



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut I: Stratosphäre

***Untersuchungen zur Mikrophysik
von Eiswolken***

Simulationsexperimente in der Aerosolkammer AIDA

Alexander Mangold

***Untersuchungen zur Mikrophysik
von Eiswolken***

Simulationsexperimente in der Aerosolkammer AIDA

Alexander Mangold

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4146
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut I: Stratosphäre Jül-4146
D 468 (Diss., Wuppertal, Univ., 2004)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen zur Mikrophysik von Eiswolken:

Simulationsexperimente in der Aerosolkammer AIDA

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, zu einem besseren Verständnis der Bildung von Eiswolken und deren mikrophysikalischen Eigenschaften beizutragen. Dazu wurden an der Aerosolkammer AIDA (Aerosol-Interaktion und Dynamik in der Atmosphäre) homogene und heterogene Gefrierexperimente mit verschiedenen Aerosoltypen bei Kühlraten von -0.3 bis -3.0 K min^{-1} und bei Temperaturen zwischen 238 und 185 K durchgeführt. Die dynamischen Wolkenprozesse wurden in der AIDA durch eine kontrollierte Druck- und Temperaturabsenkung simuliert. Die homogene Eisnukleation wurde anhand der Gefrierprozesse von Schwefelsäure- (SA) und Ammoniumsulfat- (AS) Lösungströpfchen untersucht. Als Eiskeime für die heterogene Eisnukleation dienten reine Rußpartikel (SOOT), mit Schwefelsäure bzw. Ammoniumsulfat beschichtete Rußpartikel (SOOT+SA, SOOT+AS) sowie zwei verschiedene Mineralstaubtypen (Arizona Test Dust, ATD bzw. Saharastaub, SD). Die Schwefelsäure-Lösungströpfchen generierten Eiskristalle bei Gefrierfeuchten $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ von 139 - 166 % (236 - 196 K). Dies stimmt sowohl mit Ergebnissen vorheriger AIDA-Experimente (Möhler et al., 2003) als auch mit Literaturdaten (Koop et al., 2000) gut überein. Die AS-Aerosole erzeugten Eiskristalle deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle (115 - 136 %). Dies kann auf das Vorhandensein (mikro-) kristallinen Ammoniumsulfats und damit heterogener Effekte hindeuten. Die Eiskristallzahl bei den homogenen Gefrierexperimenten stieg mit abnehmender Temperatur oder zunehmender Kühlrate unabhängig von der Anfangskonzentration der Aerosolpartikel. Dies stimmt gut mit der Parametrisierung von Kärcher und Lohmann (2002a) überein und bestätigt, dass ein zusätzlicher Eintrag homogen gefrierender Aerosole die Mikrophysik von Eiswolken nicht wesentlich beeinflusst. Für die heterogenen Gefrierprozesse mit reinen Ruß- und Mineralstaubpartikeln (238 - 190 K) liegt die Gefrierfeuchte deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle, wobei Mineralstaub bei niedrigeren Eisfeuchten gefriert (100 - 120 %) als reiner Ruß (111 - 134 %). Eine Beschichtung der Rußpartikel mit Schwefelsäure bzw. Ammoniumsulfat erhöht die Gefrierfeuchte wieder auf Werte nahe der homogenen Gefrierschwelle (126 - 160 % bei 230 - 185 K). Für die heterogenen Gefrierexperimente ist kein eindeutiger Anstieg der Eiskristallzahlen mit sinkender Temperatur zu sehen. Ein Anstieg der Eiskristallzahlen mit der Kühlrate zeigt sich nur für SOOT- und SD-Partikel. Für die ATD-Mineralstaubpartikel gibt es Hinweise auf einen Einfluss der Aerosolausgangskonzentration auf die Eiskristallzahl. Heterogen gefrierende Aerosolpartikel (speziell Mineralstaubpartikel) können daher einen Einfluss auf die Mikrophysik der Eiswolken haben und somit klimawirksam sein. Dies bestätigt Modellstudien von Kärcher und Lohmann (2003), in denen homogen und heterogen gefrierende Aerosole in externer Mischung berücksichtigt werden. Zusammenfassend lassen sich die hier untersuchten Aerosoltypen anhand der Gefrierfeuchte und des Anteils eisbildender Partikel – beides Parameter für die potentielle Klimawirksamkeit eines Aerosoltyps – folgendermaßen nach zunehmender Gefriereeizienz anordnen: SA ($\text{RH}_{\text{eis,nuk}} \approx 155 \text{ %}$; $N_{\text{eis}} \approx 1.4 \text{ %}$), SOOT+SA und SOOT+AS (beide 145 %; 1.7 %), AS (130 %; 10 %), SOOT (120 %; 16 %), SD (110 %; 37 %) und ATD (110 %; 70 %). Dies bedeutet, dass die Gefriereeizienz ausgehend von völlig gelösten, homogen gefrierenden Aerosolen über beschichtete zu reinen, heterogen gefrierenden Aerosolpartikeln zunimmt.

Investigations of the microphysics of ice clouds: simulation experiments in the aerosol chamber AIDA

The objective of the doctoral thesis presented here is to contribute to an improved understanding of the formation of ice clouds and their micro-physical characteristics. Homogeneous and heterogeneous freezing experiments were carried out with different aerosol types at temperatures between 238 and 185 K and cooling rates between -0.3 and -3.0 K min^{-1} in the aerosol chamber AIDA (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere). Dynamic cloud processes were simulated in the AIDA by controlled decreasing of pressure and temperature. Homogeneous ice nucleation was examined by means of freezing processes of fully dissolved sulphuric acid (SA) and ammonium sulphate (AS) droplets. Heterogeneous ice nucleation was triggered by pure soot particles (SOOT), soot particles coated with sulphuric acid or ammonium sulphate (SOOT+SA, SOOT+AS) and two mineral dust types (Arizona Test Dust, ATD and Sahara dust, SD). The sulphuric acid droplets nucleated ice at relative humidities with respect to ice ($\text{RH}_{\text{ice,nuc}}$) of 139 - 166 % (236 - 196 K). This is in accordance with both previous results of AIDA experiments (Möhler et al., 2003) and literature data (Koop et al., 2000). The AS-aerosols generated ice crystals at relative humidities with respect to ice that were significantly below the homogeneous freezing threshold (115 - 136 %). This may be explained by the presence of (micro-) crystalline ammonium sulphate and therefore heterogeneous effects. The number of ice crystals formed in the homogeneous freezing experiments increased with decreasing temperature or increasing cooling rate, independently of the starting concentration of aerosol particles. This result is in accordance with the parameterisation of Kärcher and Lohmann (2002a) and confirms that an additional insertion of homogeneously freezing aerosols has no important impact on the microphysics of ice clouds. For heterogeneous freezing processes with pure soot and mineral dust particles (238 - 190 K), $\text{RH}_{\text{ice,nuc}}$ is clearly below the homogeneous freezing threshold. Mineral dust freezes at lower values of RH_{ice} (100 - 120 %) than pure soot (111 - 134 %). A sulphuric acid or ammonium sulphate coating of the soot particles raises the respective values close to the homogeneous freezing threshold (120 - 160 % at 230 - 185 K). For heterogeneous freezing experiments, no clear increase in the number of ice crystals can be observed with decreasing temperature. With increasing cooling rate, the number of ice crystals only increases for SOOT- and SD-particles. For ATD-particles, there is limited evidence that the starting concentration of the aerosol has an influence on the number of ice crystals formed. Therefore, heterogeneously freezing aerosol particles (especially mineral dust particles) may influence the microphysics of ice clouds and thus have the potential to influence the climate. This confirms results of modelling studies (Kärcher and Lohmann, 2003), which consider freezing processes of externally mixed homogeneous and heterogeneous aerosols. $\text{RH}_{\text{ice,nuc}}$ and the share of ice-forming particles of an aerosol are parameters for its potential impact on the climate. In conclusion, the aerosol types examined here can, according to these two parameters, be put in the following order of increasing freezing efficiency: SA ($\text{RH}_{\text{ice}} \approx 155$ %; $N_{\text{ice}} \approx 1.4$ %), SOOT+SA and SOOT+AS (both 145 %; 1.7 %), AS (130 %; 10 %), SOOT (120 %; 16 %), SD (110 %; 37 %) and ATD (110 %; 70 %). This means that the freezing efficiency increases across the scale of fully dissolved, homogeneously freezing aerosols to coated to pure, heterogeneously freezing aerosol particles.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	v
1 Einleitung	1
1.1 Cirruswolken – Allgemeines	1
1.2 Cirruswolken – Bildungsmechanismen	3
1.2.1 Homogenes und Heterogenes Gefrieren	3
1.2.2 Aerosole und Eiskeime in der oberen Troposphäre	5
1.3 Cirruswolken – Feldexperimente	6
1.4 Cirruswolken – Laborexperimente und Parametrisierungen	8
1.4.1 Homogenes Gefrieren	8
1.4.2 Heterogenes Gefrieren	10
1.5 Zielsetzung der Arbeit	11
2 Die Eisnukleationsexperimente: Instrumentation und Ablauf	13
2.1 Die Aerosolkammer AIDA	14
2.1.1 Die Kammer und ihre Instrumentierung	14
2.1.2 Technik der Expansionskühlung für die Eiswolkenbildung	17
2.1.3 Aerosole - Erzeugung und Charakterisierung	19
2.1.4 Aerosole - Messgeräte	21
2.2 Wassermessungen mit dem Lyman- α Hygrometer FISH	23
2.2.1 Lyman- α Hygrometer FISH - Funktionsprinzip	24
2.2.2 Lyman- α Hygrometer FISH - Kalibration	27
2.2.3 Formeln für das H ₂ O- (Sättigungs-) Mischungsverhältnis, Partialdruck und relative Feuchte über Eis	32
2.2.4 Lyman- α Hygrometer FISH - Genauigkeit und Präzision	33
2.2.5 Lyman- α Hygrometer FISH - Installation, Probenahme und Spezielles bezüglich der Auswertung der Datensätze an der AIDA	37
2.3 Die Eisnukleations-Experimente	40
2.3.1 Typischer Experimentverlauf	40
2.3.2 Bestimmung und Genauigkeit des Eiswassergehaltes	42
2.3.3 Kühlraten an der AIDA	44

2.3.4	Dynamik der Wasserflüsse in der AIDA	45
2.3.5	Zur Genauigkeit der berechneten Größen RH , RH_{eis} und $RH_{\text{eis_nuk}}$. . .	47
3	Ergebnisse der AIDA-Eisnukleationsexperimente	48
3.1	Übersicht der durchgeführten Kampagnen	49
3.2	Relative Eisfeuchte bei der Eisnukleation ($RH_{\text{eis_nuk}}$)	51
3.2.1	Experimente zum homogenen Gefrierprozess	51
3.2.2	Experimente zum heterogenen Gefrierprozess	56
3.2.3	Relevanz für atmosphärische Prozesse und Zusammenfassung der Ergebnisse für $RH_{\text{eis_nuk}}$	61
3.3	Anzahlkonzentration und Größe der AIDA-Eiskristalle (N_{eis} , d_{eis})	64
3.3.1	Experimente zum homogenen Gefrierprozess	64
3.3.2	Experimente zum heterogenen Gefrierprozess	70
3.3.3	Zusammenfassung und Relevanz der Ergebnisse für N_{eis} und d_{eis}	80
3.4	Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken	85
3.4.1	Experimente zum homogenen und heterogenen Gefrierprozess	85
3.4.2	Diskussion der Ergebnisse zum homogenen und heterogenen Gefrierprozess	97
3.5	Vergleich AIDA-Eiswolken mit natürlichen Cirren	101
4	Zusammenfassung und Ausblick	103
A	Lyman-α Hygrometer FISH	107
A.1	Kalibration	107
A.1.1	Einfluss der verschiedenen Frostpunkt-Hygrometer und Kalibrierstände	110
A.2	Installation, Probenahme und Spezielles bezüglich der Auswertung der Datensätze an der AIDA	112
B	Die Aerosolkammer AIDA	116
B.1	Technik der Expansionskühlung	116
B.2	Aerosolerzeugung	117
C	Durchgeführte Eisnukleationsexperimente	120
C.1	Experimente zum homogenen Gefrierprozess: Details zu den Experimenten . .	120
C.1.1	Übersicht der einzelnen Experiment-Parameter	120
C.1.2	Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen	123
C.2	Experimente zum heterogenen Gefrierprozess: Details zu den Experimenten . .	125
C.2.1	Übersicht der einzelnen Experiment-Parameter	125
C.2.2	Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen	133
	Abkürzungsverzeichnis	137
	Literaturverzeichnis	140

Abbildungsverzeichnis

1.1	Typisches Beispiel für Cirruswolken	2
1.2	Zur Veranschaulichung des Wolkeneinflusses auf den Strahlungshaushalt	3
1.3	Zur Veranschaulichung der Gefrierprozesse	4
1.4	Häufigkeitsverteilungen der Eisfeuchte innerhalb und außerhalb von Cirruswolken . .	7
1.5	Eissättigungsverhältnis bei Eiskristallnukleation als Funktion der Temperatur	8
1.6	Anzahlkonzentration von Eiskristallen als Funktion der Vertikalgeschwindigkeit für verschiedene Gefriertemperaturen	9
1.7	Zum Einfluss heterogener Eiskeime auf die Anzahlkonzentration von Eiskristallen. . .	11
2.1	Schematische Ansicht der AIDA-Expansionkammer mit Instrumentation	15
2.2	Zur Veranschaulichung der Expansionstechnik	17
2.3	Skizze zur Veranschaulichung des FISH-Messprinzips	24
2.4	Abhängigkeit von Fluoreszenz-Zählrate und Strahlungsintensität von Messzellendruck und Wasserkonzentration	27
2.5	Typischer zeitlicher Verlauf einer Kalibration	29
2.6	Regressionsauswertung einer FISH-Kalibration	30
2.7	Korrelation zwischen den mit dem Frostpunkt-Hygrometer MBW 373 und dem FISH gemessenen H ₂ O-Mischungsverhältnissen	30
2.8	Autokovarianzanalyse zur Ermittlung der Präzision	36
2.9	Installation des FISH an der AIDA-Kammer	38
2.10	Zeitreihen aller für die Charakterisierung einer Eiswolke nötigen Parameter während eines Eiskristallnukleationsexperiments mit Ammoniumsulfataerosol bei 224 K	41
2.11	Verschiedene Pumpraten und ihr Einfluss auf die Kühlraten an der AIDA	44
2.12	Zeitlicher Verlauf des potentiellen und des tatsächlichen Eiswassergehalts sowie der Eisoberflächenkonzentration bei 224 bzw. 200 K	46
3.1	Relative Eisfeuchte bei Eiskristallnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die AIDA-Eiskristallnukleationsexperimente mit SA- bzw. AS-Lösungströpfchen	53
3.2	Relative Eisfeuchte bei Eiskristallnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die AIDA-Eiskristallnukleationsexperimente mit reinen Rußpartikeln und mit AS- bzw. SA-beschichteten Rußpartikeln	57
3.3	Relative Eisfeuchte bei Eiskristallnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die AIDA-Eiskristallnukleationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	60

