zeigen jeweils den Beginn der Eisnukleation an. Die Linien haben dieselbe Bedeutung wie in Abbildung 5.3

sendiagramm von Ammoniumsulfat zusammen mit den Bedingungen beim beobachteten Beginn der Eisnukleation eingezeichnet. Mit $N_{eis} = 210 \text{ cm}^{-3}$ (IN06–39) bzw. $N_{eis} = 290 \text{ cm}^{-3}$ (IN06–40) entsteht eine vergleichsweise große Eisanzahldichte. Dies entspricht einem Anteil der Eispartikel an der aktuellen Aerosolanzahldichte von 6 bzw. 9%. Der frühe Beginn der Eisnukleation bei tiefer Temperatur kommt der Bildung einer hohen Eisanzahldichte zu Gute, da die Reduzierung der Übersättigung durch das Wachstum der Eispartikel gegenüber der Produktion von Übersättigung mit abnehmender Temperatur und geringer werdender Übersättigung kleiner wird. Aus den Messungen kann nicht direkt geschlossen werden, ob die Eisbildung die Folge von homogenem Gefrieren flüssiger Ammoniumsulfatpartikel oder der Depositionsnukleation auf festen Ammoniumsulfat- oder Letovizitpartikeln war. Dazu sind weitere Experimente mit festem Letovizit und Ammoniumsulfat bei dieser Temperatur notwendig. Ein homogenes Gefrieren der Partikel erscheint jedoch widersinnig: Bei den Gefrierbedingungen der Experimente IN06–39 und –40 (siehe Tabelle 5.1) beträgt der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Massenanteil eines gefrierenden Tröpfchens laut AIM-Modell $c = 56 \%$. Bei dieser Konzentration beträgt die Gleichgewichtstemperatur

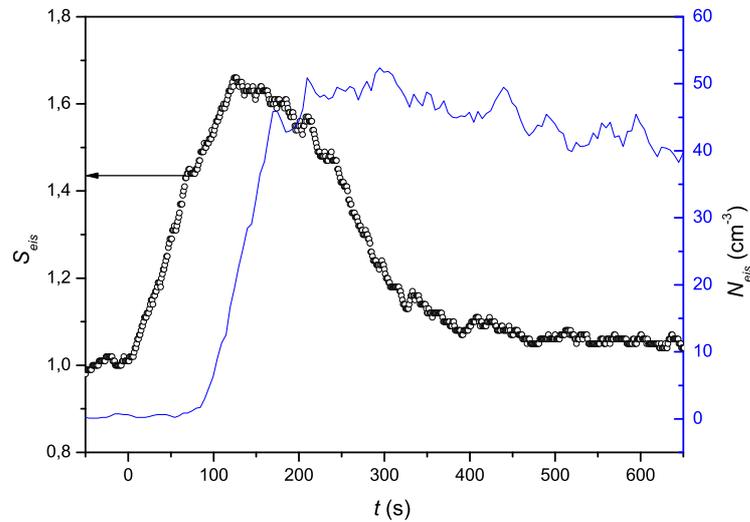


Abbildung 5.13: Entwicklung von Eissättigungsverhältnis S_{eis} (schwarze Kreise) und Eisanzahldichte N_{eis} (blaue Linie) als Funktion der Zeit t in Experiment IN06–33.

von Eis und Lösung $-43,5\text{ °C}$ (vgl. Abbildung 2.6). Damit wäre die Unterkühlbarkeit $\Delta T = 22,8\text{ K}$ eines Ammoniumsulfat-Lösungspartikels, also die Temperaturdifferenz zwischen Gefrier- und Schmelzpunkt, geringer als die eines reinen Wassertropfchens. Zum Vergleich: In den Experimenten mit Wassertropfchen betrug die maximale Unterkühlung der Tropfchen ca. $\Delta T \approx 36\text{ K}$. Aus Experiment IN06–37 mit Schwefelsäureaerosol kann eine Unterkühlung von etwa 63 K unmittelbar vor dem Beginn des homogenen Gefrierens abgeleitet werden. Wenn in den Experimenten IN06–39 und –40 Eis durch Gefrieren flüssiger Lösungstropfchen entstanden wäre, würde – im Gegensatz zu jeder Erfahrung – ein gelöster Stoff das Gefrieren fördern anstatt zu unterdrücken. Die in den beiden Experimenten ermittelten Bedingungen für den Beginn der Eisbildung sind sehr gut vergleichbar mit den Daten von Mangold u.a. (2005): In AIDA-Experimenten mit einem in gleicher Weise hergestellten Aerosol fanden sie bei einer Temperatur von $-64,2\text{ °C}$ ein kritisches Sättigungsverhältnis $S_{eis} = 1,22$. Dabei wurde ein homogenes Gefrieren von mehrheitlich flüssigen Partikeln angenommen.

Ein deutlich verändertes Gefrierverhalten zeigt sich in den Experimenten **IN06–33** und –**34**, die bei derselben Temperatur durchgeführt wurden. Das Ammoniumsulfataerosol wurde bei hoher Temperatur ($T = -22\text{ °C}$) erzeugt und langsam über Nacht zur Starttemperatur abgekühlt. Damit kann in diesen Experimenten – im

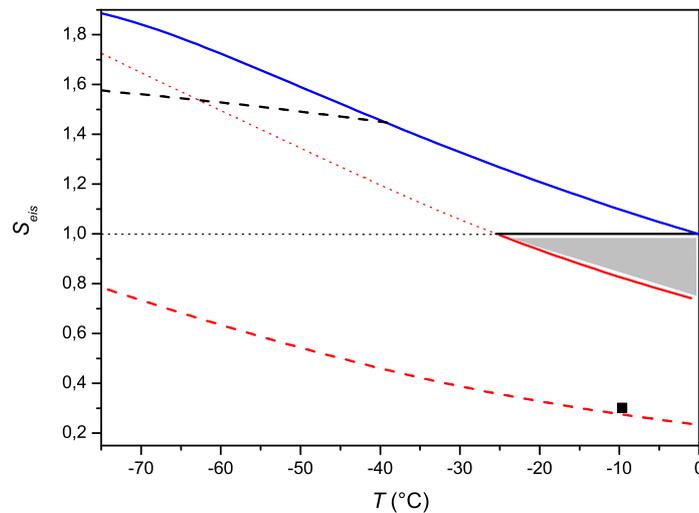


Abbildung 5.14: Phasendiagramm der Letovizitlösung $((\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2/\text{H}_2\text{O})$ berechnet nach AIM-Modell in Bezug auf Temperatur T und Eissättigungsverhältnis S_{eis} . Die Linien haben analoge Bedeutung wie in der entsprechenden Abbildung 5.2 für die Ammoniumsulfatlösung. Das *schwarze Quadrat* markiert eine Messung der Effloreszenzfeuchte von Letovizit von Colberg u.a. (2003) in einer elektrodynamischen Falle. Die Effloreszenzlinie (*rot gestrichelte Linie*) wurde auch hier durch Subtraktion von 50 % relativer Feuchte von der Deliqueszenzlinie gewonnen.