3.4	Relative Eisfeuchte bei Eiskondensation $RH_{\text{eis,nuk}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für alle während AIDA-Eiskondensationsexperimenten untersuchten Aerosoltypen	62
3.5	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle sowie maximaler Durchmesser in Abhängigkeit der Temperatur für die homogenen AIDA-Eiskondensationsexperimente mit SA- und AS-Lösungströpfchen	66
3.6	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle in Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eiskondensation sowie Abhängigkeit der absoluten Anzahlkonzentration von der relativen Eisfeuchte bei Eiskondensation für die homogenen AIDA-Eiskondensationsexperimente mit SA- und AS-Lösungströpfchen	67
3.7	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle sowie maximaler Durchmesser in Abhängigkeit der Temperatur für die heterogenen AIDA-Eiskondensationsexperimente mit reinen und mit beschichteten Rußpartikeln	71
3.8	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle in Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eiskondensation sowie Abhängigkeit der absoluten Anzahlkonzentration von der relativen Eisfeuchte bei Eiskondensation für die heterogenen AIDA-Eiskondensationsexperimente mit reinen und beschichteten Rußpartikeln	72
3.9	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle sowie maximaler Durchmesser in Abhängigkeit der Temperatur für die heterogenen AIDA-Eiskondensationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	75
3.10	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle in Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eiskondensation sowie Abhängigkeit der absoluten Anzahlkonzentration von der relativen Eisfeuchte bei Eiskondensation für die heterogenen AIDA-Eiskondensationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	78
3.11	Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle in Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eiskondensation sowie Abhängigkeit der absoluten Anzahlkonzentration von der relativen Eisfeuchte bei Eiskondensation für alle untersuchten Aerosoltypen	81
3.12	Eiswassergehalt $IWC_{\text{max,tot-gas}}$ in Abhängigkeit der Pumprate $(dp/dt)_{\text{nuk}}$, IWC_{wand} in Abhängigkeit von $T_{\text{gas,nuk}}$ und Verhältnis $IWC_{\text{max,tot-gas}} / IWC_{\text{max,pot}}$ in Abhängigkeit von $T_{\text{gas,nuk}}$ für AIDA-Eiskondensationsexperimente mit allen untersuchten Aerosoltypen	90
3.13	Maximaler, direkt gemessener sowie aus FTIR-Spektren abgeleiteter Eiswassergehalt in Abhängigkeit der Temperatur für alle untersuchten Aerosoltypen	99
A.1	Skizze zur Veranschaulichung des Aufbaus des Kalibrationsstandes; näheres siehe Text	107
A.2	Kalibrierstand mit angeschlossenem DP30 und FISH	108
A.3	Vergleichsmessung von DP30 und MBW 373 am Jülicher Kalibrationsstand	111
A.4	Nachkorrektur der FISH-Werte	114
B.1	FTIR-Spektrum während der in situ Neutralisierung von unterkühlten Schwefelsäure-Lösungströpfchen durch die Zugabe von gasförmigem Ammoniak	118

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften der während AIDA-Eisnukleationsexperimenten untersuchten Aerosoltypen	19
2.2	Messgeräte zur Charakterisierung des Aerosolsystems in der AIDA mit ihren jeweiligen Messgrößen, -bereichen und -fehlern	21
2.3	Absolute ($\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}$) und relative ($\delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}$, in %) Standardfehler für verschiedene Bereiche von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ für die Messkampagnen 2002 und 2003	35
2.4	Mittelwerte, Standardabweichungen, absolute und relative Standardfehler von f_u und c_K für die Messkampagnen 2002 und 2003	35
2.5	Absolute und relative (in %) Präzision für verschiedene Bereiche von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ für die Messkampagnen 2002 und 2003	37
3.1	Übersicht über den Zeitraum, Temperaturbereich, die untersuchten Aerosoltypen und die eingesetzten Messgeräte für die beiden Eisnukleationsmesskampagnen IN02 und IN03	49
3.2	Relative Eisfeuchte bei Eisnukleation $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäure- bzw. mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen	52
3.3	Relative Eisfeuchte bei Eisnukleation $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit reinen Rußpartikeln sowie mit beschichteten Rußpartikeln	58
3.4	Relative Eisfeuchte bei Eisnukleation $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	59
3.5	Maximale Anzahlkonzentration und mittlerer Durchmesser der Eiskristalle während homogener AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäure- und Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen	65
3.6	Maximale Anzahlkonzentration und mittlerer Durchmesser der Eiskristalle während heterogener AIDA-Eisnukleationsexperimente mit reinen sowie mit beschichteten Rußpartikeln	70
3.7	Maximale Anzahlkonzentration und mittlerer Durchmesser der Eiskristalle während heterogener AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	77
3.8	Maximaler Eiswassergehalt – sowohl direkt aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ermittelt als auch aus FTIR-Spektren abgeleitet – für AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäure- bzw. Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen	86

3.9	Maximaler Eiswassergehalt – sowohl direkt aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ermittelt als auch aus FTIR-Spektren abgeleitet – für AIDA-Eisnukleationsexperimente mit reinen und mit beschichteten Rußpartikeln	87
3.10	Maximaler Eiswassergehalt – sowohl direkt aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ermittelt als auch aus FTIR-Spektren abgeleitet – für AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	88
C.1	Weitere Parameter zur Charakterisierung der homogenen Gefrierexperimente	121
C.2	Aerosolwassergehalt und maximale Eisoberflächenkonzentration der einzelnen AIDA-Eisnukleationsexperimente für die Experimente mit Ammoniumsulfat- bzw. mit Schwefelsäure-Lösungströpfchen	122
C.3	Fehler und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäure- bzw. mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen.	124
C.4	Weitere Parameter zur Charakterisierung der heterogenen Gefrierexperimente mit reinen Rußpartikeln	126
C.5	Weitere Parameter zur Charakterisierung der heterogenen Gefrierexperimente mit SA- bzw. AS-beschichteten Rußpartikeln	128
C.6	Weitere Parameter zur Charakterisierung der heterogenen Gefrierexperimente mit Mineralstaubpartikeln	129
C.7	Aerosolwassergehalt und maximale Eisoberflächenkonzentration der einzelnen AIDA-Eisnukleationsexperimente für die Experimente mit reinen und mit beschichteten Rußpartikeln	131
C.8	Aerosolwassergehalt und maximale Eisoberflächenkonzentration der einzelnen AIDA-Eisnukleationsexperimente für die Experimente mit Mineralstaubpartikeln	132
C.9	Fehler und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit reinen bzw. mit beschichteten Rußpartikeln	134
C.10	Fehler und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln	136

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt Ergebnisse von Simulationsexperimenten in der Aerosolkammer AIDA (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) zur Bildung von Eiswolken und deren mikrophysikalischen Eigenschaften. Reine Eiswolken in der oberen Troposphäre werden auch als Cirruswolken bezeichnet. In diesem Kapitel wird zunächst eine allgemeine Einführung in die Eigenschaften und die Bedeutung von Cirruswolken gegeben. Es folgt eine Erläuterung des Wissenstands zu den Mechanismen, die zu ihrer Entstehung führen und der dafür nötigen Bedingungen. Anschließend werden bestehende Erkenntnisse aus Feld- und Laborexperimenten beschrieben, ebenso wie daraus entwickelte Parametrisierungen, die in Prozessmodellen bzw. in globalen Klimamodellen die Eiskondensation und Cirruswolkenbildung bestimmen. Die Zielsetzung dieser Arbeit wird abschließend erläutert.

1.1 Cirruswolken – Allgemeines

Die Bezeichnung der Cirruswolken leitet sich aus dem lateinischen Namen für Feder ab. Landläufige Namen für diesen Wolkentyp sind auch Federwolken oder Schleierwolken. Die Abbildung 1.1 zeigt ein typisches Beispiel für diesen Wolkentyp.

Cirren bilden sich hauptsächlich in der oberen Troposphäre. Da deren Obergrenze, die Tropopause, an den Erdpolen niedriger ist als in den Tropen, bilden sich Cirren innerhalb eines weiten Höhenbereichs von 4 - 18 km, wobei die mittlere Höhe bei etwa 9 km liegt. Die Cirruswolken bestehen aus Eiskristallen, da die Temperaturen in diesen Höhen zwischen 235 K und etwa 190 K betragen. Der Gesamtwassergehalt ist mit Werten von ungefähr 10 - 600 ppmv erheblich geringer als in der unteren Troposphäre (1000 - 20000 ppmv). Folgende Werte sind charakteristisch (Pruppacher and Klett, 1997; Ström et al., 1997; IPCC, 1999; Gayet et al., 2002): Cirruswolken erreichen typische Mächtigkeiten von 1.5 km (0.1 - 4 km), mit typischen Anzahlkonzentrationen an Eiskristallen von 10^{-1} bis 10^0 cm^{-3} (variierend über mehrere Größenordnungen zwischen 10^{-3} und 10^1 cm^{-3}). Ebenso wie die Konzentration, erstreckt sich auch die Größe der Eiskristalle über mehrere Größenordnungen (10^0 bis $10^3 \mu\text{m}$), bei mittleren Werten um die $200 \mu\text{m}$. Der Bedeckungsgrad von natürlich gebildeten Cirren beträgt über Europa im Jahresmittel etwa 20 %. Die linienförmigen Kondensstreifen von hochfliegenden

Flugzeugen kann man als künstlich erzeugte Cirruswolken bezeichnen, mit erhöhten Anzahlkonzentrationen von allerdings kleineren Eiskristallen gegenüber natürlichen Cirren.



Abbildung 1.1: Typisches Beispiel für Cirruswolken; Quelle: <http://www.contrails.nl>

Cirruswolken in der oberen Troposphäre beeinflussen den dortigen Wasserhaushalt und sind für den globalen Strahlungshaushalt von Bedeutung. Die Eiskristalle können zudem die Oberfläche für heterogene chemische Prozesse bieten. Die Sedimentation großer Eiskristalle in tiefere Schichten kann zu einer Dehydratation von Bereichen der oberen Troposphäre bis zur Tropopausenregion führen, womit sich die Wassermenge verringert, die für Austauschprozesse zwischen der Troposphäre und der Stratosphäre zur Verfügung steht. Cirren, die sich durch konvektive Prozesse (z. B. Gewitter) gebildet haben, können die obere Troposphäre jedoch auch hydratisieren. Darüberhinaus können die Eiskristalle Niederschlag in tieferliegenden, unterkühlten Wasserwolken auslösen.

Der bedeutende Einfluss der Cirruswolken auf den Strahlungshaushalt der Erde und damit auf das globale Klima ist darauf zurückzuführen (s. Abb. 1.2), dass zum einen die auf die Erde einfallende kurzwellige Strahlung durch Reflektion an den Eiskristallen der Cirren abgeschwächt wird (durchschnittliche Albedo von Cirren: 0.15 - 0.3, Warnecke (1997)), was einen kühlenden Effekt bewirkt. Die Cirruswolken haben jedoch auch einen erwärmenden Effekt. Die langwellige terrestrische Ausstrahlung wird von den Eiskristallen absorbiert und als atmosphärische Gegenstrahlung zur Erdoberfläche zurückgestrahlt. Diese Rückstrahlung ist besonders bedeutsam im Längenwellenbereich von 10 - 12.5 μm (dem sogenannten „atmosphärischen Fenster“), in dem die natürlichen atmosphärischen Gase die Wärmestrahlung kaum oder gar nicht reflektieren und absorbieren. Für den natürlichen Nettostrahlungseinfluss der Cirren wird im globalen Mittel ein Energiegewinn für den Strahlungshaushalt der Erde angenommen (Fu and Liou, 1993; IPCC, 1999), wobei dünne Cirruswolken eher einen erwärmenden Effekt haben können, da sie die einfallende kurzwellige Strahlung nur gering abschwächen, dafür aber einen relativ stärkeren Einfluss auf die langwellige terrestrische Ausstrahlung ausüben. Cirren grö-

ßerer Mächtigkeit dagegen können durch die stärkere Reflexion der kurzwelligen Einstrahlung eher kühlend wirken. Wie sich anthropogene Veränderungen der Atmosphäre (z. B. Aerosoleintrag in der oberen Troposphäre durch den Flugverkehr) auf den Bewölkungsgrad, die räumliche Verteilung der Cirruswolken und deren optische Eigenschaften auswirken, ist unsicher. Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 1999) nimmt einen positiven Klimaantrieb an, wobei dessen genaues Ausmaß nicht feststeht und mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Auch im neuesten IPCC-Report (IPCC, 2001) werden die Unsicherheiten noch als sehr hoch eingeschätzt.

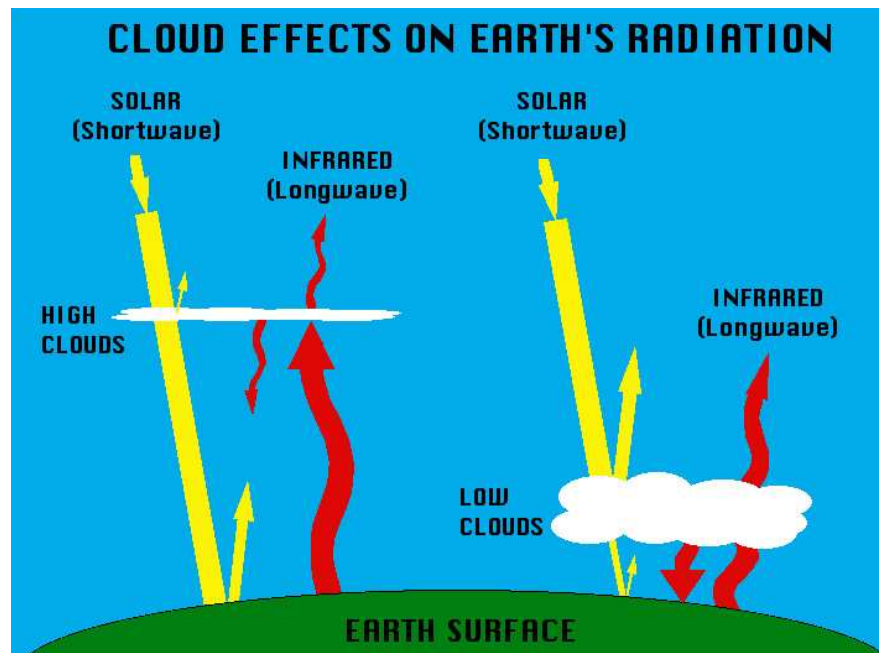


Abbildung 1.2: Zur Veranschaulichung des Wolkeneinflusses auf den Strahlungshaushalt

Für eine genaue Abschätzung des Klimaantriebs durch Cirruswolken ist ein genaues Verständnis der mikrophysikalischen Prozesse nötig, die zu ihrer Entstehung führen. Dabei ist der Zusammenhang zwischen den Bildungsprozessen und den resultierenden optischen Eigenschaften der Cirruswolken sehr wichtig (Twomey, 1977; Fu and Liou, 1993). Beispielsweise nimmt bei gleichbleibendem Eiswassergehalt die kurzwellige Albedo zu, wenn mehr, jedoch kleinere Eiskristalle gebildet werden. Das langwellige Absorptions- und Emissionsvermögen hängt ebenso von der Anzahl und Größe der Eiskristalle, dem Eiswassergehalt und der Wolkendicke ab (Seinfeld and Pandis, 1998).

1.2 Cirruswolken – Bildungsmechanismen

1.2.1 Homogenes und Heterogenes Gefrieren

Eiswolken können sich entweder durch homogenes oder heterogenes Frieren von Aerosolpartikeln oder durch eine Kombination beider Prozesse bilden (Vali, 1985; Heymsfield and Milos-

hevich, 1993; Pruppacher and Klett, 1997; DeMott et al., 1998; Heymsfield et al., 1998; Jensen et al., 1998; Gierens, 2003; Haag et al., 2003b).

Von homogener Eisnukleation spricht man, wenn entweder reine Wassertröpfchen oder vollständig flüssige Lösungströpfchen frieren (s. Abb. 1.3, A, B, C1). Reine Wassertröpfchen gefrieren spontan erst bei einer Abkühlung auf etwa 234 K (Pruppacher and Klett, 1997). Das homogene Gefrieren von Lösungströpfchen setzt im Temperaturbereich 235 bis 185 K erst bei Übersättigungen bezüglich Eis von 40 bis 70 % ein.

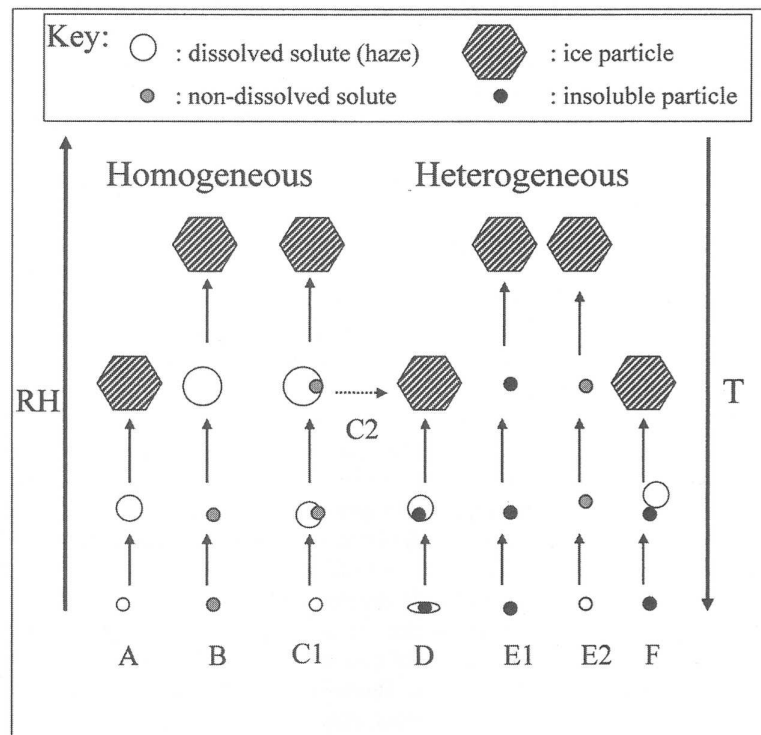


Figure 5.1. Hypothesized pathways to ice formation in cirrus clouds. The particle types and phase are indicated, and the size of particles is intended to indicate their relative growth or dilution. The vertical position indicates (higher) humidity, (lower) temperature, and the height of formation of the cirrus cloud as indicated by ice particle formation. The nucleation pathways are A, homogeneous freezing of solution droplets; B, homogeneous freezing limited by deliquescence requirement; C1, homogeneous freezing limited by secondary phase crystallization; C2, heterogeneous freezing induced by secondary phase crystallization; D, heterogeneous freezing of solution droplets; E1, deposition nucleation on an insoluble particle; E2, deposition nucleation on an anhydrous (dry) soluble particle; F, contact freezing nucleation.

Abbildung 1.3: Abbildung entnommen aus: Quelle: Oxford University Press (2002)

Ist eine unlösliche, feste Oberfläche beteiligt, spricht man von heterogener Eisnukleation. Dabei gibt es mehrere Varianten (s. Abb. 1.3, D, E1, E2, F). Ist zuerst ein Tropfen mit einem ungelösten Bestandteil oder Einschluss vorhanden, der dann als Eiskeim dient, ist von Immersionsgefrieren die Rede (D). Bilden sich Eiskristalle direkt bei der Deposition von Wasserdampf auf festen Eiskeimen bei eisgesättigten Bedingungen, spricht man von Depositionsgefrieren (E1, E2). Schlägt sich der Wasserdampf dagegen bei wassergesättigten Bedingungen zuerst flüssig auf einem festen Partikel nieder und gefriert sofort anschließend, liegt Kondensationsgefrieren vor. Kollidiert ein Wassertropfen mit einem Eiskeim und gefriert dadurch spontan,

spricht man von Kontaktgefrieren (F). Das heterogene Gefrieren setzt bei deutlich niedrigeren Eisfeuchten ein als homogenes Gefrieren (Pruppacher and Klett, 1997). Hohe Eisübersättigungen werden vor allem durch eine starke Abkühlung der betroffenen Luftschicht aufgrund von atmosphärischen Hebungsprozessen verursacht, können aber auch durch eine bedeutende Wasserzufuhr oder beide Prozesse gleichzeitig entstehen. Bezüglich der Auftriebsgeschwindigkeit kann man die Hebungsprozesse in eher langsame (synoptische Auftriebe, z. B. bei Warmfronten; $< 0.1 \text{ m s}^{-1}$), mittlere (z. B. Auftrieb durch Schwerewellen; $0.1 - 1.0 \text{ m s}^{-1}$) und schnelle (z. B. Konvektion, Gewitter; $> 1.0 \text{ m s}^{-1}$) Prozesse einteilen. Hohe Auftriebsgeschwindigkeiten begünstigen dabei durch die schnelle Abkühlung hohe Eisübersättigungen.

1.2.2 Aerosole und Eiskeime in der oberen Troposphäre

Da es für die Prozesse der Eiswolkenbildung wichtig ist, ob der gefrierende Partikel vollständig gelöst vorliegt (homogenes Gefrieren) oder einen unlöslichen Kern enthält (heterogenes Gefrieren), sind ausführliche Kenntnisse über das Aerosolsystem der oberen Troposphäre nötig. Während die Aerosolphysik und -chemie der unteren Troposphäre gut untersucht ist (z. B. Seinfeld and Pandis (1998)), liegen für die Charakterisierung der Aerosole in der oberen Troposphäre nur wenige Studien vor. Im Zusammenhang mit der Eiswolkenbildung ist die Datengrundlage nochmals geringer. Neben Messungen während Ballonaufstiegen und durch Fernerkundungsmethoden lieferten vor allem in situ Flugzeugmessungen Angaben zur Konzentration, Größenverteilung sowie Zusammensetzung und Mischungszustand der vorkommenden Aerosole. Bei der chemischen Zusammensetzung der Aerosole muss berücksichtigt werden, dass diese sowohl in interner als auch in externer Mischung vorliegen können.

Dominiert wird das troposphärische Aerosol von Sulfationen (Sheridan et al., 1994), wobei der Anteil von sulfatbeschichteten, unlöslichen Partikeln gering ist. Ebenfalls häufig sind Ammoniumionen (Tabazadeh and Toon, 1998). Als heterogene Eiskeime wurden in Cirruswolken mineralische, metallische, kohlenstoffhaltige und auch organische Bestandteile gefunden (Podzimek et al., 1995; Heintzenberg et al., 1996; Chen et al., 1998; Murphy et al., 1998; DeMott et al., 2003b; Cziczo et al., 2004), deren Quellen sowohl anthropogenen (Industrieprozesse, jegliche Verbrennungsprozesse) als auch natürlichen (Vulkanausbrüche, Sandstürme, Waldbrände) Ursprungs sein können. Die größte Bedeutung wird dabei Rußpartikeln und Mineralstäuben zugemessen. Inwiefern weitere Quellen wie z. B. pflanzliche Pollen (Diehl et al., 2001) oder extraterrestrisches Material (Pruppacher and Klett, 1997) eine Rolle spielen, ist kaum untersucht. Kürzlich wurde jedoch in Residuen aus Cirrus-Eiskristallen Material meteoritischer Abstammung identifiziert (Cziczo et al., 2004). In heterogen gefrierenden Aerosolen ist der Sulfatannteil reduziert (Chen et al., 1998), während homogen gefrierende Aerosole durch Sulfationen dominiert werden (DeMott et al., 2003b). Das Aerosolsystem ist ständigen Schwankungen der Temperatur und der relativen Feuchte und dadurch bedingt Prozessen der Wasseraufnahme und -abgabe, des Gefrierens und Auftauens ausgesetzt. Dies wiederum hat Auswirkungen auf die Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der Aerosole.

Typische Werte für die Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel liegen zwischen 10^1 und

10^2 cm^{-3} , variierend über mehrere Größenordnungen von 10^{-1} bis zu 10^4 cm^{-3} (Jaenicke, 1993; Chen et al., 1998; DeMott et al., 1998, 2003a; Hermann et al., 2003; Minikin et al., 2003; Seifert et al., 2003). Die Konzentration liegt damit um ein Vielfaches höher als die der entstehenden Eiskristalle. Die Konzentration von Aerosolpartikeln mit einem unlöslichen Anteil liegt meist mindestens eine Größenordnung niedriger als die Gesamtkonzentration von Aerosolpartikeln. Messungen zum Anteil heterogener Eiskeime bzw. homogen gefrorener Aerosolpartikel an der Gesamtkonzentration an Eiskristallen liegen nicht vor. Durch hochreichende Konvektion, Vulkanausbrüche oder starke Sandstürme können diese üblichen Konzentrationen kurzzeitig gestört werden. Bei der Größenverteilung der Aerosolpartikel, die als effektive Eiskeime dienen, dominieren im Größenbereich zwischen 10^{-1} und $10^1 \mu\text{m}$ Partikel von wenigen zehntel Mikrometern Durchmesser und Konzentrationen von $< 10^0 \text{ cm}^{-3}$, die sich durch eine log-normal Größenverteilung gut annähern lassen (Podzimek et al., 1995; Heintzenberg et al., 1996; Ström et al., 1997; Seifert et al., 2003; Cziczo et al., 2004).

1.3 Cirruswolken – Feldexperimente

Zum Verständnis der Eisbildungsprozesse in der oberen Troposphäre sind Feldexperimente nötig, bei denen die relative Feuchte bezüglich Eis (RH_{eis}) inner- und außerhalb von Cirruswolken bestimmt wird.

Das Vorkommen hoher Eisübersättigungen und die Bildung von Eiswolken in der oberen Troposphäre wurde bei mehreren Flugzeugmesskampagnen beobachtet und untersucht. Field et al. (2001) untersuchten die Bildung von Eiskristallen in orographischen Leewellenwolken im Temperaturbereich von 261 bis 233 K. Die Eiskristalle bildeten sich erst, nachdem die Wassersättigung überschritten wurde und die unterkühlten Tröpfchen ihren größten Durchmesser erreicht hatten. Heymsfield and Miloshevich (1993, 1995) und Heymsfield et al. (1998) maßen hohe Eisübersättigungen im Temperaturbereich von 240 bis 218 K sowohl in orographischen Leewellenwolken als auch in wolkenfreier Luft. Für die Bildung der Eiswolken waren demnach relative Feuchten zwischen $\text{RH}_{\text{eis}} = 125 \%$ ($T = 218 \text{ K}$) und Wassersättigung ($T > 234 \text{ K}$) nötig. Jensen et al. (1998) beobachteten Eisübersättigungen von $> 50 \%$ in einer kalten ($T < 213 \text{ K}$) Leewellenwolke, deren Entstehung sie auf einen homogenen Gefrierprozess zurückführten.

Gierens et al. (2000) errechneten anhand von Flugzeugmessungen eine Häufigkeit des Auftretens eisübersättigter Gebiete zwischen 11 und 15 % in der oberen Troposphäre der nördlichen mittleren Breiten. Jensen et al. (2001) werteten Daten mehrerer Flugzeugmesskampagnen in der oberen Troposphäre der nördlichen Hemisphäre aus und stellten ebenso eine hohe Häufigkeit des Auftretens eisübersättigter Regionen zwischen 20 und 45 % im Temperaturbereich von 233 bis 203 K fest. Ovarlez et al. (2002) führten bei der INCA Kampagne umfassende Messungen von RH_{eis} inner- und außerhalb von Cirruswolken sowohl auf der Nord- als auch auf der Südhemisphäre durch, die einen guten Einblick in den Eisbildungsprozess gewährleisteten (s. Abb. 1.4). Außerhalb der Cirruswolken beobachteten sie auf der Nordhemisphäre maximale Eisfeuchten um 130 %, während auf der Südhemisphäre Eisfeuchten bis 160 % gemessen

wurden. Innerhalb der Cirruswolken wurden auf der Nordhemisphäre maximale Eisfeuchten um 155 % beobachtet, während die entsprechenden Werte der Südhemisphäre wiederum etwas höher lagen. Haag et al. (2003b) konnten anhand dieser Messungen zeigen, dass sich in der luftverschmutzten Nordhemisphäre die Cirren teilweise über die heterogene Eisnukleation bilden, homogenes Gefrieren von Aerosolen jedoch nicht unterdrückt wird, so dass beide Prozesse bei der Entstehung einer Wolke beteiligt sein können. Die CRYSTAL-FACE Kampagne 2002 über Südflorida lieferte einen umfassenden Datensatz zur Charakterisierung und Beschreibung der Cirruswolkenbildung. Eine Übersicht über diese Kampagne ist auf der Webseite <http://cloud1.arc.nasa.gov/crystalface/index.html> zu finden. Erste Ergebnisse sind z. B. in DeMott et al. (2003a,b); Garratt et al. (2003); Sassen et al. (2003) und Cziczo et al. (2004) veröffentlicht.

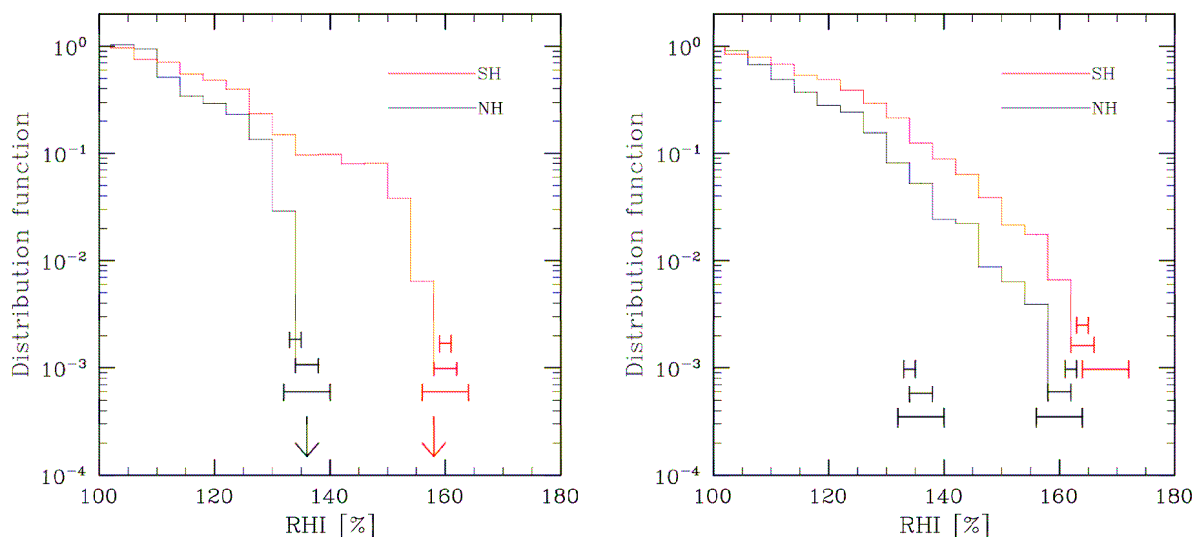


Abbildung 1.4: Häufigkeitsverteilungen der während INCA (Ovarlez et al., 2002) bestimmten relativen Feuchten über Eis außerhalb (links) und innerhalb (rechts) von Cirruswolken für Temperaturen < 235 K. Die Fehlerbalken geben die 1, 2, 3 σ -Fehlerbereiche an. Quelle: Kärcher and Schumann (2003)

Die Feldexperimente zeigen, dass in der oberen Troposphäre eisübersättigte Bedingungen außerhalb von Cirruswolken sehr häufig anzutreffen sind. Die kritischen Eisfeuchten, die mit der Entstehung der Eiswolken verbunden wurden, zeigten dabei sowohl eine Abhängigkeit von der Temperatur als auch vom Bildungsmechanismus (homogene – heterogene Eisnukleation). Bei Temperaturen ≥ 235 K musste zuerst die Wassersättigung erreicht sein, was einer Eisfeuchte von ≤ 140 % entspricht, wohingegen bei Temperaturen um 215 K Eisfeuchten von 150 - 160 % nötig waren. Die INCA-Messungen zeigten, dass in einer verschmutzten Atmosphäre mit einem erhöhten Anteil heterogener Eiskeime die Eisnukleation auch bei tiefen Temperaturen schon bei Eisfeuchten um 130 % einsetzte, wohingegen in einer sauberen Atmosphäre anscheinend erst die homogene Gefrierschwelle (140 - 160 %) erreicht werden musste.

1.4 Cirruswolken - Laborexperimente und Parametrisierungen

1.4.1 Homogenes Gefrieren

Das homogene Gefrieren in flüssigen Lösungströpfchen $< 1 \mu\text{m}$ für Temperaturen $< 235 \text{ K}$ wurde in zahlreichen Laborstudien mit verschiedenen Techniken sowie mit Hilfe von Simulationen untersucht (s. z. B. Martin (2000) für eine Übersicht). Vor allem Schwefelsäure-Lösungströpfchen (Koop et al., 1998; Chen et al., 2000; Prenni et al., 2001; Möhler et al., 2003) und Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (Cziczo and Abbatt, 1999; Bertram et al., 2000; Chen et al., 2000; Prenni et al., 2001) wurden dabei verwendet.

Ausgehend von Laborexperimenten entwickelten Koop et al. (2000) eine allein auf der Wasseraktivität der Lösungströpfchen basierende Parametrisierung für das homogene Gefrieren unterkühlter Lösungströpfchen, unabhängig von der Art der gelösten Substanz (s. Abb. 1.5). Hung and Martin (2001) simulierten die Gefriertemperaturen für einige der oben genannten Laborexperimente und fanden heraus, dass sie sich nicht durch eine gemeinsame Eisnukleationsrate beschreiben lassen. Umfassende Messungen in Eiswolken, die durch das homogene Gefrieren von Schwefelsäure-Lösungströpfchen in der großen Aerosolkammer AIDA (Forschungszentrum Karlsruhe) gebildet wurden (Möhler et al., 2003) sowie deren numerische Simulation (Haag et al., 2003a) mit der Parametrisierung von Koop et al. (2000), bestätigten dagegen diese Parametrisierung (s. Abb. 1.5).