Gegensatz zu den oben beschriebenen Experimenten IN06–39 und –40, bei denen das Schwefelsäureaerosol bei tiefer Temperatur neutralisiert wurde – das Aerosol nur aus flüssigen oder kristallinen Ammoniumsulfatpartikeln bestehen. In beiden Experimenten wurden die ersten Eispartikel bei $S_{eis} = 1,50$ und damit bei einem deutlich höheren Wert als in den Experimenten IN06–39 und –40 beobachtet. Wenn homogenes Gefrieren in beiden Experimentpaaren ausgeschlossen wird, kann aus dem unterschiedlichen Eisbildungsverhalten geschlossen werden, dass die Eisbildung in den oben diskutierten Experimenten IN06–39 und –40 durch Deposition von Wasserdampf auf Letovizit initiiert wurde. Die Möglichkeit der Depositionsnukleation auf Letovizit lässt sich nur indirekt über die deutlich niedrigeren beobachteten kritischen Sättigungsverhältnisse beim Beginn der Eisbildung und aus seiner möglichen Existenz bei Eisübersättigung ableiten. Damit könnte auch die Eisbildung in den von Mangold u.a. (2005) publizierten AIDA-Gefrierexperimenten durch Depositionsnukleation auf Letovizitpartikeln erklärt werden. In den Experimenten IN06–33 und

–34 ist Eisbildung nur durch Depositionsnukleation auf festen Ammoniumsulfatpartikeln oder durch homogenes Gefrieren der Ammoniumsulfatlösungspartikel möglich. Ein homogenes Gefrieren von Lösungspartikeln kann auch hier nicht komplett ausgeschlossen werden. Jedoch wurde in der WELAS–Messung keine geringe und stetig steigende Eisanzahldichte durch Depositionsnukleation, die einer Intensivierung der Eisbildung durch homogenes Gefrieren in den Experimenten bei -50 °C vorausging, beobachtet. Zudem wurde homogenes Gefrieren von Schwefelsäurelösungspartikeln in Experiment IN06–37 bei einem noch höheren Eissättigungsverhältnis beobachtet. Ein homogenes Gefrieren von Ammoniumsulfatlösungspartikeln wäre damit im Widerspruch zur Δa_w –Parametrisierung. In den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Experimenten wurde homogenes Gefrieren von Schwefelsäure- und Ammoniumsulfatlösungspartikeln bei Bedingungen beobachtet, die im Rahmen ihrer Messunsicherheiten gleich waren.

Die Eisanzahldichten nahmen in den beiden Experimenten IN06–33 und –34 kontinuierlich zu und erreichten Maxima von knapp 50 cm^{-3} . Dadurch wurde das maximale Eissättigungsverhältnis auf einen deutlich kleineren Wert begrenzt als zur Initiierung des homogenen Gefrierens von Schwefelsäurelösungspartikeln notwendig.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Aspekte der Bildung von Eispartikeln in der Atmosphäre experimentell untersucht. Die Versuchsanlage AIDA des Forschungszentrums Karlsruhe, die die Simulation wolkendynamischer Prozesse mittels kontrollierter Druckreduktion in einem weiten Temperaturbereich ermöglicht, wurde genutzt, um die für Zirrus-Wolken relevanten Gefriereigenschaften von reinen Wassertröpfchen, Schwefelsäure/Wasser-, Ammoniumsulfat/Wasser- und kristallinen Ammoniumsulfatpartikeln im Temperaturbereich zwischen -65 °C und -30 °C zu untersuchen.

Zur gleichzeitigen und kontinuierlichen Messung der Größe und Anzahldichte der Wolkentröpfchen sowie der Anzahldichte der Aerosol- und Eispartikel wurde ein neuartiger optischer Partikelzähler verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurden seine Zähleffizienz und Größenkalibration überprüft. Die Zähleffizienz beträgt nahezu 100% für Partikel mit Durchmessern $> 1\text{ }\mu\text{m}$, nimmt aber für kleinere Partikel schnell ab. Mit Hilfe der Mie-Theorie wurde eine Kalibrierkurve für Wassertröpfchen berechnet, die einen Zusammenhang zwischen Messkanal und Durchmesser liefert. Ein Vergleich der Größen- und Anzahlbestimmung durch WELAS und FTIR-Spektrometer zeigte eine gute Übereinstimmung.

Messung der homogenen Eiskondensationsrate in unterkühlten Wolkentröpfchen: In AIDA-Experimenten bei Temperaturen zwischen -30 °C und -40 °C dienten Schwefelsäure/Wasser-Partikel als Kondensationskeime für die Bildung einer Wolke von unterkühlten Tröpfchen. In zwei unabhängigen Experimentserien mit insgesamt fünf Experimenten wurde durch die gleichzeitige und kontinuierliche Messung von Tröpfchen- und Eisanzahldichte, Tröpfchendurchmesser und Temperatur die homogene Eiskondensationsrate J_0 im Temperaturbereich zwischen $-36,0$ und $-36,8\text{ °C}$ in nahezu reinen Wassertröpfchen bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass der Massenanteil der Schwefelsäure der Tröpfchen von weniger

als 0,0015 % keinen signifikanten Einfluss auf die Gefrierate der Tröpfchen hatte. Die Anzahl der Eispartikel war unabhängig von der Anzahl der zum Gefrieren verfügbaren Tröpfchen. Sie wurde vielmehr von der Kühlrate bestimmt. Die Durchmesser der gefrierenden Tröpfchen betragen zwischen 3 und 9 μm . Die Genauigkeit der Bestimmung der homogenen Eisnukleationsrate wird hauptsächlich durch Inhomogenitäten der Temperatur im AIDA–Aerosolbehälter und die Bestimmung der zeitabhängigen Eisanzahldichte limitiert. Im letzt genannten Punkt könnte die Verwendung des Eispartikelzählers SID¹ (Hirst u.a., 2001), der für den Einsatz auf Forschungsflugzeugen konzipiert wurde und die Asymmetrie der Lichtstreuung von Eispartikeln in Vorwärtsrichtung ausnutzt, eine Verbesserung ermöglichen.

Die AIDA–Daten der homogenen volumennormierten Eisnukleationsrate zeigen sowohl bei aufeinander folgenden als auch unabhängigen Experimenten eine sehr gute Übereinstimmung. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt ebenfalls eine überwiegend gute Übereinstimmung. Die AIDA–Daten sind zudem in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von Jeffery und Austin (1997). Durch Vergleich von Werten der Eisnukleationsrate, die an Tröpfchen mit möglichst unterschiedlichen Größen gemessen werden, lässt sich zur Diskussion beitragen, ob die Gefrierwahrscheinlichkeit unterkühlter Tröpfchen – neben der Temperatur – vom Volumen oder der Oberfläche der Tröpfchen bestimmt wird. Die Hypothese, dass sich kritische Keime bevorzugt an der Oberfläche bilden, wird nur in wenigen experimentellen und theoretischen Arbeiten vertreten (Tabazadeh u.a., 2002a,b; Djikaev u.a., 2002; Vrbka und Jungwirth, 2006). Bei volumenabhängiger Betrachtung zeigen die AIDA–Werte eine sehr gute Übereinstimmung mit Werten, die in Experimenten an wesentlich größeren Einzeltröpfchen mittels elektrodynamischer Fallen gewonnen wurden (Krämer u.a., 1999; Duft und Leisner, 2004b). Nach Konvertierung der Daten in oberflächenproportionale Nukleationsraten vergrößern sich sowohl die Diskrepanzen zwischen den AIDA–Daten als auch der AIDA–Daten gegenüber den Literaturdaten. Damit erscheint es unwahrscheinlich, dass die Bildung des zum homogenen Gefrieren notwendigen kritischen Keims bevorzugt an der Oberfläche bzw. in Kontakt mit dem umgebenden Medium Luft stattfindet.