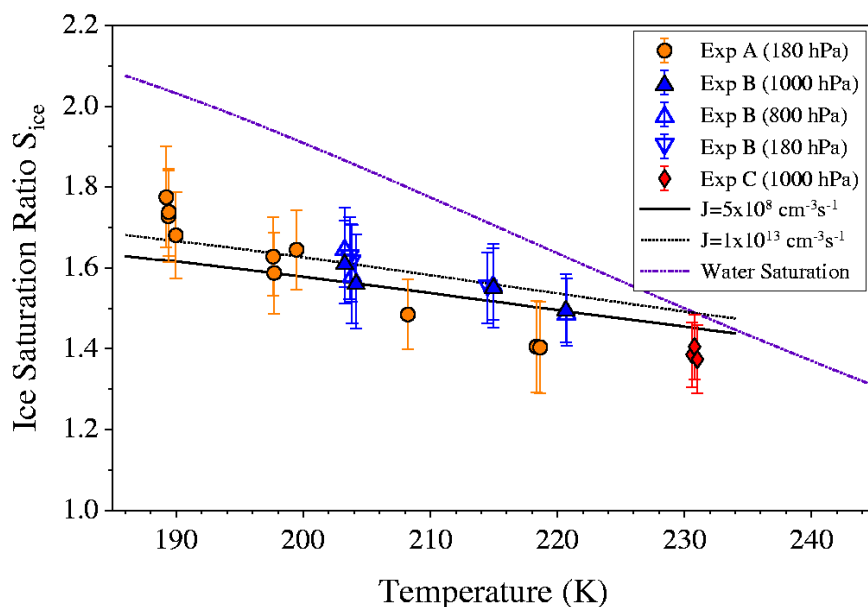


Abbildung 1.5: Eissättigungsverhältnis S_{ice} für die homogene Eisnukleation von Schwefelsäure-Lösungströpfchen als Funktion der Temperatur, gemessen in der AIDA (Möhler et al., 2003). Verschiedene Symbole kennzeichnen verschiedene Experimentserien. Die Punkte werden verglichen mit verschiedenen Eisnukleationsraten nach Koop et al. (2000) (schwarze Linien). Eingezeichnet ist ebenso die Wassersättigung (violette Linie). Quelle: Möhler et al. (2003)

Weitere Parametrisierungen und Modellsimulationen für die homogene Eiskukleation wurden von verschiedenen Autoren erarbeitet (Sassen and Dodd, 1988; DeMott et al., 1994; Jensen and Toon, 1994; Tabazadeh et al., 1997a; Jensen et al., 1998; Koop et al., 2000; Kärcher and Lohmann, 2002a,b). Mikrophysikalische Simulationen der Eiskukleation von Jensen and Toon (1994) und von Kärcher and Lohmann (2002a,b) (diese mit den Eiskukleationsraten von Koop et al. (2000)) zeigen, dass die Anzahlkonzentration der Eiskristalle in Cirruswolken hauptsächlich als eine Funktion der Temperatur und der Auftriebsgeschwindigkeit (d. h. der Kühlrate, die wiederum die Eisübersättigung beeinflusst) beschrieben werden kann - mit sinkender Temperatur und stärkerer Kühlrate nimmt die Anzahl der Eiskristalle zu (siehe Abbildung 1.6 auf der folgenden Seite). Die Ausgangskonzentration der Aerosole vor Beginn der Eisbildung hat danach nur einen geringen Einfluss auf die entstehende Eiskristallkonzentration.

Kärcher and Lohmann (2002b) fanden heraus, dass sogar eine vielfach höhere Konzentration von Sulfataerosolen, wie z. B. nach Vulkanausbrüchen, keinen signifikanten Einfluss auf die Bildung der Cirruswolken hätte. Dies würde bedeuten, dass es, anders als bei warmen Wolken, die nur aus Tröpfchen bestehen, keinen indirekten Aerosoleffekt („Twomey“-Effekt; Twomey (1977)) bei der Cirruswolkenbildung gibt. Der „Twomey“-Effekt besagt, dass eine erhöhte Aerosolkonzentration die Wolkentröpfchenkonzentration bei ansonsten gleichen Bedingungen erhöht, wobei die Wolkentröpfchen jedoch zu geringeren Größen anwachsen.

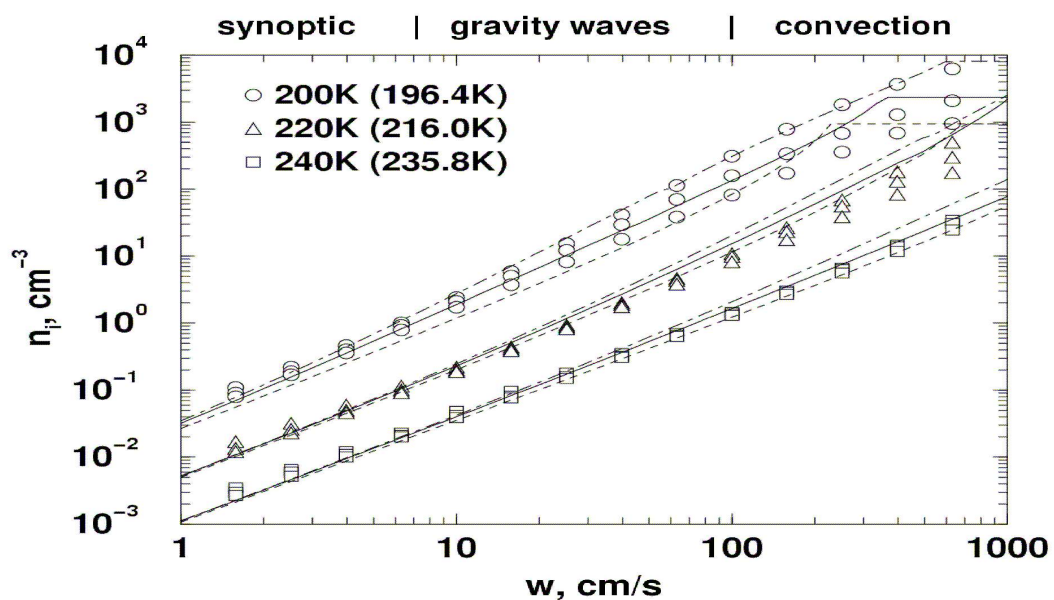


Abbildung 1.6: Anzahlkonzentration von Eiskristallen n_i als Funktion der Vertikalgeschwindigkeit w für verschiedene Gefriertemperaturen. Symbole sind Ergebnisse aus numerischen Simulationen, die Kurven wurden aus analytischen Parametrisierungen gewonnen. Für jeden Punkt (w , T) werden drei Ergebnisse dargestellt, denen verschiedene Aerosolparameter zugrunde liegen. Quelle: Kärcher and Schumann (2003)

1.4.2 Heterogenes Gefrieren

Für die Analyse der heterogenen Bildung von Eiswolken gibt es ebenfalls zahlreiche Labormessungen und mikrophysikalische Simulationen. Allerdings liegt keine allgemeingültige Parametrisierung vor, wie sie diejenige von Koop et al. (2000) für den homogenen Gefrierprozess darstellt.

DeMott et al. (1999) untersuchten das heterogene Gefrieren sowohl auf reinen Rußpartikeln als auch von Rußpartikeln, die mit Schwefelsäure beschichtet waren. Zuberi et al. (2001) beobachteten die Eisknukleation in Aerosolen, die einen ungelösten Anteil von Ammoniumsulfat oder Letovicit ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) enthielten. Ebenso wurde die heterogene Bildung von Eis in flüssigen Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen, die einen festen Mineralstaubkern enthielten, von Zuberi et al. (2002) analysiert. Hung et al. (2002) untersuchten das Gefrierverhalten sowohl von vollständig flüssigen Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen als auch von Ammoniumsulfat-Aerosolen mit einem Anteil kristallinen Ammoniumsulfats. Die Eisknukleation auf Rußaerosol mit unterschiedlichem organischen Kohlenstoffgehalt wurde von Möhler et al. (2004a) untersucht. Ebenso analysierten Möhler et al. (2004b) den Effekt der Beschichtung von Rußaerosol mit Schwefelsäure auf die heterogene Eisknukleation. Diese Laborstudien zeigen die Abhängigkeit der heterogenen Eisknukleation der verschiedenen Aerosoltypen von der Temperatur und der kritischen Eisfeuchte. Hung et al. (2003) stellten zudem fest, dass die heterogenen Eisknukleationsraten von Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen, die einen mineralischen Kern enthielten, neben der Temperatur und der Eissättigung auch von dem Durchmesser des eingeschlossenen Mineralpartikels abhängig waren.

Während DeMott et al. (1998), Jensen et al. (2001), Gierens (2003), Haag et al. (2003b) und Kärcher and Lohmann (2003) den heterogenen Gefrierprozess durch heterogene Eiskeime allgemein modellierten, untersuchten Jensen and Toon (1997) (Rußpartikel) und Tabazadeh and Toon (1998) (Aerosole mit ungelösten ammoniumhaltigen Bestandteilen) in ihren Simulationen spezielle heterogene Eiskeime. Für die heterogene Eisknukleation mittels des Immersionsgefrierens entwickelten Kärcher and Lohmann (2003) eine mikrophysikalische Parametrisierung. Für gemäßigte Auftriebsgeschwindigkeiten kann es danach einen starken Aerosoleffekt auf die mikrophysikalischen und damit auf die optischen Eigenschaften von Cirruswolken geben, womit letztlich auch ein indirekter Einfluss auf das Klima bestehen kann (s. Abb. 1.7). Ist neben einem homogen gefrierenden Aerosoltyp ein zweiter Aerosoltyp mit einer kritischen Eiseinsatzfeuchte deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle und in ausreichender Konzentration vorhanden, kann das zur Bildung einer geringeren Konzentration von Eiskristallen führen. Verantwortlich dafür ist das Anwachsen der zuerst gebildeten Eiskristalle, wodurch die Eisübersättigung nicht mehr so stark ansteigt oder auch schon abgebaut wird. Höhere Eisfeuchten, die für die Eisaktivierung weiterer, aber uneffizienterer Aerosole nötig wären, werden daher nicht mehr erreicht. Geringe Auftriebsgeschwindigkeiten fördern zudem ein langsames Ansteigen der Eisfeuchte.

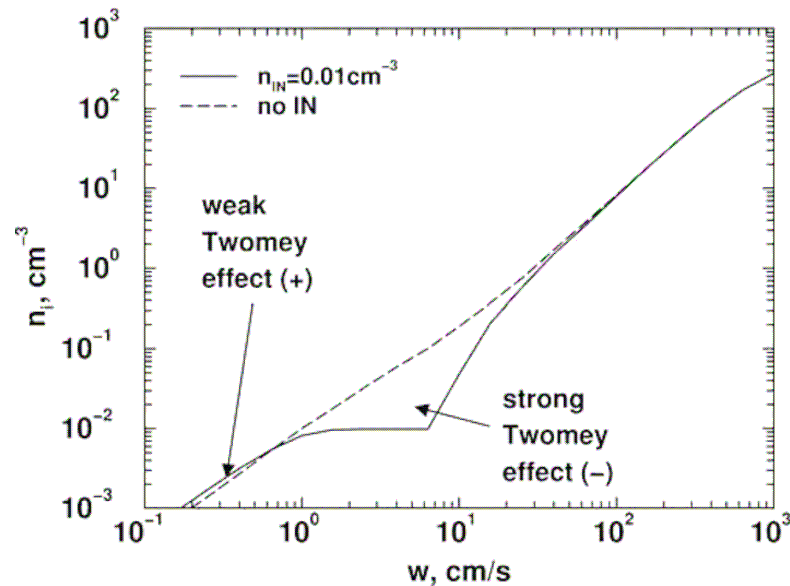


Abbildung 1.7: Zur Veranschaulichung des indirekten Aerosoleffekts durch heterogene Eiskeime. Modellsimulationen der Anzahlkonzentration von Eiskristallen in Abhängigkeit von der Vertikalgeschwindigkeit, ausgehend von einer Temperatur von 225 K und Eissättigung. Gestrichelte Linie: Modelllauf nur mit 400 cm^{-3} homogene Eiskeime; durchgezogene Linie: Modelllauf mit zusätzlich 0.01 cm^{-3} heterogenen Eiskeimen mit einer Eiseinsatzfeuchte von 130 %. Quelle: Kärcher and Lohmann (2003)

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Aus den vorangegangenen Kapiteln folgt, dass es noch offene Fragen bezüglich der Bildung von Cirruswolken gibt. Der homogene Gefrierprozess ist schon gut verstanden und parametrisiert, allerdings noch nicht der dadurch mögliche Klimaantrieb. Der Einfluss heterogener Eiskeime auf mikrophysikalische Parameter wie z. B. Anzahl und Größe der Eiskristalle und damit auf die Klimawirkung der Cirren kann zur Zeit noch nicht sicher abgeschätzt werden. Erste Parametrisierungen zeigen jedoch, dass bei gleichzeitigem Vorhandensein homogen gefrierender Aerosole und heterogener Eiskeime ein Aerosoleffekt auf die Cirreneigenschaften besteht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mittels umfassender Laborexperimente zu einem besseren Verständnis der Einflussgrößen und Zusammenhänge zu gelangen, die zur Eiswolkenbildung führen und sich auf deren mikrophysikalische Eigenschaften auswirken. Komplette Datensätze zur Beschreibung der Thermodynamik, der Aerosole und der relativen Feuchte während des Lebenszyklus einer Eiswolke sind durch Feldmessungen aufgrund der sehr hohen messtechnischen Anforderungen nur schwer zu erlangen, noch dazu, wenn eine hohe zeitliche Auflösung und Genauigkeit erwünscht ist. Für die Entwicklung und Validierung von Parametrisierungen der Eiskernkeleation für Prozess- und Klimamodelle ist dies allerdings notwendig. Eine exakte Modellierung der Cirruswolkenbildung, welche die komplexen Zusammenhänge zwischen der Temperatur, der Kühlrate und Eisübersättigung und den unterschiedlichen Aerosoltypen berücksichtigt ist jedoch unumgänglich, wenn man den Einfluss der Cirren auf das Klima abschätzen will. Dies gilt besonders hinsichtlich eines eventuellen positiven oder negati-

ven Klimaantriebs aufgrund anthropogen bedingter Änderungen der Aerosolzusammensetzung, des Wasserhaushalts und der Dynamik der Atmosphäre.

In dieser Arbeit werden Ergebnisse von detaillierten Laborexperimenten zur homogenen und heterogenen Eiskernung vorgestellt. Die Experimente wurden an der Aerosolkammer AIDA (Aerosol-Interactions and Dynamics in the Atmosphere) des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt und simulierten die Eiskernung unter Bedingungen, die der oberen Troposphäre entsprechen. Die instrumentelle Ausstattung dieser Kammer ermöglicht es, zeitlich hoch aufgelöste, genaue und umfassende Datensätze aller für die Charakterisierung der Eiskernung und -entwicklung nötigen Parameter zu gewinnen. Bei Temperaturen zwischen 238 und 185 K wurden mehrere verschiedene Aerosoltypen für die Eiskernung verwendet. Der homogene Gefrierprozess wurde anhand von reinen Schwefelsäure- und Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen untersucht. Bei der heterogenen Eiskernung dienten verschiedene Arten von Mineralstaubpartikeln, reine Rußpartikel sowie mit Schwefelsäure bzw. mit Ammoniumsulfat beschichtete Rußpartikel als Eiskeime. Die Anzahlkonzentration und das Wachstum der generierten Eiskristalle wurde mit verschiedenen Methoden detektiert. Ebenso wurde während der Experimentverläufe sowohl der Gehalt an gasförmigem als auch gesamtem (d. h. gasförmige + kondensierte Phase) Wasser sowie der Eiskernungsgehalt mit hoher Genauigkeit gemessen. Dies ermöglichte auch eine präzise Messung der relativen Feuchte bezüglich Eis zum Zeitpunkt der Eiskernung.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden zunächst die experimentellen Methoden beschrieben, wobei ein Schwerpunkt auf den Gesamtwassermessungen liegt, die für die Charakterisierung der einzelnen Experimente von wesentlicher Bedeutung sind. Der Verlauf und die Dynamik der Eiskernungsexperimente an der Expansionskammer AIDA sowie die dabei auftretenden Wasserflüsse werden ebenfalls ausführlich erläutert.