Eisbildung durch Sulfataerosol: Die Gefriereigenschaften von Ammoniumsulfat- und Schwefelsäureaerosol wurden im Temperaturbereich zwischen $-50\text{ }^\circ\text{C}$

¹Small Ice Detector

und -65 °C untersucht. Bei diesen Temperaturen gefrieren die Lösungspartikel, bevor die Wasserdampfsättigung bezüglich flüssigen Wassers erreicht wird. Im Mittelpunkt der Experimente standen die homogenen Gefriereigenschaften von Ammoniumsulfatlösungspartikeln sowie die Wirkung kristalliner Aerosolpartikel als heterogene Eiskeime. Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäurelösungspartikeln dienten als Referenzexperimente für homogenes Gefrieren. Im Gegensatz zu den Wolken-tröpfchenexperimenten kann – bedingt durch den Messbereich des optischen Partikelzählers – aus diesen Experimenten die homogene Eisnukleationsrate nicht direkt bestimmt werden.

Nach der Δa_w -Parametrisierung (Koop u.a., 2000) kann die homogene Eisnukleationsrate in Lösungströpfchen als Funktion ihrer Wasseraktivität und Temperatur und damit unabhängig von der Art des gelösten Stoffs ausgedrückt werden. Frühere AIDA-Experimente zum homogenen Gefrieren sowie eine Vielzahl von Literaturwerten zeigen jedoch starke Differenzen im Gefrierverhaltenen von Schwefelsäure- und Ammoniumsulfataerosol. In dieser Arbeit wurden neue Gefrierexperimente vorgestellt, die eine plausible Erklärung für diesen Widerspruch bieten. Demnach wurde durch Depositionsnukleation kristalliner Ammoniumsulfatpartikel die Bildung von Eis bei deutlich geringeren Übersättigungen, als zum homogenen Gefrieren von deliqueszenten Partikeln benötigt, ausgelöst.

Im Gegensatz zu früheren AIDA-Experimenten konnte durch die Neutralisierung von Schwefelsäureaerosol mit Ammoniak bei $T \approx -20\text{ °C}$ eine vollständige Neutralisierung zu Ammoniumsulfataerosol gewährleistet werden. Es wurde gezeigt, dass flüssiges Ammoniumsulfataerosol bei einer Temperatur $T \approx -55\text{ °C}$ bei gleichen Bedingungen wie Schwefelsäureaerosol homogen gefriert und damit die These von Koop u.a. (2000) bestätigt werden. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Schwefelsäureaerosol zeigten die Experimente mit Ammoniumsulfataerosol eine zusätzliche Eisbildung bei geringer Eisübersättigung. Dieses Phänomen wird als Depositionsnukleation auf festen Ammoniumsulfatpartikeln interpretiert. Die festen Partikel können durch Effloreszenz der kleinsten Partikel, die aufgrund des Kelvin-Effekts einen erhöhten Ammoniumsulfatanteil besitzen, oder beim Befüllen des Aerosolbehälters mit trockener synthetischer Luft entstehen. Experimente mit vollständig kristallinem Ammoniumsulfataerosol zeigten Eisnukleation bei vergleichbaren Bedingungen. Zudem zeigte sich, dass nur ein sehr geringer Bruchteil der Partikel Eis bildete, bevor das Sättigungsverhältnis durch das Wachstum der Eispartikel zu

sinken begann. Vergleichbare AIDA-Experimente mit Mineralstaubaerosol zeigten einen wesentlich höheren Anteil eisbildender Partikel (Möhler u.a., 2006). Dieser geringe Anteil eisbildender Partikel kann in der Studie von Chen u.a. (2000), die Experimente in einer CFDC durchführten, der Grund für die Identifizierung von Ammoniumsulfat als ungeeigneter Depositionskeim sein. Ebenso könnte die experimentell bedingte kurze Beobachtungszeit der Partikel eine Rolle spielen. Messungen von Shilling u.a. (2006) zeigten ebenfalls Eisbildung knapp oberhalb der Eissättigung durch Depositionsnukleation auf kristallinem Ammoniumsulfat. In AIDA-Experimenten, die auf Experimente mit einem homogenem Gefrierereignis folgten, wurde eine signifikant erhöhte Anzahl von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Depositionskeimen gefunden. Als Grund hierfür wird eine heterogene Effloreszenz von Ammoniumsulfat vorgeschlagen. Dabei wird die Kristallisation der konzentrierten Restlösung der homogen gefrorenen Partikel durch den Kontakt zur festen Eisoberfläche befördert. Die Diskrepanzen innerhalb der Literaturwerte, die das homogene Gefrieren von Ammoniumsulfatlösungen betreffen, sind sehr wahrscheinlich auf einen Anteil kristalliner Partikel im Aerosol zurückzuführen (Abbatt u.a., 2006). In diesen Arbeiten (z.B. Cziczo und Abbatt, 1999; Chelf und Martin, 2001; Wise u.a., 2004) wurde Eisbildung durch Depositionsnukleation auf Ammoniumsulfatpartikeln als homogenes Gefrieren interpretiert.

Bei $T = -65^\circ\text{C}$ wurde homogenes Gefrieren eines Schwefelsäureaerosols bei einem höheren Sättigungsverhältnis als durch die Δa_w -Parametrisierung gegeben beobachtet. Mit Ammoniumsulfataerosol, das wie im obigen Abschnitt beschrieben produziert wurde, wurde bei dieser Temperatur eine Experimentserie durchgeführt. Daneben wurde eine Experimentserie durchgeführt, bei der das Schwefelsäureaerosol bei $T = -65^\circ\text{C}$ durch gasförmiges Ammoniak neutralisiert wurde. In beiden Fällen konnte Eisbildung durch homogenes Gefrieren nicht nachgewiesen werden, da durch vergleichsweise hohe Anzahldichten frühzeitig gebildeter Eispartikel das maximale Sättigungsverhältnis limitiert wurde ($S_{eis}^{max} < 1,7$). Jedoch zeigten sich in den beiden Serien deutlich verschiedene Sättigungsverhältnisse beim Beginn der Eisbildung, die offensichtlich durch Depositionsnukleation zu erklären sind. Möglicherweise bildet sich bei der Neutralisierung des Schwefelsäureaerosols bei tiefer Temperatur Letovizit, welches Eisnukleation bei geringerer Übersättigung als Ammoniumsulfat auslöst. Zur Verifizierung dieser Hypothese sind AIDA-Experimente mit Letovizit, das außerhalb des Aerosolbehälters hergestellt wird, notwendig.

Während in Lehrbüchern (Pruppacher und Klett, 1997) noch die Meinung vertre-

ten wird, dass ein Aerosolpartikel unlöslich sein muss oder zumindest nur wenige lösliche Bestandteile besitzen darf, um als Depositionskeim für die Eisbildung zu wirken, konnte in AIDA-Experimenten gezeigt werden, dass festes Ammoniumsulfat ein wirksamer Eiskeim ist. Nach Neutralisierung von Schwefelsäureaerosol durch Ammoniak hängt es vom Phasenzustand des Aerosols ab, ob Eis durch homogene oder heterogene Prozesse gebildet wird. Letovizit fungiert wie Ammoniumsulfat als heterogener Eiskeim, da diese kristalline Phase bei Eisübersättigung stabil bleibt. Bei genügend hoher Anzahldichte fester Partikel und nicht zu hoher Kühlrate wird in einer externen Mischung fester und flüssiger Partikel homogenes Gefrieren unterdrückt. Weitere AIDA-Experimente mit kristallinem Ammoniumsulfat- und Letovizitaerosol in verschiedenen Temperaturbereichen sind nötig, um deren Eisbildungspotenzial in der Atmosphäre weiter aufzuklären.

In der Studie von Abbatt u.a. (2006) konnte mittels Modellsimulationen durch ein globales Klimamodell der Einfluss kristalliner Ammoniumsulfatpartikel auf den Strahlungshaushalt gezeigt werden. Demnach bilden sich bei zusätzlicher Anwesenheit kristalliner Partikel im überwiegend flüssigen Aerosol häufig Eiswolken, die aus großen Eispartikeln geringer Anzahldichte und hoher Sedimentationsgeschwindigkeit bestehen. Der Netto-Effekt der geänderten Eigenschaften der Eiswolken auf den Energiehaushalt der Atmosphäre – durch Abnahme der Wolkenalbedo und Zunahme der Strahlungsabsorption langwelliger Strahlung – ist negativ d.h. kühlend. Damit besteht ein Zusammenhang zwischen den anthropogen beeinflussten Ammoniakemissionen und den Eigenschaften klimarelevanter Eiswolken.

Literaturverzeichnis

- [Abbatt u.a. 2006] ABBATT, J.P.D. ; BENZ, S. ; CZICZO, D.J. ; KANJI, Z. ; LOHMANN, U. ; MÖHLER, O.: Solid ammonium sulfate aerosols as ice nuclei: a pathway for cirrus cloud formation. *Science* 313 (2006), S. 1770–1773
- [Anderson u.a. 1980] ANDERSON, R.J. ; MILLER, R.C. ; KASSNER, J.L. ; HAGEN, D.E.: A study of homogeneous condensation-freezing nucleation of small water droplets in an expansion cloud chamber. *J. Atmos. Sci.* 37 (1980), S. 2508–2520
- [Ansmann u.a. 2005] ANSMANN, A. ; MATTIS, I. ; MÜLLER, D. ; WANDINGER, U. ; RADLACH, M. ; ALTHAUSEN, D. ; DAMOAH, R.: Ice formation in saharan dust over central europe observed with temperature/humidity/aerosol Raman lidar. *J. Geophys. Res.* 110 (2005), Nr. D18S12
- [Bailey und Hallett 2004] BAILEY, M. ; HALLETT, J.: Growth rates and habits of ice crystals between -20 °C and -70 °C . *J. Atmos. Sci.* 61 (2004), S. 514–544
- [Baker 2001] BAKER, M.: Inside history on droplets. *Nature* 413 (2001)
- [Benz u.a. 2005] BENZ, S. ; MEGAHED, K. ; MÖHLER, O. ; SAATHOFF, H. ; WAGNER, R. ; SCHURATH, U.: T -dependent rate measurement of homogeneous ice nucleation in cloud droplets using a large atmospheric simulation chamber. *J. Photochem. Photobio. A: Chem* 176 (2005), S. 208–217
- [Bertram u.a. 2000] BERTRAM, A.K. ; KOOP, T. ; MOLINA, L.T. ; MOLINA, M.J.: Ice formation in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ particles. *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), S. 584–588
- [Boucher 1999] BOUCHER, O.: Air traffic may increase cirrus cloudiness. *Nature* 397 (1999), S. 30–31

- [Braban u.a. 2001] BRABAN, C.F. ; ABBATT, J.P.D. ; CZICZO, D.J.: Deliquescence of ammonium sulfate particles at sub-eutectic temperatures. *Geophys. Res. Lett.* 28 (2001), S. 3879–3882
- [Brewer 1949] BREWER, A.W.: Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 75 (1949), S. 351–363
- [Brüggeller und Mayer 1980] BRÜGGELLER, P. ; MAYER, E.: Complete vitrification in pure liquid water and dilute aqueous solutions. *Nature* 288 (1980), S. 569–571
- [Büttner 2004] BÜTTNER, S.: *Streulichtexperimente an asphärischen Aerosolpartikeln: Depolarisation und Vorwärtsstreuverhältnis von Mineralstaub und Eiskristallen*, Universität Karlsruhe, Dissertation, 2004
- [Bunz und Dlugi 1991] BUNZ, H. ; DLUGI, R.: Numerical studies on the behaviour of aerosols in smog chambers. *J. Aerosol Sci.* 22 (1991), S. 441–465
- [Bunz u.a. 2003] BUNZ, H. ; KOYRO, M. ; MÖHLER, O.: Impact of growth kinetics of electrolytic particles on their ice formation potential during AIDA expansion experiments. *Geophysical Research Abstracts* 5 (2003), Nr. 09904
- [Chelf und Martin 2001] CHELF, J.H. ; MARTIN, S.T.: Homogeneous ice nucleation in aqueous ammonium sulfate aerosol particles. *J. Geophys. Res.* 106 (2001), S. 1215–1226
- [Chen u.a. 2000] CHEN, Y. ; DEMOTT, P. ; KREIDENWEIS, S.M. ; ROGERS, D.C. ; SHERMAN, D.E.: Ice formation by sulfate and sulfuric acid aerosol particles under upper-tropospheric conditions. *J. Atmos. Sci.* 57 (2000), S. 3752–3766
- [Chen u.a. 1998] CHEN, Y. ; KREIDENWEIS, S.M. ; MCINNES, L.M. ; ROGERS, D.C. ; DEMOTT, P.J.: Single particle analyses of ice nucleating aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 25 (1998), S. 1391–1394
- [Clegg u.a. 1998] CLEGG, S.L. ; BRIMBLECOMBE, P. ; WEXLER, A.S.: A thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at tropospheric temperatures. *J. Phys. Chem.* 102A (1998), S. 2137–2154