Im Ergebnisteil werden die Resultate bezüglich des Einflusses der Temperatur, der Kühlrate sowie der unterschiedlichen Aerosoltypen auf die mikrophysikalischen Eigenschaften der gebildeten Eiskernung (relative Eiskernungsfeuchte bei Eiskernung, Eiskernungsgehalt, Anzahlkonzentration und Größe der Eiskristalle) vorgestellt und diskutiert. Die Bedeutung der Ergebnisse für atmosphärische Prozesse wird dargelegt. Eine Zusammenfassung und der Ausblick schließen die Arbeit ab.

Kapitel 2

Die Eisnukleationsexperimente: Instrumentation und Ablauf

In Kapitel 2 werden die methodischen und instrumentellen Grundlagen für die Durchführung der Eisnukleationsexperimente an der AIDA-Kammer beschrieben. Dies umfasst die Technik der Expansionskühlung und die Erklärung der Vorgänge während typischer Experimente sowie auf instrumenteller Seite die Wassermessungen und die Messung und Charakterisierung der Aerosole und Eiskristalle.

In Kapitel 2.1 wird die Aerosolkammer AIDA, die praktische Durchführung von Eisnukleationsexperimenten und die dafür notwendigen Instrumente beschrieben. Auf die Erzeugung und Charakterisierung der jeweiligen untersuchten Aerosoltypen wird ebenso eingegangen wie auch auf die Aerosolmesstechnik einschließlich der Detektion der Entstehung und des Wachstums der Eiskristalle.

Präzise Wassermessungen sind für die Charakterisierung der einzelnen Experimente und deren thermodynamischen Bedingungen von zentraler Bedeutung. Um mit den Wassermessungen eine Eiswolke vollständig beschreiben zu können, benötigt man neben der Messung der Gasphasenkonzentration, die mit einem TDLAS (siehe Kapitel 2.1.1) durchgeführt wurde, auch die Erfassung der Gesamtkonzentration (d. h. gasförmiges + kondensiertes Wasser). Für die Messung des Gesamtwassers standen an der AIDA drei verschiedene Geräte zur Verfügung, nämlich a) das Lyman- α Fluoreszenz-Hygrometer „FISH“ b) das Frostpunkt-Hygrometer MBW 373, und c) ein photoakustisches Messgerät (siehe Kapitel 2.1.1). Das Lyman- α Fluoreszenz Hygrometer „FISH“ wird in Kapitel 2.2 detailliert beschrieben, da dieses Messgerät einerseits die höchste Genauigkeit bei der für die Experimente nötigen hohen zeitlichen Auflösung besitzt. Zudem wurde es am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre I (ICG-I) des Forschungszentrums Jülich (FZJ) entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit erstmals systematisch bei Wasserdampf-Mischungsverhältnissen ≥ 500 ppmv eingesetzt.

In Kapitel 2.3 werden anhand beispielhafter Experimente alle auftretenden dynamischen Aspekte während eines Eisnukleationsexperiments erläutert. Dies umfasst sowohl die Erzeugung der für die Eisnukleation nötigen Eisübersättigung, die auftretenden Wasserflüsse und zeitlichen Verläufe der Anzahlkonzentration und Größe der gebildeten Eiskristalle als auch die

dabei aufgrund des Kammerwand-Einflusses zu beachtenden, AIDA-spezifischen Besonderheiten bezüglich der Wärme- und Wasserflüsse. Das Vorgehen zur Ermittlung des Eiswassergehalts wird ebenso beschrieben.

Auf die jeweiligen Fehler der einzelnen Messgrößen wird bei der Beschreibung der entsprechenden Messinstrumente eingegangen bzw. im Fall des Eiswassergehalts in Kapitel 2.3.2 und im Falle der errechneten Größen relative Feuchte (RH), relative Feuchte über Eis (RH_{eis}) und relative Feuchte über Eis zum Zeitpunkt der Eisnukleation ($RH_{\text{eis,nuk}}$) in Kapitel 2.3.5.

2.1 Die Aerosolkammer AIDA

In diesem Kapitel wird die Aerosolkammer AIDA, an der die Experimente durchgeführt wurden, näher beschrieben. Dies umfasst die Instrumentation, die Technik der Expansionskühlung sowie die Aerosolerzeugung und -messung. Die Aerosolkammer wurde schon in verschiedenen Publikationen detailliert beschrieben (Nink et al., 2001; Zink et al., 2002; Möhler et al., 2003, 2004b), weshalb sich dieses Kapitel auf eine Beschreibung der für die Durchführung der Experimente wichtigsten Instrumente, Eigenschaften und Techniken der Aerosolkammer beschränken lässt. In Abbildung 2.1 ist die Instrumentierung schematisch dargestellt.

2.1.1 Die Kammer und ihre Instrumentierung

Die Aerosolkammer AIDA (Aerosol-Interactions and Dynamics in the Atmosphere, s. Abb. 2.1) ist ein großer Kessel mit 84 m^3 Volumen, etwa 7 m Höhe und etwa 4 m Durchmesser. Die Kammer befindet sich in einem isolierenden Gehäuse. Die Kammerwände bestehen aus Aluminium mit einer sehr hohen Wärmekapazität. Das Kammervolumen lässt sich auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur (293 K) und 183 K einstellen. Um eine homogene Temperaturverteilung im Kammervolumen zu erreichen, befindet sich, etwas erhöht vom Boden, inmitten der Kammer ein Ventilator mit regulierbarer Drehzahl. In der Kammer lassen sich Drücke zwischen Atmosphärendruck und 0.01 hPa einstellen. Die Evakuierung der Kammer wird dabei mittels zweier unabhängiger, regulierbarer, mechanischer Pumpen erreicht.

Die Temperatur sowohl des Kammervolumens als auch der Wände wird mit Hilfe von jeweils mehreren Thermoelementen gemessen, die auf verschiedenen Höhenleveln der Kammer angebracht sind. Die Temperatursensoren für die Kammertemperatur sind etwa 1 m von der Kammerwand entfernt angebracht. Aufgrund interner Wärmequellen ist die Kammertemperatur unter konstanten Druckbedingungen immer leicht höher (zwischen 0.1 und 0.8 K) als die Wandtemperatur. Wärmequellen sind dabei die Heizung der mechanischen Durchführung für den Ventilator sowie der Sammelanlagen für die Messung des Gesamtwassers (siehe Kapitel 2.2.5). Unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen ergibt sich daraus eine Unsicherheit für die Kammertemperatur von $\pm 0.1 \text{ K}$. Während des Pumpens steigt dieser Fehler aufgrund unvollständiger Durchmischung der Luft und der leicht verzögerten Ansprechzeit der Temperatursensoren (3 s bei Atmosphärendruck, 10 s bei 180 hPa) auf bis zu $\pm 0.3 \text{ K}$ bei den stärksten Pumpraten.

AIDA – Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere

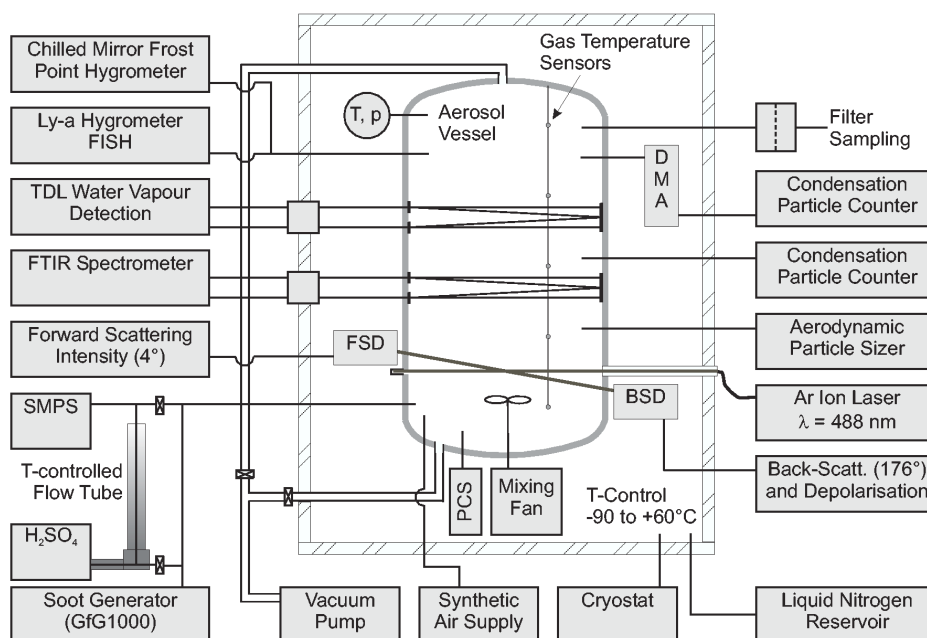


Abbildung 2.1: Schematische Ansicht der AIDA-Expansionskammer mit den wichtigsten technischen und instrumentellen Geräten für die Durchführung von Eiskernungs-Experimenten; näheres im Text; Quelle: Möhler et al. (2004b)

Neben dem Lyman- α -Hygrometer FISH (siehe Kapitel 2.2) stehen zwei weitere Geräte für die Messung des Gesamtwassergehalts (d. h. gasförmige + kondensierte Phase) in der AIDA-Kammer zur Verfügung: a) der photoakustische Wasserdetektor der Universität Széged, Ungarn (Szakáll et al., 2001; Bozóki et al., 2003) sowie b) das kommerzielle Frostpunkt-Hygrometer MBW 373 (MBW Calibration Ltd., Schweiz, siehe auch Kapitel 2.2.2). Alle drei Gesamtwassermessgeräte verwenden dieselbe Probenahmelanze.

Das Lyman- α -Hygrometer FISH wird später detailliert beschrieben. An dieser Stelle sei soviel gesagt, dass mit dem FISH H₂O-Mischungsverhältnisse bis zu etwa 1000 ppmv mit einem Messfehler $< 10\%$ und einer zeitlichen Auflösung von knapp 1 Hz und einer unmittelbaren Ansprechzeit detektiert werden können. Das Detektionslimit von Wasserdampf liegt bei einem absoluten Druck von 1000 hPa bei etwa 0.02 hPa (etwa 0.2 ppmv).

Die Messtechnik des photoakustischen Sensors (PAS) beruht darauf, dass die akustischen Signale der Wassermoleküle detektiert werden, die durch die Absorption von Licht eines Diodenlasers hervorgerufen werden. Das Detektionslimit von Wasserdampf liegt bei etwa 0.1 Pa bei einem absoluten Druck von 1000 hPa. Mit dem PAS können Wasserdampf-Mischungsverhältnisse bis zu 10^4 ppmv gemessen werden. Die Genauigkeit der Messung liegt für Mischungsverhältnisse < 10 ppmv bei $\pm 20 - 40\%$, während sie bei Mischungsverhältnissen > 100 ppmv $\pm 5 - 10\%$ beträgt. Die Aufzeichnungsrate beträgt etwa 0.1 Hz und die Ansprechzeit etwa 50 s.

Das kommerzielle Frostpunkt-Hygrometer MBW 373 erreicht eine hohe Genauigkeit der Wasserdampfmessung ($\pm 3\%$ bei einem Detektionslimit zwischen 0.02 und 0.05 Pa bei einem

Absolutdruck von 1000 hPa und einer zeitlichen Auflösung von 1 s) und wird daher für die Kalibration des FISH- und des PAS-Instruments eingesetzt. Während das Gerät sehr gut geeignet ist, die Wasserdampfkonzentration bei konstanten Bedingungen sehr genau zu messen, ist es bei schnellen Änderungen träge, vor allem bei geringen Wasserdampfkonzentrationen ($\mu\text{H}_2\text{O} < 10$ ppmv). Während den Einsätzen des Messgerätes bei den Experimenten ist zu beachten, dass der Frostpunktspiegel regelmäßig gereinigt wird, um eventuelle Rückstände und Ablagerungen zu entfernen.

Die Wasserdampfkonzentration der Gasphase wird in situ direkt in der Kammer gemessen. Dafür wird ein Absorptions-Spektrometer verwendet, das auf regelbaren Diodenlasern im nahen Infrarotbereich basiert (TDLAS; dieses Gerät wird im nachfolgenden Text mit TDL abgekürzt). Eine optische Faser richtet das Laserlicht auf eine „White-type multi-path“ Zelle, die in der Kammer angebracht ist und eine Grundlänge von 3.76 m und eine maximale Länge von 82 m für Absorptionsmessungen hat. Geeignete Absorptionslinien des Wasserdampfes können im Wellenlängenbereich von 1370 ± 2 nm ausgewählt werden, um den Wasserdampf-Partialdruck über einen weiten Bereich von 0.01 bis 500 Pa zu messen. Das TDL hat eine zeitliche Auflösung von 1 s, eine Genauigkeit zwischen 5 und 10 % und ein Detektionslimit des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses von 0.015 ppmv. Aufgrund der Messtechnik ist eine unmittelbare Reaktion auf Änderungen der Wasserdampfkonzentration gegeben. Da dieses Gerät während der hier beschriebenen Kampagnen installiert und getestet wurde, ist die Daten-Evaluierung noch nicht endgültig abgeschlossen. Die TDL-Daten werden in Kooperation zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgewertet.

Der Zeitpunkt der Eisnukleation während der Expansionsexperimente wird durch die sehr präzise Messung der Intensität und Depolarisation von vorwärts und rückwärts gestreutem Laserlicht an Eiskristallen detektiert. Genauere Einzelheiten zu dieser Apparatur sind in Möhler et al. (2003, 2004b) zu finden. Der polarisierte Strahl eines Argon-Ionen Lasers bei $\lambda = 488$ nm ist horizontal durch die Kammer gerichtet. Das Rückstreusignal wird in einem Winkel von 176° , das Vorwärtsstreusignal in einem Winkel von 4° detektiert. Die zeitliche Auflösung der Messung beträgt 1 s. Die Depolarisation an Partikeln hängt sowohl von deren Größe als auch von deren Form ab. Da die Partikel beim Gefrieren sowohl ihre Form ändern (von sphärischen Tröpfchen zu a-sphärischen Eiskristallen) als auch anwachsen, kann durch die deutliche Änderung des Depolarisations-Signals der Eiseinsatzpunkt detektiert werden (siehe auch Abbildung 2.2 auf Seite 17). Die Eiskristalle müssen dabei jedoch schon zu einer Größe von etwa $0.2 \mu\text{m}$ Durchmesser angewachsen sein. Bei Temperaturen unterhalb 200 K brauchen die frisch gebildeten Eiskristalle aufgrund des geringeren Wassergehalts und der langsameren Kinetik und Wasseraufnahmeprozesse bis zu 20 s, um diese Größen zu erreichen. Daher müssen die detektierten Eiseinsatzzeiten in diesen Fällen systematisch korrigiert werden. Ein deutliches Größenwachstum der Eiskristalle nach der Eisnukleation führt zu einem weiteren Anstieg des Depolarisations-Signals.

Für die Messung des Entstehens und des Anwachsens der Eiskristalle stehen drei weitere Geräte zur Verfügung – zwei optische Partikelzähler (PCS2000, WELAS; Palas) sowie die

in situ Fourier-Transform Infrarot (FTIR) Extinktions-Spektrometrie. Eine genauere Beschreibung dieser Geräte und Verfahren erfolgt in Kapitel 2.1.4 bei der Beschreibung der Aerosolmessungen. Für die endgültige Festlegung des Eiseinsatzpunktes werden die Signale aller Geräte ausgewertet. Für die Charakterisierung der verschiedenen, für die Eiskondensationsexperimente verwendeten Aerosoltypen werden mehrere Geräte sowie Filterproben verwendet. Die nähere Beschreibung dieser Geräte bzw. Verfahren erfolgt ebenfalls in Kapitel 2.1.4.