- [Colberg u.a. 2003] COLBERG, C.A. ; LUO, B.P. ; WERNLI, H. ; KOOP, T. ; PETER, T.: A novel model to predict the physical state of atmospheric H₂SO₄/NH₃/H₂O aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 909–924
- [Cotton und Field 2002] COTTON, R.J. ; FIELD, P.R.: Ice nucleation characteristics of an isolated wave cloud. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 128 (2002), S. 2417–2437
- [Cziczo und Abbatt 1999] CZICZO, D.J. ; ABBATT, J.P.D.: Deliquescence, efflorescence, and supercooling of ammonium sulfate aerosols at low temperature: implication for cirrus cloud formation and aerosol phase in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), S. 13781–13790
- [Cziczo und Abbatt 2001] CZICZO, D.J. ; ABBATT, J.P.D.: Ice nucleation in NH₄HSO₄, NH₄NO₃, and H₂SO₄ aqueous particles: implications for cirrus cloud formation. *Geophys. Res. Lett.* 28 (2001), S. 963–966
- [Cziczo u.a. 2004] CZICZO, D.J. ; MURPHY, D.M. ; HUDSON, P.K. ; THOMSON, D.S.: Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE. *J. Geophys. Res.* 109 (2004), Nr. D04201
- [DeMott u.a. 1999] DEMOTT, P.J. ; CHEN, Y. ; KREIDENWEIS, S.M. ; ROGERS, D.C. ; SHERMAN, D.E.: Ice formation by black carbon particles. *Geophys. Res. Lett.* 26 (1999), S. 2429–2432
- [DeMott u.a. 2003] DEMOTT, P.J. ; CZICZO, D.J. ; PRENNI, A.J. ; MURPHY, D.M. ; KREIDENWEIS, S.M. ; THOMSON, D.S. ; BORYS, R. ; ROGERS, D.C.: Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* 100 (2003), S. 14655–14660
- [DeMott und Rogers 1990] DEMOTT, P.J. ; ROGERS, D.C.: Freezing nucleation rates of dilute solution droplets measured between – 30 °C and – 40 °C in laboratory simulations of natural clouds. *J. Atmos. Sci.* 47 (1990), S. 1056–1064
- [DeMott u.a. 1997] DEMOTT, P.J. ; ROGERS, D.C. ; KREIDENWEIS, S.M.: The susceptibility of ice formation in upper tropospheric clouds to insoluble aerosol components. *J. Geophys. Res.* 102 (1997), S. 19575–19584

- [Dentener und Crutzen 1994] DENTENER, F.J. ; CRUTZEN, P.J.: A three-dimensional model of the global ammonia cycle. *J. Atmos. Chem.* 19 (1994), S. 331–369
- [Dibb u.a. 2000] DIBB, J.E. ; TALBOT, R. ; SCHEUER, E.M.: Composition and distribution of aerosols over the North Atlantic during the Subsonic Assessment Ozone and Nitrogen Oxide Experiment (SONEX). *J. Geophys. Res.* 105 (2000), S. 3709–3718
- [Diehl u.a. 2001] DIEHL, K. ; QUICK, C. ; MATTHIAS-MASER, S. ; MITRA, S.K. ; JAENICKE, R.: The ice-nucleating ability of pollen, part I: laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. *Atmos. Res.* 58 (2001), S. 75–87
- [Diehl und Wurzler 2004] DIEHL, K. ; WURZLER, S.: Heterogeneous drop freezing in the immersion mode: model calculations considering soluble and insoluble particles in the drops. *J. Atmos. Sci.* 61 (2004), S. 2063–2072
- [Djikaev u.a. 2002] DJIKAEV, Y.S. ; TABAZADEH, A. ; HAMILL, P. ; REISS, H.: Thermodynamic conditions for the surface-stimulated crystallization of atmospheric droplets. *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), S. 10247–10253
- [Duft und Leisner 2004a] DUFT, D. ; LEISNER, T.: The index of refraction of supercooled solutions determined by the analysis of optical rainbow scattering from levitated droplets. *Int. J. Mass Spec.* 223 (2004), S. 61–65
- [Duft und Leisner 2004b] DUFT, D. ; LEISNER, T.: Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets. *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004), S. 1997–2000
- [Durant und Shaw 2005] DURANT, A.J. ; SHAW, R.A.: Evaporation freezing by contact nucleation inside-out. *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005), Nr. L20814
- [Ebert u.a. 2005] EBERT, V. ; TEICHERT, H. ; GIESEMANN, C. ; SAATHOFF, H. ; SCHURATH, U.: Fasergekoppeltes In-situ-Laserspektrometer für den selektiven Nachweis von Wasserdampfspuren bis in den ppb-Bereich. *Tech. Mess.* 72 (2005), S. 23–30

- [Ettner u.a. 2004] ETTNER, M. ; MITRA, S.K. ; BORRMANN, S.: Heterogeneous freezing of sulfuric acid solution droplets: laboratory experiments utilizing an acoustic levitator. *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004), S. 1925–1932
- [Field u.a. 2001] FIELD, P.R. ; COTTON, R.C. ; NOONE, K. ; GLANTZ, P. ; KEYE, P.H. ; HIRST, E. ; GREENAWAY, R.S. ; JOST, C. ; GABRIEL, R. ; REINER, T. ; ANDREAE, M. ; SAUNDERS, C.P.R. ; ARCHER, A. ; CHOULARTON, T. ; SMITH, M. ; BROOKS, B. ; HOELL, C. ; BANDY, B. ; JOHNSON, D. ; HEYMSFIELD, A.: Ice nucleation in orographic wave clouds: measurements made during INTACC. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 127 (2001), S. 1493–1512
- [Fortin u.a. 2002] FORTIN, T.J. ; SHILLING, J.E. ; TOLBERT, M.A.: Infrared spectroscopic study of the low-temperature phase behavior of ammonium sulfate. *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D10
- [Gierens 2003] GIERENS, K.: On the transition between heterogeneous and homogeneous freezing. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 437–446
- [Haag u.a. 2003a] HAAG, W. ; KÄRCHER, B. ; SCHAEFERS, S. ; STETZER, O. ; MÖHLER, O. ; SCHURATH, U. ; KRÄMER, M. ; SCHILLER, C.: Numerical simulations of homogeneous freezing process in the aerosol chamber AIDA. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 195–210
- [Haag u.a. 2003b] HAAG, W. ; KÄRCHER, B. ; STRÖM, J. ; MINIKIN, A. ; LOHMANN, U. ; OVERLAZ, J. ; STOHL, A.: Freezing thresholds and cirrus cloud formation mechanisms inferred from in situ measurements of relative humidity. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 1791–1806
- [Hagen u.a. 1981] HAGEN, D.E. ; ANDERSON, R.J. ; KASSNER, J.L.: Homogeneous condensation-freezing nucleation rate measurements for small water droplets in an expansion cloud chamber. *J. Atmos. Sci.* 38 (1981), S. 1236–1243
- [Hallett und Mossop 1974] HALLETT, J. ; MOSSOP, S.C.: Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature* 249 (1974), S. 26–28
- [Haywood und Boucher 2000] HAYWOOD, J. ; BOUCHER, O.: Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Rev. Geophys.* 38 (2000), S. 513–543

- [Heymsfield und Miloshevich 1993] HEYMSFIELD, A.J. ; MILOSHEVICH, L.M.: Homogeneous ice nucleation and supercooled liquid water in orographic wave clouds. *J. Atmos. Sci.* 50 (1993), S. 2335–2353
- [Heymsfield u.a. 2005] HEYMSFIELD, A.J. ; MILOSHEVICH, L.M. ; SCHMITT, C. ; BANSEMER, A. ; TWOHY, C. ; POELLOT, M.R. ; FRIDLIND, A. ; GERBER, H.: Homogeneous ice nucleation in subtropical and tropical convection and its influence on cirrus anvil microphysics. *J. Atmos. Res.* 62 (2005), S. 41–64
- [Hirst u.a. 2001] HIRST, E. ; KAYE, P.H. ; GREENAWAY, R.S. ; FIELD, P. ; JOHNSON, D.W.: Discrimination of micrometre-sized ice and super-cooled droplets in mixed-phase cloud. *Atmos. Environ.* 35 (2001), S. 33–47
- [Hoffer 1961] HOFFER, T.E.: A laboratory investigation of droplet freezing. *J. Meteo.* 18 (1961), S. 766–778
- [Hoyle u.a. 2005] HOYLE, C.R. ; LUO, B.P. ; PETER, T.: The origin of high ice number densities in cirrus clouds. *J. Atmos. Sci.* 62 (2005), S. 2568–2579
- [Hung u.a. 2002] HUNG, H.-M. ; MALINOWSKI, A. ; MARTIN, S.T.: Ice nucleation kinetics of aerosols containing aqueous and solid ammonium sulfate particles. *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), S. 293–306
- [IPCC 2001] IPCC: *Climate change 2001: the scientific basis*. London : Cambridge University Press, 2001
- [Jeffery und Austin 1997] JEFFERY, C.A. ; AUSTIN, P.H.: Homogeneous nucleation of supercooled water: results from a new equation of state. *J. Geophys. Res.* 102 (1997), S. 25269–25279
- [Jensen u.a. 1996] JENSEN, E.J. ; TOON, O.B. ; PFISTER, L. ; SELKRIK, H.B.: Dehydration of the upper troposphere and lower stratosphere by subvisible cirrus clouds near the tropical tropopause. *Geophys. Res. Lett.* 23 (1996), S. 825–828
- [Junge u.a. 1961] JUNGE, C.E. ; CHAGNON, C.W. ; MANSON, J.E.: Stratospheric aerosols. *J. Meteorol.* 18 (1961), S. 81–108

- [Kay u.a. 2003] KAY, J.E. ; TSEMEKHMEN, V. ; LARSON, B. ; BAKER, M. ; SWANSON, B.: Comment on evidence for surface-initiated homogeneous nucleation. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 1439–1443
- [Khain u.a. 2000] KHAIN, A. ; OVTCHINNIKOV, M. ; PINSKY, M. ; POKROVSKY, A. ; KRUGLIAK, H.: Notes on the state-of-the-art numerical modeling of cloud microphysics. *Atmos. Res.* 55 (2000), S. 159–224
- [Koop 2004] KOOP, T.: Homogeneous ice nucleation in water and aqueous solutions. *Z. Phys. Chem.* 218 (2004), S. 1231–1258
- [Koop u.a. 2000] KOOP, T. ; LUO, B. ; TSIAS, A. ; PETER, T.: Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature* 406 (2000), S. 611–614
- [Koop u.a. 1998] KOOP, T. ; NG, H.P. ; MOLINA, L.T. ; MOLINA, M.J.: A new optical technique to study aerosol phase transitions: the nucleation of ice from H₂SO₄ aerosols. *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 8924–8931
- [Kärcher und Lohmann 2002a] KÄRCHER, B. ; LOHMANN, U.: A parameterization of cirrus cloud formation: homogeneous freezing including effects of aerosol size. *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D23
- [Kärcher und Lohmann 2002b] KÄRCHER, B. ; LOHMANN, U.: A parameterization of cirrus cloud formation: homogeneous freezing of supercooled aerosols. *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D2
- [Kärcher und Ström 2003] KÄRCHER, B. ; STRÖM, J.: The roles of dynamical variability and aerosols in cirrus cloud formation. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 823–838
- [Krämer u.a. 1999] KRÄMER, B. ; HÜBNER, O. ; VORTISCH, H. ; WÖSTE, L. ; LEISNER, T. ; SCHWELL, M. ; RÜHL, E. ; BAUMGÄRTEL, H.: Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets. *J. Chem. Phys.* 111 (1999), S. 6521–6527
- [Krämer u.a. 1996] KRÄMER, B. ; SCHWELL, M. ; HÜBNER, O. ; VORTISCH, H. ; LEISNER, T. ; RÜHL, E. ; BAUMGÄRTEL, H. ; WÖSTE, L.: Homogeneous ice

- nucleation observed in single levitated micro droplets. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 1911–1914
- [Kusik und Meissner 1978] KUSIK, C. ; MEISSNER, H.: Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. CHAPMAN, T. (Hrsg.): *Fundamental aspects of hydrometallurgical processes* Bd. 173. New York, 1978, S. 14–20
- [Larson und Swanson 2006] LARSON, B.H. ; SWANSON, B.D.: Experimental investigation of the homogeneous freezing of aqueous ammonium sulfate droplets. *J. Phys. Chem. A* 110 (2006), S. 1907–1916
- [Li u.a. 1997] LI, S.-M. ; MACDONALD, A.M. ; STRAPP, J.W. ; LEE, Y.-N. ; ZHOU, X.-L.: Chemical and physical characterizations of atmospheric aerosols over southern California. *J. Geophys. Res.* 102 (1997), S. 21341–21353
- [Lin und Tabazadeh 2002] LIN, J.-S. ; TABAZADEH, A.: The effect of nitric acid uptake on the deliquescence and efflorescence of binary ammoniated salts in the upper troposphere. *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002), Nr. 10
- [Liou 1986] LIOU, K.-N.: Influence of cirrus clouds on weather and climate processes: a global perspective. *Mon. Weather Rev.* 114 (1986), S. 1167–1199
- [Lohmann und Feichter 2005] LOHMANN, U. ; FEICHTER, J.: Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005), S. 715–737
- [Mangold u.a. 2005] MANGOLD, A. ; WAGNER, R. ; SAATHOFF, H. ; SCHURATH, U. ; GIESMANN, C. ; EBERT, V. ; KRÄMER, M. ; MÖHLER, O.: Experimental investigation of ice nucleation by different types of aerosol in the aerosol chamber AIDA: implications to microphysics of cirrus clouds. *Meteorol. Z.* 14 (2005), S. 485–497
- [Marti und Mauersberger 1993] MARTI, J. ; MAUERSBERGER, K.: A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K. *Geophys. Res. Lett.* 20 (1993), S. 363–366
- [Martin 2000] MARTIN, S.T.: Phase transitions of aqueous atmospheric particles. *Chem. Rev.* 100 (2000), S. 3403–3453