2.1.2 Technik der Expansionskühlung für die Eiskondensation

Alle Expansionsexperimente zur Eiskondensation starten bei nahezu eisgesättigten Bedingungen im Kammervolumen. Für die Aufrechterhaltung dieser Bedingungen wird eine dünne Eisbeschichtung der Innenwände der AIDA-Kammer erzeugt. Die Herstellung dieser Bedingungen erfolgt in mehreren Schritten und wird in Anhang B.1 beschrieben. Die Wände werden auf die gewünschte Temperatur für das zu startende Experiment gekühlt und die Temperatur wird für mehrere Stunden konstant gehalten, ebenso wie der absolute Druck in der Kammer. Es stellt sich ein Gleichgewicht der relativen Feuchte bezüglich Eis (RH_{eis}) zwischen den eisbedeckten Wänden und dem Kammervolumen ein, mit RH_{eis} im Kammervolumen zwischen 90 und 100 %. Die Eisuntersättigung im Kammervolumen gegenüber den eisbedeckten Wänden beruht auf den im vorigen Kapitel 2.1.1 genannten Wärmequellen im Innern der AIDA-Kammer.

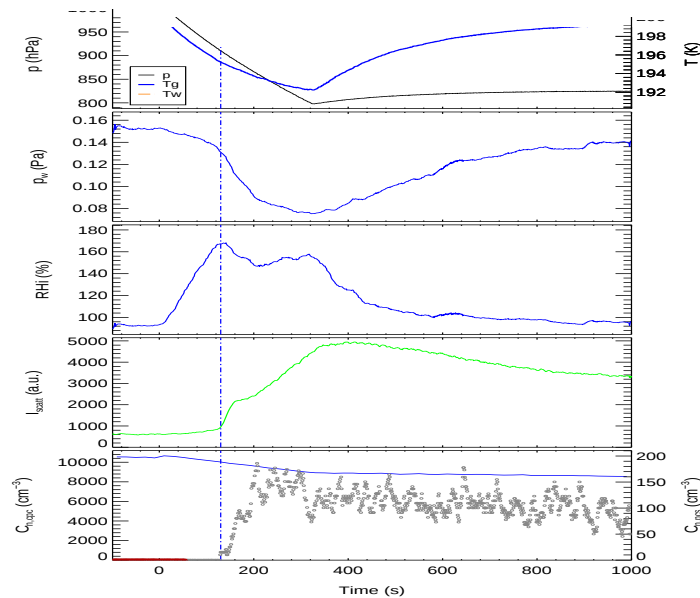


Abbildung 2.2: Zeitliche Darstellung der Verläufe der wichtigsten Parameter während eines beispielhaften AIDA-Eiskondensationsexperiments zur Veranschaulichung der Expansionstechnik; Dargestellt ist von oben nach unten: a) Druck, Gas- und Wandtemperatur, b) Wasserdampfpartialdruck, c) Verlauf der relativen Eisfeuchte, d) Depolarisationssignal und e) Aerosolausgangs- sowie Eiskristallkonzentration. Ebenso ist der Zeitpunkt für die Eiskondensation eingezeichnet. Quelle: O. Möhler, pers. Mitt.

Sind diese Bedingungen erreicht, können die für die Eisbildung ausgewählten Aerosolpartikel eingeleitet und ein Eisnukleationsexperiment gestartet werden. Auf die Art und Weise der Aerosolerzeugung und -einleitung wird im folgenden Kapitel 2.1.3 eingegangen. Bei der Erzeugung der eisgesättigten Bedingungen wird dafür Sorge getragen, dass die Hintergrund-Aerosolkonzentration $< 5 \text{ cm}^{-3}$ beträgt (siehe Anhang B.1). Zur Illustration der Experimentechnik dient Abbildung 2.2.

Um die Bildung von Eiskristallen zu initiieren, wird typischerweise die Kammer innerhalb von 5 bis 15 min (abhängig von der konstanten Pumprate) von etwa 1000 auf 800 hPa evakuiert. Das Abpumpen verursacht eine quasi-Expansion des Kammervolumens, wodurch die Gastemperatur des Kammervolumens sinkt und die relative Eisfeuchte ansteigt. Aufgrund der hohen Wärmekapazität des Wandmaterials bleibt die Wandtemperatur nahezu konstant und der Gradient von dem Wasserpartialdruck der eisbedeckten Wände zu dem Partialdruck des Gasvolumens treibt einen Wasserfluss in das Kammervolumen an. Sobald eine kritische Eisübersättigung erreicht ist, bilden sich Eiskristalle. In Kapitel 2.3 werden die physikalischen Vorgänge während typischer Eisnukleationsexperimente detailliert beschrieben. Auf den Umstand, dass sowohl der Wasserpartialdruck als auch die Gastemperatur und die relative Feuchte durch die eisbedeckten Wände stark beeinflusst werden, wird in den Kapiteln 2.3.3 und 2.3.4 näher eingegangen. Die dadurch verursachten Wärme- und Wasserflüsse müssen berücksichtigt werden, wenn man die AIDA-Experimente in Prozessmodellen nachvollziehen bzw. auf die reale Atmosphäre übertragen will. Die Durchführung der Experimente erfolgt bei Atmosphärendruck, weil dadurch sowohl die Aerosoleinleitung als auch -charakterisierung mit den verschiedenen Geräten erheblich einfacher und genauer gewährleistet werden kann.

Nach dem Pumpstopp bei etwa 800 hPa (d. h. es erfolgt keine weitere Abkühlung) stellt sich wieder das Temperaturgleichgewicht bezüglich der höheren Wandtemperatur ein. Danach wird die Kammer mit synthetischer Luft auf etwa 1000 hPa wiederbefüllt. Aufgrund der Erwärmung durch die Druckerhöhung verdampfen alle eventuell noch vorhandenen Eiskristalle. Hat sich nach einiger Zeit wieder ein Gleichgewicht bezüglich Temperatur und Eisfeuchte eingestellt, kann ein weiteres Expansionsexperiment bei derselben Starttemperatur und mit dem gleichen Aerosoltyp folgen. Eine weitere Aerosolzugabe findet nicht statt. Typischerweise können auf diese Weise an einem Tag 4 - 5 Expansionsexperimente durchgeführt werden. Über mehrere Tage hinweg wird üblicherweise mit der höchsten Versuchstemperatur begonnen und die Temperatur tagesweise abgesenkt. Da bei jeder Eisnukleation mit dem Abpumpen auch immer etwas Wasser mitabgepumpt wird, bleibt für die niedrigeren Temperaturen noch ausreichend Wasser als Eis auf den Kammerwänden. Um eine neue Experimentreihe bei veränderter Temperatur bzw. mit einem anderen Aerosoltyp durchführen zu können, muss die Kammer abgepumpt, „gespült“ und wiederbefüllt werden. Dieser Vorgang wird in Anhang B.1 näher beschrieben.

2.1.3 Aerosole - Erzeugung und Charakterisierung

In diesem Kapitel erfolgt die nähere Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Aerosoltypen. Dabei wird vor allem auf die wichtigsten Parameter der Anzahl-Größenverteilung eingegangen. Eine ausführlichere Beschreibung der Generierung und Einleitung der Aerosole erfolgt dagegen im separaten Anhangskapitel B.2. Zunächst werden die homogen gefrierenden Aerosoltypen (Schwefelsäure- bzw. Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen) und danach die heterogenen Eiskeime (Mineralstaub, Ruß, beschichteter Ruß) beschrieben.

In der Tabelle 2.1 sind die untersuchten Aerosoltypen jeweils mit ihrem mittleren Durchmesser, der geometrischen Standardabweichung der Breite der angefitzten log-normal Größenverteilungsfunktion sowie der Anzahlkonzentration der Aerosolpartikel nach Ende des Einleitungsprozesses zusammengefasst. Nachfolgend wird kurz auf zusätzliche wichtige Eigenschaften der einzelnen Aerosoltypen eingegangen.

Tabelle 2.1: Eigenschaften der während AIDA-Eisnukleationsexperimenten untersuchten Aerosoltypen: $d_{p,m}$ – Median des Durchmessers der Aerosolpartikel; σ_{geo} – geometrische Standardabweichung der Breite der angefitzten log-normal Größenverteilungsfunktion; N_{aero} – Anzahlkonzentrationen der Aerosolpartikel nach Ende des Einleitungsprozesses (bei AS und SOOT+AS nach der Neutralisierung); #: $d_{p,me}$ – mobilitätsäquivalenter Durchmesser; §: bei ATD und SD nur Angabe des Aerosolgrößenbereichs in μm

Aerosoltyp	$d_{p,m}$ [μm]	σ_{geo}	N_{aero} [cm^{-3}]
Schwefelsäure- (SA) Lösungströpfchen	0.1 - 0.2	1.8	11000 - 15000
Ammoniumsulfat- (AS) Lösungströpfchen	0.1 - 0.2	1.8	3000 - 9000
Reine Rußpartikel (SOOT)	# 0.1	1.5	1000 - 5000
SA-beschichteter Ruß (SOOT+SA)	# 0.15	1.3	3500 - 56000
AS-beschichteter Ruß (SOOT+SA)	# 0.15	1.3	3000 - 20000
Arizona Test Dust (ATD)	# 0.5	§0.1 - 1.5	300 - 1000
Saharastaub (SD)	# 0.5	§0.1 - 1.5	400 - 600

Die Schwefelsäure- (H_2SO_4) Aerosole (SA) werden außerhalb der AIDA-Kammer generiert. Wenn die Konzentration und die Größenverteilung im gewünschten Bereich liegen, kann das Aerosol eingeleitet werden. Im Kammervolumen nehmen die konzentrierten Schwefelsäure-Tröpfchen solange Wasser auf, bis sie das Gleichgewicht bezüglich der Gastemperatur und der relativen Feuchte (RH) erreicht haben.

Um die für homogene Eisnukleationen benötigten Ammoniumsulfat- $((NH_4)_2SO_4)$ Lösungströpfchen (AS) zu erhalten, werden die unterkühlten Schwefelsäure-Lösungströpfchen durch die Zugabe von gasförmigem Ammoniak in situ neutralisiert. Um eine komplette Neutralisierung sicherzustellen, wird Ammoniak in leichtem Überschuss zur Kammer zugegeben.

Den Erkenntnissen von Hung et al. (2002) und Zuberi et al. (2001) zufolge ist bei Eisnukleationsexperimenten mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen die exakte Phase des Aerosols, d. h. der Dissoziationsgrad von AS im Lösungströpfchen ein entscheidender Parameter. Eine ausführliche Diskussion über die exakte Phase der in dieser Arbeit untersuchten Ammoniumsulfat-

Lösungströpfchen während der Eiskondensationsexperimente wird in Anhang B.2 bzw. bei der Diskussion der Ergebnisse der Gefrierexperimente mit AS-Aerosol gegeben.

Reine Ruß-Aerosole (SOOT) werden mit Hilfe eines Graphitfunkengenerators (GfG1000, Palas) außerhalb der Kammer produziert und dienen als Ersatz für Rußpartikel aus Verbrennungsvorgängen. Die Rußpartikel während der AIDA-Experimente sind nur leicht größer als Rußpartikel, die von Flugzeugtriebwerken emittiert werden (Kärcher and Schumann, 2003). Die Ruß-Aerosole bestehen aus Agglomeraten kleiner, primärer Rußpartikel mit Durchmessern von nur wenigen Nanometern mit einem geringen Anteil organischen Kohlenstoffs (etwa 10 %).

Ähnlich dem Verfahren zur Generierung der Schwefelsäure-Lösungströpfchen werden die mit Schwefelsäure beschichteten Ruß-Aerosole (SOOT+SA) außerhalb der AIDA-Kammer hergestellt, womit letztlich eine interne Mischung des Aerosols vorliegt. Der Median des mobilitätsäquivalenten Durchmessers ist jedoch im Vergleich zum reinen Rußaerosol aufgrund der Beschichtung etwas größer und die geometrische Standardabweichung geringer, was sich mit dem Schrumpfen größerer Rußaggregate während der Beschichtung erklären lässt.

Mit Ammoniumsulfat beschichtete Ruß-Aerosole (SOOT+AS) werden wiederum analog zu Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen hergestellt. Zum Kammervolumen und dem schon vorhandenen, mit Schwefelsäure beschichteten Ruß-Aerosol, wird Ammoniak zugegeben, wodurch die Schwefelsäurebeschichtung vollständig neutralisiert wird.

Es wurden zwei verschiedene Typen von Mineralstaubaerosol untersucht. Bei dem einen Typ handelt es sich um „Arizona Test Dust“ (ATD, Powder Technology Inc., USA), bei dem anderen um Oberflächenstaub aus der Sahara (SD).

Die Aerosolkonzentrationen während der AIDA-Experimente liegen Größenordnungen über denen, die üblicherweise in der oberen Troposphäre gemessen werden (siehe Kapitel 1.2.2). Der Grund liegt darin, dass die hohen Konzentrationen für eine zuverlässige Aerosolmessung und -charakterisierung benötigt werden. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss jedoch berücksichtigt werden, welchen Einfluss diese erhöhten Konzentrationen haben könnten. Die exakten Aerosolkonzentrationen zu Beginn der individuellen Experimente sind in den Tabellen 3.2 bis 3.4 bei den Ergebnissen zur Anzahlkonzentration der generierten Eiskristalle in Kapitel 3.2 aufgelistet.

In aufeinander folgenden Eiskondensationsexperimenten mit dem gleichen Aerosoltyp sinkt die Anzahlkonzentration, da keine erneute Aerosolzugabe erfolgt. Über den Tagesverlauf ist dabei aufgrund der Sedimentation größerer Aerosolpartikel eine leichte, kontinuierliche Abnahme zu verzeichnen. Zudem nimmt im Verlauf eines Experiments die Anzahlkonzentration hauptsächlich aufgrund des Abpumpens um etwa 20 % ab, was dem Verhältnis der Druckreduzierung entspricht. Hinzu kommt ein leichter Verlust durch die Sedimentation größerer Eiskristalle, vor allem bei Temperaturen ≥ 220 K, wenn die Eiskristalle aufgrund des höheren Wassergehaltes zu größeren Kristallen wachsen.

2.1.4 Aerosole - Messgeräte

An dieser Stelle werden die Geräte und Verfahren zur Charakterisierung des Aerosolsystems und der Eiskristalle beschrieben. In der folgenden Tabelle 2.2 sind die einzelnen Messgrößen und die dafür eingesetzten Messgeräte mit ihrem jeweiligen Messbereich und -fehler bzw. ihrer Unsicherheit angegeben. Zusätzlich wird nachfolgend auf wichtige Eigenheiten der einzelnen Messgeräte eingegangen.

Tabelle 2.2: Messgeräte zur Charakterisierung des Aerosolsystems in der AIDA mit ihren jeweiligen Messgrößen, -bereichen und -fehlern; nähere Erläuterungen der Geräte im Text; d_p (d_{eis}) – Durchmesser der Aerosolpartikel (der Eiskristalle)

Messgröße	Messgerät	Messbereich	Fehler / Unsicherheit
Aerosolgesamtkonzentration (N_{aero})	CNC3010	$0.07\mu m < d_p < 2.0\mu m$	$\pm 20\%$
Aerosol-Größenverteilung	LTP-DMA	$0.07\mu m < d_p < 0.8\mu m$	$\pm 20\%$
Anzahlkonzentration (N_{eis}) und Größe (d_{eis}) der Eiskristalle	PCS2000	$0.5\mu m < d_{eis} < 20\mu m$	$\pm 30\%$
	WELAS	$0.5\mu m < d_{eis} < 20\mu m$	$\pm 20 - 30\%$
	FTIR	$d_{eis} > 1.0\mu m$	$\pm 20\% (N_{eis})$ $\pm 10\% (d_{eis})$

Der Kondensationskernzähler CNC3010 (TSI) für die Messung der Aerosol-Gesamtkonzentration wird außerhalb der Kammer bei Raumtemperatur betrieben, ist jedoch für den Einsatz bei reduzierten Drücken leicht modifiziert (Seifert et al., 2004). Dies, sowie eine kurze Transferzeit (1 s) der Aerosole von der Kammer bis zum Partikelzähler bewirkt, dass eine vollständige Verdampfung der Aerosole vor der Messung vermieden wird. Die Gesamt-Aerosolkonzentration wird jeweils über den gesamten Verlauf eines Experimenttages mit einer zeitlichen Auflösung von 20 s gemessen.