- [Möhler u.a. 2006] MÖHLER, O. ; FIELD, P.R. ; CONNOLLY, P. ; BENZ, S. ; SAATHOFF, H. ; SCHNAITER, M. ; WAGNER, R. ; COTTON, R. ; KRÄMER, M. ; HEYMSFIELD, A.J.: Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), S. 3007–3021
- [Möhler u.a. 2003] MÖHLER, O. ; STETZER, O. ; SCHAEFERS, S. ; LINKE, C. ; SCHNAITER, M. ; TIEDE, R. ; SAATHOFF, H. ; KRÄMER, M. ; MANGOLD, A. ; BUDZ, P. ; ZINK, P. ; SCHREINER, J. ; MAUERSBERGER, K. ; HAAG, W. ; KÄRCHER, B. ; SCHURATH, U.: Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (2003), S. 211–223
- [Murphy und Koop 2005] MURPHY, D.M. ; KOOP, T.: Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 131 (2005), S. 1539–1565
- [Notholt u.a. 2005] NOTHOLT, J. ; LUO, B.P. ; FUEGLISTALER, S. ; WEISENSTEIN, D. ; REX, M. ; LAWRENCE, M.G. ; BINGEMER, H. ; WOHLTMANN, I. ; CORTI, T. ; WARNEKE, T. ; KUHLMANN, R. ; PETER, T.: Influence of tropospheric SO₂ emissions on particle formation and the stratospheric humidity. *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005), Nr. L07810
- [Onasch u.a. 1999] ONASCH, T.B. ; SIEFERT, R.L. ; BROOKS, S.D. ; PRENNI, A.J. ; MURRAY, B. ; WILSON, M.A. ; TOLBERT, M.A.: Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature. *J. Geophys. Res.* 104 (1999), S. 21317–21326
- [PALAS GmbH 2002] PALAS GMBH: *Bedienungsanleitung Aerosolspektrometer WELAS*, 2002
- [Prenni u.a. 2001] PRENNI, A.J. ; WISE, M.E. ; BROOKS, S.D. ; TOLBERT, M.A.: Ice nucleation in sulfuric acid and ammonium sulfate particles. *J. Geophys. Res.* 106 (2001), S. 3037–3044
- [Pruppacher 1995] PRUPPACHER, H.R.: A new look at homogeneous ice nucleation in supercooled water drops. *J. Atmos. Sci.* 52 (1995), S. 1924–1933

- [Pruppacher und Klett 1997] PRUPPACHER, H.R. ; KLETT, J.D.: *Microphysics of clouds and precipitation*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1997
- [Rasmussen 1982] RASMUSSEN, D.H.: Thermodynamics and nucleation phenomena - a set of experimental observations. *J. Cryst. Growth* 56 (1982), S. 55–66
- [Rein ten Wolde und Frenkel 1999] REIN TEN WOLDE, P. ; FRENKEL, D.: Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), S. 2191–2196
- [Robinson und Stokes 1959] ROBINSON, R.A. ; STOKES, R.H.: *Electrolyte solutions*. London : Butterworths, 1959
- [Rogers u.a. 2001] ROGERS, D.C. ; DEMOTT, P.J. ; KREIDENWEIS, S.M. ; CHEN, Y.: A continuous flow diffusion chamber for airborne measurements of ice nuclei. *J. Atmos. Oceanic Tech.* 18 (2001), S. 725–741
- [Rosenfeld und Woodley 2000] ROSENFELD, D. ; WOODLEY, W.L.: Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5°C . *Nature* 405 (2000), S. 440–442
- [Sassen und Dodd 1988] SASSEN, K. ; DODD, G.C.: Homogeneous nucleation rate for highly supercooled cirrus cloud droplets. *J. Atmos. Sci.* 45 (1988), S. 1357–1369
- [Sassen u.a. 1984] SASSEN, K. ; LIOU, K.N. ; KINNE, S. ; GRIFFIN, M.: Highly supercooled cirrus cloud water: confirmation and climatic implications. *Science* 227 (1984), S. 411–413
- [Sastry 2005] SASTRY, S.: Ins and outs of ice nucleation. *Nature* 438 (2005), S. 746–747
- [Schnell und Vali 1976] SCHNELL, R.C. ; VALI, G.: Biogenic ice nuclei: part I. terrestrial and marine sources. *J. Atmos. Sci.* 33 (1976), S. 1554–1564
- [Seifert u.a. 2004] SEIFERT, M. ; TIEDE, R. ; SCHNAITER, M. ; LINKE, C. ; MÖHLER, O. ; SCHURATH, U. ; STRÖM, J.: Operation and performance of a differential mobility particle sizer and a TSI 3010 condensation particle counter at stratospheric temperatures and pressures. *J. Aeros. Sci.* 35 (2004), S. 981–993

- [Seinfeld 1998] SEINFELD, J.H.: Clouds, contrails and climate. *Nature* 391 (1998), S. 837–838
- [Seinfeld und Pandis 1998] SEINFELD, J.H. ; PANDIS, S.N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. New York : John Wiley & Sons, 1998
- [Shaw u.a. 2000] SHAW, R.A. ; D.LAMB ; MOYLE, A.M.: An electrodynamic levitation system for studying individual cloud particles under upper-tropospheric conditions. *J. Atmos. Oceanic Tech.* 17 (2000), S. 940–948
- [Shaw u.a. 2005] SHAW, R.A. ; DURANT, A.J. ; MI, Y.: Heterogeneous surface crystallization observed in undercooled water. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 9865–9868
- [Shilling u.a. 2006] SHILLING, J.E. ; FORTIN, T.J. ; TOLBERT, M.A.: Depositional ice nucleation on crystalline organic and inorganic solids. *J. Geophys. Res.* 111 (2006), Nr. D12204
- [Speedy 1987] SPEEDY, R.J.: Thermodynamic properties of supercooled water at 1 atm. *J. Phys. Chem.* 91 (1987), S. 3354–3358
- [Stöckel 2001] STÖCKEL, P.: *Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H₂O und D₂O*, FU Berlin, Dissertation, 2001
- [Stöckel u.a. 2002] STÖCKEL, P. ; VORTISCH, H. ; LEISNER, T. ; BAUMGÄRTEL, H.: Homogeneous nucleation of supercooled liquid water in levitated microdroplets. *J. Mol. Liquids* 96-97 (2002), S. 153–175
- [Stöckel u.a. 2005] STÖCKEL, P. ; WEIDINGER, I.M. ; BAUMGÄRTEL, H. ; LEISNER, T.: Rates of homogeneous ice nucleation in levitated H₂O and D₂O droplets. *J. Phys. Chem. A* 109 (2005), S. 2540–2546
- [Steiner u.a. 1999] STEINER, B. ; BERGE, B. ; GAUSMANN, R. ; ROHMANN, J. ; RÜHL, E.: Fast in situ sizing technique for single levitated liquid aerosols. *Appl. Opt.* 38 (1999), S. 1523–1528