Die Aerosol-Größenverteilung wird mit einem „Differential Mobility Analyser“ (DMA, TSI) bestimmt. Der DMA befindet sich innerhalb des gekühlten Isoliergehäuses der AIDA und wurde derart modifiziert, dass er auch bei tiefen Temperaturen bis 183 K und niedrigen Drücken bis 100 hPa betrieben werden kann (LTP-DMA). Dadurch wird einer eventuellen Verdampfung und damit Schrumpfung der Aerosole in wärmeren Leitungen vorgebeugt. An den DMA ist ein weiterer Partikelzähler (CNC3010) angeschlossen, der sich, wie das vorher erwähnte Gerät, außerhalb der Kammer befindet. Eine Größenverteilungsmessung wird jeweils nach Ende der Aerosoleinleitung, unmittelbar vor einem Expansionsexperiment und während dem Ziehen einer Filterprobe durchgeführt.

Für die Messung der Massenkonzentrationen der verwendeten Aerosoltypen SA und AS sowie der Beschichtungen der Aerosoltypen SOOT+SA und SOOT+AS werden über Edelstahlleitungen Proben der Kammerluft auf Nylonfilter gesaugt und mittels Ionen-Chromatographie analysiert. Mittels der Ionenkonzentration, der Temperatur, der relativen Feuchte und der Größenverteilung lässt sich unter der Annahme, dass in der AIDA-Kammer thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, die Konzentration bzw. der Gewichtsanteil des gelösten Stoffes sowie

die Aerosolvolumen- und Aerosolmassenkonzentration errechnen. Aus diesen Werten kann wiederum der Aerosol-Wassergehalt berechnet werden, der bei den Eiskondensationsexperimenten mit SA-, AS-, SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol bei der Bestimmung der Eisfeuchte bzw. des Eiswassergehalts berücksichtigt werden muss. Während den Expansionen nehmen diese Aerosole aufgrund der ansteigenden relativen Feuchte zusätzlich Wasser auf. Dieser Anteil kann mit dem „On-line Aerosol Inorganics Model“ (<http://mae.ucdavis.edu/wexler/aim>) berechnet werden, das von Carslaw et al. (1995) und Clegg et al. (1998) beschrieben wird.

Der optische Partikelzähler PCS2000 (Palas) befindet sich direkt unterhalb der Kammer, innerhalb des Isoliergehäuses. Die Sammel- bzw. Einlasslanze des Geräts hat weitgehend dieselbe Temperatur wie die Kammerwand, wodurch ein Verdampfen gesammelter Eiskristalle dort zum größten Teil vermieden werden kann. Das Gerät misst mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s. Vor der Bildung von Eiskristallen werden so gut wie keine Partikel, die größer als etwa $1.5\ \mu\text{m}$ sind, detektiert. Daher können alle Zählraten über diesem Schwellenwert als Eiskristalle gewertet werden. Bei kleineren Partikeln kann nicht zwischen dem eingeleiteten Aerosol und Eiskristallen unterschieden werden. Da der optische Zähler von sphärischen Kügelchen als Partikel ausgeht, die a-sphärischen Eiskristalle jedoch häufig von dieser Idealform abweichen, können die detektierten Teilchen in falsche Größenklassen einsortiert werden. Aufgrund der möglichen, teilweisen Verdampfung der Eiskristalle kann es ebenso zu einer verfälschten Größenverteilung kommen. Diese beiden Eigenschaften sollten sich jedoch mehr auf die Größenverteilung als auf die absolute Anzahlkonzentration auswirken. Die Unsicherheit für diesen Parameter ergibt sich aus den Tatsachen, dass zum einen die Sammeleffizienz für Partikel $> 10\ \mu\text{m}$ deutlich unter 100 % sinkt, dass das Messvolumen nicht „mitwächst“ (d. h., dass große Partikel, die sozusagen nur randlich durch die Optik detektiert werden, zuviel gezählt werden) sowie dem Umstand, dass kleine Eiskristalle nicht definitiv als solche erkannt werden. Der zweite optische Partikelzähler WELAS (Palas) wurde für Eiskondensationsexperimente erstmals bei der Kampagne im Sommer 2003 eingesetzt. Er misst mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s. Ebenso wie das PCS2000 befindet sich das Gerät direkt unterhalb der Kammer, innerhalb des Isoliergehäuses, allerdings ist der Messsensor im Gegensatz zum PCS2000 nicht geheizt, so dass der Fehler durch die teilweise Evaporation der Eiskristalle vermindert ist. Die Unsicherheiten aufgrund der A-Sphärizität der Eiskristalle und wegen des Umstands, dass bei sehr kleinen Partikeln nicht definitiv zwischen Hintergrundaerosol und Eiskristallen unterschieden werden kann, gelten auch für das WELAS. Für beide optischen Partikelzähler werden am FZK noch Arbeiten durchgeführt, die die Zähleffizienz und die optischen Parameter für die Auswertung der Messdaten überprüfen. Daher können sich für die angegebenen Messwerte noch Veränderungen ergeben, die jedoch im Rahmen der angegebenen Messfehler liegen sollten.

Fourier-Transform Infrarot (FTIR) Extinktions-Spektren der gebildeten Eiskristalle werden in situ im Zentrum der AIDA-Kammer mittels einer „White-type“ multiplen Reflektionszelle gewonnen. Die Spektren werden mit einem Bruker IFS 66v FTIR Spektrometer im Wellenzahlenbereich von 800 bis $6000\ \text{cm}^{-1}$ aufgenommen. Die spektrale Auflösung beträgt dabei $4\ \text{cm}^{-1}$. Während der Kampagnen 2002 / 2003 wurde alle $40\ \text{s} / 20\ \text{s}$ ein Spektrum aufgenommen. Aus den FTIR-Spektren können die mikrophysikalischen Parameter Anzahlkonzentra-

tion und Größe der Eiskristalle abgeleitet werden. Mittels dieser Werte kann wiederum der Eiswassergehalt berechnet werden. Eine ausführliche Beschreibung der FTIR Extinktions-Spektrometrie und der Auswertung bezüglich der Anzahlkonzentration und Größe der Eiskristalle und dem Eiswassergehalt findet sich bei Wagner et al. (2003) und Mangold et al. (2004).

Um von den FTIR-Spektren die Anzahlkonzentration und Größe der Eiskristalle zu bestimmen, werden unter Annahme einer log-normal Größenverteilung IR-Spektren von Eiskristallen berechnet. Dafür kann einerseits die Mie-Theorie (unter Annahme sphärischer Teilchen) zugrunde gelegt werden. Zum anderen kann dies mit dem T-Matrix Code (Mishchenko and Travis, 1998) für zufällig orientierte Eiszyylinder (Verhältnis Durchmesser zu Länge: 0.7) geschehen, die stellvertretend für hexagonale Säulen angenommen werden. Zwischen den mittels Mie-Theorie bzw. dem T-Matrix Code errechneten Ergebnissen ergeben sich deutliche Unterschiede, wenn die Parameter der Größenverteilung betrachtet werden. Im allgemeinen sind die mit dem T-Matrix Code bestimmten Anzahlkonzentrationen etwa 20 % niedriger und die Partikeldurchmesser ungefähr 10 % größer als die mittels Mie-Theorie bestimmten. Die in dieser Arbeit diskutierten Werte für die Anzahlkonzentration und Größe der Eiskristalle sind mit Hilfe des T-Matrix-Codes berechnet. Die Abweichungen für die Anzahlkonzentration von Eiskristallen zu simultanen Messungen mit dem PCS2000 bzw. WELAS betragen im Mittel 20 %, wobei die optischen Partikelzähler die FTIR-Werte bei Temperaturen oberhalb etwa 220 K eher überschätzen und bei tieferen Temperaturen eher unterschätzen.

Aus den Parametern der Größenverteilung und der Dichte von Eis (Pruppacher and Klett, 1997) kann anschließend der Gesamt-Eiswassergehalt berechnet werden. Im Größenbereich der in dieser Arbeit behandelten Experimente hat die angenommene Partikelform nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf den Eiswassergehalt. Die Genauigkeit hängt jedoch ihrerseits von den Genauigkeiten der bekannten optischen Konstanten für Eiswasser ab, die bei der Berechnung der FTIR-Spektren zugrunde gelegt werden (Wagner et al., 2003).

Bei sehr kleinen Eiskristallen ($< 1 \mu\text{m}$) bzw. sehr geringen Wassergehalten ($< 0.2 \text{ Pa}$ bei einem Absolutdruck von 1000 hPa) ist die Analyse der FTIR-Spektren nicht mehr eindeutig. In diesen Fällen lassen sich mehrere Spektren mit unterschiedlichen Parametern für die Größenverteilung errechnen, die alle sehr gut mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. In diesen Fällen kann nur der Eiswassergehalt zuverlässig bestimmt werden.

2.2 Wassermessungen mit dem Lyman- α Hygrometer FISH

An der Aerosolkammer AIDA wurde die Gesamtwasserkonzentration während der Eisknukleationsexperimente hauptsächlich mit dem Lyman- α Fluoreszenz-Hygrometer „FISH“ des ICG-I (FZJ) bestimmt. In diesem Kapitel wird zunächst das Funktionsprinzip und die Kalibration des Hygrometers erklärt. An der AIDA werden Eisknukleationsexperimente bei Temperaturen von 188 bis zu 268 K durchgeführt. Bisher wurde der FISH nur im Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre eingesetzt, wo die Wasserdampf-Mischungsverhältnisse normalerweise deutlich unter 500 ppmv betragen. Daher mussten die Kalibrationen mit dem In-

strument auch auf Bedingungen mit höheren Mischungsverhältnissen ausgedehnt werden, was bisher nicht systematisch gemacht wurde. An dieser Stelle wird darauf eingegangen, worauf dabei zu achten ist. Des weiteren wird die Ermittlung der Genauigkeit und der Präzision dieses Fluoreszenz-Hygrometers während der jeweiligen AIDA-Experimente erläutert. Es folgt die Beschreibung der Art und Weise der Installation sowie der Probenahme des Messgerätes an der AIDA-Kammer.

2.2.1 Lyman- α Hygrometer FISH - Funktionsprinzip

Das Lyman- α -Fluoreszenz Fast In-situ Stratospheric Hygrometer „FISH“ wurde in den 90er Jahren am Forschungszentrum Jülich, am Institut ICG-I, entwickelt, um mit hoher Genauigkeit und zeitlicher Auflösung den Wasserdampf in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre zu messen (Mörschel, 1992; Zöger, 1996; Tuitjer, 1997; Zöger et al., 1999a). Dies stellt hohe Anforderungen an die Messtechnik. Es müssen sowohl sehr niedrige stratosphärische Wasserdampf-Mischungsverhältnisse (≤ 7 ppmv) als auch die um zwei Größenordnungen höheren Mischungsverhältnisse der oberen Troposphäre (bis zu 500 ppmv) und auch hoch variable Mischungsverhältnisse im Bereich der Tropopausenregion mit einem Fehler deutlich unter 10 % gemessen werden können. Am Forschungszentrum Jülich wurden zwei Geräte für Flugzeugmessungen und ein Gerät für Ballonmessungen entwickelt, die alle auf dem gleichen Messprinzip beruhen. Alle Geräte wurden erfolgreich während zahlreicher Feldmessungen eingesetzt (Eicke, 1999; Schiller et al., 1999; Zöger et al., 1999b; Beuermann, 2000; Schiller et al., 2002).

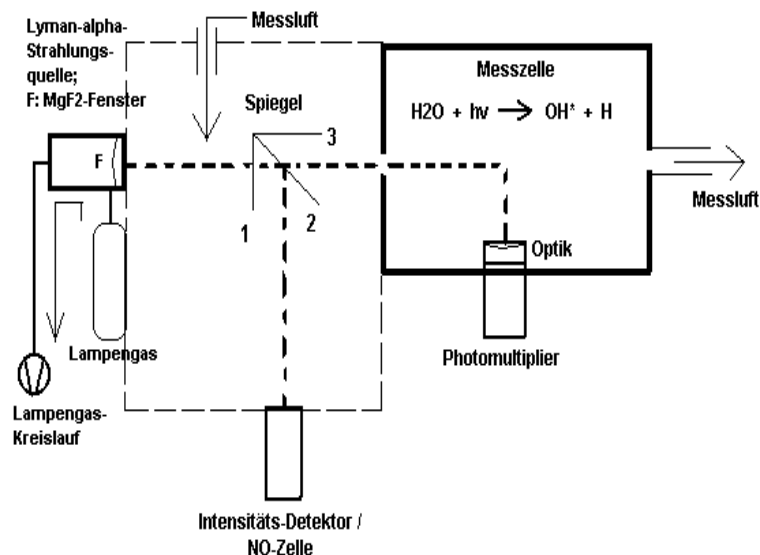


Abbildung 2.3: Skizze zur Veranschaulichung des FISH-Messprinzips; näheres siehe Text

Die Umsetzung dieses Messprinzips für das FISH-Instrument wird im folgenden erklärt. Zur Illustration dient Abbildung 2.3. Das Messverfahren des Lyman- α Hygrometers beruht auf dem Prinzip der Photofragment-Fluoreszenz (Kley and Stone, 1978). Dafür wird eine energiereiche UV-Strahlungsquelle benötigt. Als Quelle für die energiereiche UV-Strahlung dient ein Lampenzylinder, der kontinuierlich mit einem 99 %-Argon / 1 %-Wasserstoff-Gemisch durchspült

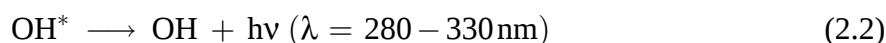
wird. Durch Anlegung eines Hochfrequenzfeldes wird eine Plasmaentladung des Gasgemisches gezündet, und Lyman- α -Strahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 121.6$ nm emittiert.

Die emittierte UV-Strahlung gelangt durch ein Magnesium-Fluorid (MgF_2) -Fenster in die Messzelle. Im Gegensatz zu normalem Fensterglas haben MgF_2 -Fenster die Eigenschaft, durchlässig für UV-Strahlung zu sein. Gleichzeitig schließt das MgF_2 -Fenster die Durchflusslampe vakuumdicht ab. Zwischen der Durchflusslampe und der Messzelle befindet sich noch ein kleiner Zwischenraum mit einem schrittmotorgesteuerten Quarzglasspiegel. Dessen Funktion ergibt sich aus den folgenden Erklärungen und wird weiter unten erläutert. Die Messluft wird (s. Abb. 2.3) durch diesen Zwischenraum und die Messzelle geleitet.

In der Messzelle laufen nun die Reaktionen gemäß der Gleichungen 2.1 - 2.3 ab. Bei Wellenlängen $\lambda < 137$ nm werden die Wassermoleküle durch die energiereiche Strahlung photolysiert und elektronisch angeregte OH-Moleküle und atomarer Wasserstoff produziert:



Die angeregten OH-Moleküle fallen entweder durch Abgabe von Fluoreszenz-Strahlung oder durch die Kollision mit Stoßpartnern M (vorwiegend Luftmoleküle) in den Grundzustand zurück:



Indem man die Fluoreszenz-Strahlung detektiert und misst, kann die Wassermenge bestimmt werden. Die Anzahl der produzierten Fluoreszenz-Photonen ist proportional zum Volumenmischungsverhältnis des Wasserdampfs. Eine detaillierte Herleitung dieses Zusammenhangs findet man in Zöger (1996) und Zöger et al. (1999a). Die Fluoreszenz-Strahlung wird durch einen Photomultiplier detektiert, dessen Messoptik auf das Zentrum der Messzelle gerichtet ist und die Zählrate (N_g) der Fluoreszenz-Photonen ausgibt. Vor den Photomultiplier sind selektive optische Filter eingebaut, um die letztlich detektierte Fluoreszenz-Strahlung auf einen engen Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 308 - 312$ nm zu begrenzen.

Das Ar/H_2 -Gasgemisch in der Lyman- α -Strahlungsquelle ist nie völlig frei von Wasserdampfspuren. Daher emittiert die Lampe auch immer einen geringen Teil der detektierten Fluoreszenz-Strahlung als „Untergrund“-Strahlung. Um diesen Untergrund zu ermitteln, wird mit Hilfe eines Schrittmotors ein Quarzglasspiegel senkrecht zur UV-Strahlung zwischen Lampe und Messzelle in Stellung gebracht (Position 1 in Abbildung 2.3). Dieser Spiegel ist undurchlässig für Wellenlängen $\lambda < 180$ nm, lässt höhere Wellenlängen jedoch durch. In dieser Messkonstellation werden in der Messzelle keine Wassermoleküle photolysiert und der Photomultiplier detektiert nur die von der Lampe emittierte Untergrund-Strahlung (N_u).