- [Swartz u.a. 1999] SWARTZ, E. ; SHI, Q. ; DAVIDOVITS, P. ; JAYNE, J.T. ; WORSNOP, D.R. ; KOLB, C.E.: Uptake of gas-phase ammonia. 2. Uptake by sulfuric acid surfaces. *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 8824–8833
- [Tabazadeh u.a. 2002a] TABAZADEH, A. ; DJIKAEV, Y.S. ; HAMILL, P. ; REISS, H.: Laboratory evidence for surface nucleation of solid polar stratospheric cloud particles. *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), S. 10238–10246
- [Tabazadeh u.a. 2002b] TABAZADEH, A. ; DJIKAEV, Y.S. ; REISS, H.: Surface crystallization of supercooled water in clouds. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99 (2002), S. 15873–15878
- [Tabazadeh u.a. 1997a] TABAZADEH, A. ; JENSEN, E.J. ; TOON, O.B.: A model description for cirrus cloud nucleation from homogeneous freezing of sulfate aerosols. *J. Geophys. Res.* 102 (1997), S. 23845–23850
- [Tabazadeh u.a. 1997b] TABAZADEH, A. ; TOON, O.B. ; CLEGG, S.L. ; HAMILL, P.: A new parametrization of H₂SO₄/H₂O aerosol composition: atmospheric implications. *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997), S. 1931–1934
- [Taborek 1985] TABOREK, P.: Nucleation in emulsified supercooled water. *Phys. Rev. B* 32 (1985), S. 5902–5906
- [Talbot u.a. 1998] TALBOT, R.W. ; DIBB, J.E. ; LOOMIS, M.B.: Influence of vertical transport on free tropospheric aerosols over the central USA in springtime. *Geophys. Res. Lett.* 25 (1998), S. 1367–1370
- [TSI Inc. 1999] TSI INC.: *Model 3010 Condensation Particle Counter - Instruction Manual*, 1999
- [Twohy und Poellot 2005] TWOHY, C.H. ; POELLOT, M.R.: Chemical characteristics of ice residual nuclei in anvil cirrus clouds: evidence for homogeneous and heterogeneous ice formation. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005), S. 2289–2297
- [Vali 1985] VALI, G.: Nucleation terminology. *J. Aeros. Sci.* 16 (1985), S. 575–576
- [Vrbka und Jungwirth 2006] VRBKA, L. ; JUNGWIRTH, P.: Homogeneous freezing of water starts in the surface. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 18126–18129

- [Wagner u.a. 2006] WAGNER, R. ; BENZ, S. ; MÖHLER, O. ; SAATHOFF, H. ; SCHURATH, U.: Probing ice clouds by broadband mid-infrared extinction spectroscopy: case studies from ice nucleation experiments at the AIDA aerosol and cloud chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), S. 4775–4800
- [Wang u.a. 1996] WANG, P.-H. ; MINNIS, P. ; MCCORMICK, M.P. ; KENT, G.S. ; SKEENS, K.M.: A 6-year climatology of cloud occurrence frequency from Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II observations (1985-1990). *J. Geophys. Res.* 101 (1996), S. 29407–29430
- [Warneck 2000] WARNECK, P.: *Chemistry of the natural atmosphere*. San Diego : Academic Press, 2000
- [Wegener 1911] WEGENER, A.: *Thermodynamik der Atmosphäre*. Leipzig : J.A. Barth, 1911
- [Wexler und Clegg 2002] WEXLER, A.S. ; CLEGG, S.L.: Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- , and H_2O . *J. Geophys. Res.* 107 (2002), Nr. D14
- [Wise u.a. 2004] WISE, M.E. ; GARLAND, R.M. ; TOLBERT, M.A.: Ice nucleation in internally mixed ammonium sulfate/dicarboxylic acid particles. *J. Geophys. Res.* 109 (2004), Nr. D19203
- [Wood u.a. 2002] WOOD, S.E. ; BAKER, M.B. ; SWANSON, B.: Instrument for studies of homogeneous and heterogeneous ice nucleation in free-falling supercooled droplets. *Rev. Sci. Instr.* 73 (2002), S. 3988–3996
- [Xu u.a. 1998] XU, J. ; IMRE, D. ; MCGRAW, R. ; TANG, I.: Ammonium sulfate: equilibrium and metastability phase diagrams from 40 to -50 °C. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 7462–7469
- [Yankofsky u.a. 1981] YANKOFSKY, S.A. ; LEVIN, Z. ; BERTOLD, T. ; SANDLERMAN, N.: Some basic characteristics of bacterial freezing nuclei. *J. Appl. Met.* 20 (1981), S. 1013–1019
- [Zhang u.a. 1999] ZHANG, Y. ; MACKE, A. ; ALBERS, F.: Effect of crystal size spectrum and crystal shape on stratiform cirrus radiative forcing. *Atmos. Res.* 52 (1999), S. 59–75

- [Ziereis und Arnold 1986] ZIEREIS, H. ; ARNOLD, F.: Gaseous ammonia and ammonium ions in the free troposphere. *Nature* 321 (1986), S. 503–505
- [Zink u.a. 2002] ZINK, P. ; KNOPF, D.A. ; SCHREINER, J. ; MAUERSBERGER, K. ; MÖHLER, O. ; SAATHOFF, H. ; SEIFERT, M. ; TIEDE, R. ; SCHURATH, U.: Cryo-chamber simulation of stratospheric H₂SO₄/H₂O particles: composition analysis and model comparison. *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002), Nr. 11
- [Zobrist u.a. 2006] ZOBRIST, B. ; MARCOLLI, C. ; KOOP, T. ; LUO, B.P. ; MURPHY, D.M. ; LOHMANN, U. ; ZARDINI, A. ; KRIEGER, U. ; CORTI, T. ; CZICZO, D.J. ; FUEGLISTALER, S. ; HUDSON, P.K. ; THOMSON, D.S. ; PETER, T.: Oxalic acid as a heterogeneous ice nucleus in the upper troposphere and its indirect aerosol effect. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006), S. 3115–3129
- [Zuberi u.a. 2002] ZUBERI, B. ; BERTRAM, A.K. ; CASSA, C.A. ; MOLINA, L.T. ; MOLINA, M.J.: Heterogeneous nucleation of ice in (NH₄)₂SO₄ – H₂O particles with mineral dust immersions. *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002), Nr. 10
- [Zuberi u.a. 2001] ZUBERI, B. ; BERTRAM, A.K. ; KOOP, T. ; MOLINA, L.T. ; MOLINA, M.J.: Heterogeneous freezing of aqueous particles induced by crystallized (NH₄)₂SO₄, ice, and letovicite. *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), S. 6458–6464

Danke

Mit Rat und Tat hat eine ganze Reihe von Personen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Professor Klaus D. Beheng danke ich für sein Wirken als Doktorvater, seinem Interesse am Fortschritt der Arbeit und die kritische Durchsicht des Manuskripts. Professor Thomas Leisner hat kurzfristig das Korreferat der Arbeit übernommen. Vielen Dank dafür!

Besonders bedanken möchte ich mich bei Professor Ulrich Schurath. Auch nach seiner Emeritierung blieb er unvermindert am Fortschritt der Arbeit interessiert. Ich danke ihm für die sowohl zahl- als auch hilfreichen Vorschläge zur Verbesserung des Manuskripts.

Ottmar Möhler hat diese Arbeit erst möglich gemacht. Er gab ungezählte Anregungen und Ideen. Mit seiner großen Begeisterung für die experimentelle Wolkenphysik und seiner Motivation hat er auch mich angesteckt.

Ich danke Helmut Bunz, Robert Wagner, Harald Saathoff, Martin Schnaiter, Marlen Vragel und Roland Schön für vielerlei Hilfe und Unterstützung. Rainer Buschbacher und Georg Scheurig danke ich für ihren technischen Beistand.

Ich danke Elisabeth Kranz, Rita Roselieb und Olga Dombrowski für die gute Atmosphäre am Institut und besonders für die moralische und tatkräftige Unterstützung in der Endphase der Arbeit.