Die von der Strahlungsquelle emittierte Wellenlänge von $\lambda = 121.6$ nm hat den Vorteil, mit einem Minimum des Absorptionsquerschnitts des Sauerstoffs zusammenzufallen. Dennoch wird ein Teil der Strahlungsintensität der Lampe durch die Sauerstoffkonzentration absorbiert, bevor sie im Zentrum der Messzelle ankommt. Je höher der Luftdruck in der Messzelle ist, desto stärker wird diese Abschwächung aufgrund der höheren Anzahl vorhandener Sauerstoffmoleküle.

Gleichermaßen verstärkt auch eine höhere Wasserdampfkonzentration die Abschwächung der Strahlungsintensität. Bei den hohen Wasserdampf-Mischungsverhältnissen der unteren Troposphäre und in Bodennähe wird der Großteil der UV-Strahlung schon auf dem Weg zum Messzellenzentrum absorbiert. Der Einsatzbereich des FISH-Instruments ist daher auf in situ Messungen bei Drücken < 500 hPa und auf den Bereich von Wasserdampf-Mischungsverhältnissen < 5000 ppmv beschränkt.

Da die im Messzellenzentrum ankommende Strahlungsintensität also nicht konstant ist, wird sie beim FISH-Instrument ständig mitgemessen. Dazu dient eine Stickstoffmonoxid-Ionisationszelle („NO-Zelle“, s. Abb. 2.3). Indem der Quarzglasspiegel in einen Winkel von 45° zur Lampenstrahlung gebracht wird (Position 2 in Abbildung 2.3), wird jeweils der aktuell gültige Referenz-Wert für die im Messzellenzentrum ankommende Strahlungsintensität (I_0) detektiert. Der Weg, den die Strahlung dabei zurücklegt, entspricht exakt dem Weg zum Messzellenzentrum. Die Messung der Strahlungsintensität I_0 kompensiert sowohl deren Abhängigkeit vom Luftdruck und der Wasserkonzentration als auch Schwankungen der Lampenintensität, die durch Störungen im Plasma entstehen.

Aus den gemessenen Parametern Fluoreszenz-Zählrate N_g , Untergrund-Zählrate N_u , Strahlungsintensität im Messzellenzentrum I_0 sowie einem Korrekturfaktor für den Untergrund f_u und einer Kalibrationskonstanten c_K lässt sich das Wasserdampf-Mischungsverhältnis μ_{H_2O} mit folgender Formel bestimmen:

$$\mu_{H_2O} = \frac{N_g - f_u \cdot N_u}{I_0} \cdot c_K \quad (2.4)$$

Der Korrekturfaktor f_u für den Untergrund wird eingeführt, weil einerseits der Quarzglasspiegel die von der Lampe emittierte Fluoreszenzstrahlung nur zu 99 % transmittiert und andererseits Streustrahlung die Untergrundmessung beeinflusst. Der Faktor wird aus den Kalibrationen bestimmt, ebenso wie die Kalibrationskonstante c_K (siehe folgendes Kapitel 2.2.2). In Spiegelposition 3 (s. Abb. 2.3) wird 10 s lang mit einer Zeitauflösung von 1 Hz die Fluoreszenz-Zählrate N_g gemessen. Danach wird bei Spiegelposition 1 bzw. 2 jeweils während 1 s die Untergrund-Zählrate N_u bzw. die Strahlungsintensität I_0 gemessen.

Das Volumen, das von der Messluft durchspült wird, umfasst den gesamten Bereich der Messzelle und des Spiegelmotors, bis zur NO-Zelle. Das Messvolumen des FISH ist vakuumdicht gebaut und gegenüber Außenlicht vollständig abgeschirmt. Um einen schnellen Austausch der Messluft zu gewährleisten und um Kontaminationseffekte zu vermeiden, ist ein stetiger Durchfluss von mindestens 5 l min^{-1} ⁽¹⁾ nötig. Zusätzlich sind alle Messleitungen und -rohre aus innen electropoliertem Edelstahl und die Messzelle ist so konstruiert, dass Kontaminationen in den Ecken vermieden werden. Dies gewährleistet eine unmittelbare Ansprechzeit des Instruments auf Fluktuationen des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses. Ausführlichere Darstellungen und Erklärungen des Gerätes und der Herleitung der Bestimmung von μ_{H_2O} sind in Zöger (1996); Zöger et al. (1999a) und Beuermann (2000) zu finden.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenz-Zählrate und der Strahlungsintensität im Messzellenzentrum vom Messzellendruck und dem Wasserdampf-Mischungsverhältnis wird in der Abbil-

¹Die Einheit l min^{-1} gibt den Massenfluss unter Standardbedingungen an ($p_0 = 1000$ hPa; $T_0 = 298.15$ K).

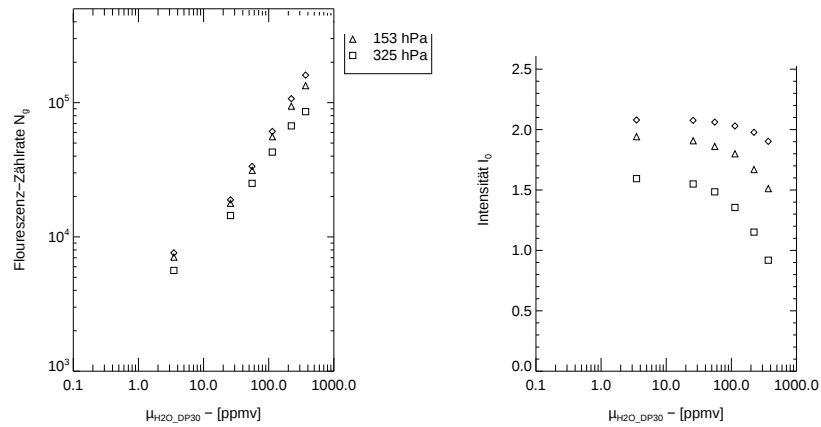


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Fluoreszenz-Zählrate (N_g) und der Strahlungsintensität im Messzellenzentrum (I_0) von der Wasserkonzentration und dem Messzellendruck im FISH

dung 2.4 anhand einer speziellen Kalibration des FISH-Instruments illustriert. Wenn die eingestellten Druckstufen sich deutlich (> 50 hPa) unterscheiden, ist der Zusammenhang klar zu sehen.

Aus der Abbildung 2.4 lässt sich sowohl die Abschwächung der Lampenintensität durch einen erhöhten Luftdruck (Verlauf von I_0 bei gleichem μ_{H_2O} und verschiedenem Druck) als auch durch eine zunehmende Wasserkonzentration erkennen (Verlauf von I_0 bei einem konstanten Druck gegen μ_{H_2O}). Diese Abschwächungen sind umso stärker, je deutlicher die Druckunterschiede und je höher die Wasserkonzentration ist. Aus dem Verlauf von N_g gegen μ_{H_2O} lässt sich dagegen sehr gut der lineare Zusammenhang erkennen, jedoch auch, dass N_g bei gleichen Werten für μ_{H_2O} bei höheren Drücken niedrigere Zählraten hat. Es ist daher wichtig, bei der Kalibration nur diejenigen Druckstufen einzustellen, die bei den Experimenten zu erwarten sind. Dies ist auch deshalb wichtig, da bei höherem Luftdruck mehr Stoßpartner zur Verfügung stehen, um die angeregten OH-Moleküle gemäß Gleichung 2.3 ohne Fluoreszenz in den Grundzustand zu überführen. Dieser Effekt wird durch die I_0 -Messungen nicht korrigiert (I_0 wird vor der Fluoreszenzreaktion gemessen), und muss dadurch berücksichtigt werden, dass im richtigen Druckbereich kalibriert wird. Die Abschwächung durch die Wasserkonzentration wird durch die I_0 -Messung voll berücksichtigt. Die Kalibration muss jedoch den gesamten Bereich der zu erwartenden Mischungsverhältnisse abdecken.

2.2.2 Lyman- α Hygrometer FISH - Kalibration

Bei der Fluoreszenz-Methode handelt es sich um ein relatives Messverfahren. Daher ist eine Kalibration des FISH-Instruments mit einem absolut messenden Gerät nötig. Für die in dieser Arbeit diskutierten Messkampagnen wurden zwei Frostpunkt-Hygrometer der Firma MBW Calibration Ltd. (Wettingen, Schweiz) verwendet: das DP30 des Forschungszentrums Jülich bzw. das MBW 373 des Forschungszentrums Karlsruhe. Eine ausführliche Beschreibung des Kalibrationsstandes mitsamt Foto, Skizze und der Durchführung einer Kalibration wird in Anhang A.1 gegeben. Die Kalibrationen wurden sowohl in den Labors des Forschungszentrums

Jülich als auch vor Ort an der Aerosolkammer AIDA durchgeführt. Bis zum Sommer 2002 wurden die Kalibrationen vor Ort noch mit dem Jülicher Kalibrierstand durchgeführt, danach jedoch mit dem neuen, konstruktionsgleichen Karlsruher Kalibrierstand. Durch die Verwendung der jeweiligen Kalibrierstände entstand keine bezüglich der kalibrierten FISH-Wasserwerte. Dies wird ebenfalls in Anhang A.1 gezeigt.

Die kommerziellen Frostpunkt-Hygrometer DP30 und MBW 373 erreichen eine hohe Genauigkeit der Wasserdampfmessung von $\pm 3\%$. Diese geringe Unsicherheit hängt hauptsächlich von der Unsicherheit der Temperaturmessung ($\pm 0.1\text{ K}$) und der Genauigkeit der Umrechnungsformeln (siehe am Ende dieses Kapitels) von dem gemessenen Frostpunkt in das gewünschte Wassermaß ab. Das Detektionslimit liegt zwischen 0.02 und 0.05 Pa bei 1000 hPa Absolutdruck. Die obere Messgrenze liegt bei 293.15 K, was bei Wassersättigung etwa 2400 Pa (etwa 24000 ppmv) bei 1000 hPa entspricht. Die Geräte messen mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s. Während sie sehr gut geeignet sind, bei konstanten Bedingungen die Wasserdampfkonzentration sehr genau zu messen, sind sie zu träge, um schnelle Änderungen der Wasserdampfkonzentration zu registrieren. Die Dauer für die sichere und konstante Detektion der Wasserdampfkonzentration beträgt zwischen $< 5\text{ min}$ ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} > 100\text{ ppmv}$) und bis zu 30 Minuten und länger ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} < 1\text{ ppmv}$).

Während die Frostpunkt-Hygrometer sich über die Dauer von etwa 30 Minuten auf das exakte Mischungsverhältnis einregeln, können beim FISH-Instrument, da dieses unmittelbar auf Änderungen des Mischungsverhältnisses reagiert, unterschiedliche Drücke in der Messzelle eingestellt werden, um die Druckunabhängigkeit der Fluoreszenzmessung zu überprüfen. Der kalibrierte Bereich der Wasserdampf-mischungsverhältnisse ist abhängig von den bei den Experimenten zu erwartenden Mischungsverhältnissen. Allerdings kann der Korrekturfaktor f_u (siehe Gleichung 2.4) für die Untergrund-Zählrate korrekt nur bei sehr niedrigen Mischungsverhältnissen $< 5\text{ ppmv}$ bestimmt werden, da nur in diesen Fällen die Differenz zwischen Fluoreszenz-Zählrate und konstanter Untergrund-Zählrate so gering ist, dass die Korrektur von Bedeutung ist. Daher beginnt eine Kalibration immer mit dem niedrigstmöglichen Mischungsverhältnis. Ein beispielhafter zeitlicher Verlauf einer Kalibration ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Bei der Auswertung der Kalibration werden die vom FISH gemessenen und jeweils über die Dauer einer Druckstufe gemittelten Parameter für N_g , N_u und I_0 (siehe Gleichung 2.4) mit dem jeweiligen Wasserdampf-Mischungsverhältnis $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{DP30}}}$ (bzw. $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{MBW373}}}$) linear korreliert:

$$\frac{N_g}{I_0 \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{DP30}}}} = \frac{1}{c_K} + f_u \cdot \frac{N_u}{I_0 \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{DP30}}}} \quad (2.5)$$

Eine genaue Herleitung dieses Zusammenhangs wird in Zöger (1996) bzw. in Eicke (1999) gegeben. Eine beispielhafte Regression ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Der Korrekturfaktor f_u kann demnach aus der Steigung der Regression und die Kalibrationskonstante c_K aus dem Kehrwert des Achsenabschnitts erhalten werden.

Die bisherigen Einsatzgebiete des FISH lagen im Bereich der oberen Troposphäre und unteren

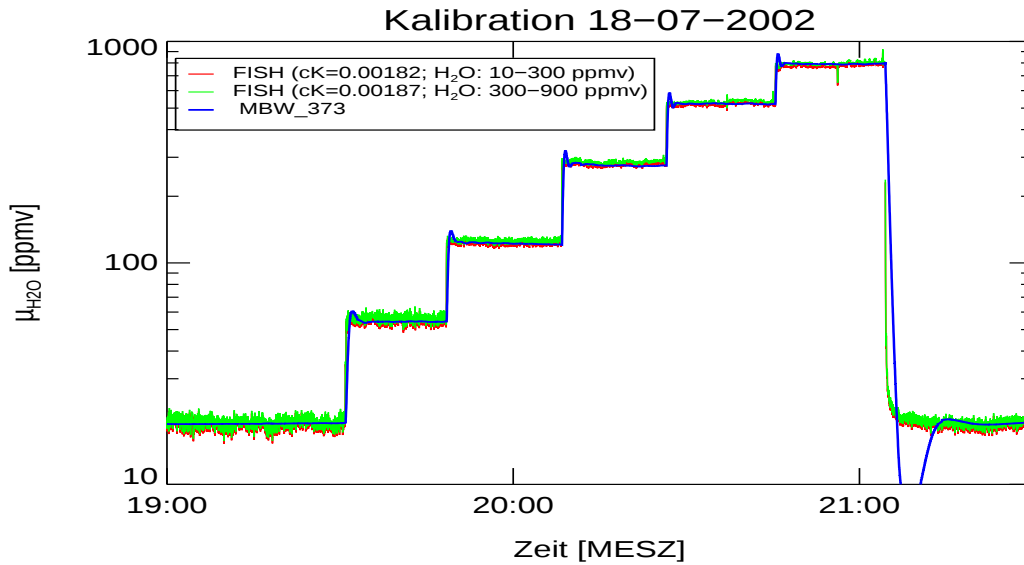


Abbildung 2.5: Typischer zeitlicher Verlauf einer Kalibration. Neben den gemessenen Werten für $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ des Frostpunkt-Hygrometers MBW 373 sind die Messwerte des FISH eingezeichnet, wobei diese mit den aus dieser Kalibration gewonnenen Kalibrationskonstanten errechnet wurden. Für verschiedene Bereiche von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ waren verschiedene Werte für den c_K -Wert nötig. Der f_u -Wert blieb unverändert. Näheres siehe Text.

ren Stratosphäre, daher wurde systematisch über den entsprechenden Bereich der Wasserdampfmischungsverhältnisse kalibriert (etwa 1 - 200 ppmv). Im Bereich bis zu etwa $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \approx 200$ ppmv ist die gute Übereinstimmung zwischen linearer Regression und vorgegebenem Mischungsverhältnis auch klar gegeben (s. Abb. 2.5). Etliche Experimente und Messkampagnen an der AIDA-Kammer wurden jedoch bei Temperaturen > 235 K und damit bei höheren Mischungsverhältnissen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente werden zwar nicht im Rahmen dieser Arbeit diskutiert, allerdings wurden deshalb viele Kalibrationen mit Mischungsverhältnissen $\mu_{\text{H}_2\text{O}} > 500$ ppmv durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass mit den Kalibrationsfaktoren aus der linearen Regression über alle Messpunkte, bei Zurückrechnung der relativen FISH-Daten auf die absoluten Mischungsverhältnisse (s. Abb. 2.5 und Abb. 2.7) die hohen Mischungsverhältnisse > 400 ppmv systematisch um etwa 5 % unterschätzt werden, während die niedrigen Mischungsverhältnisse sicher bestimmt werden können.

Um aus den Kalibrationen geeignete Regressionen auch für hohe Mischungsverhältnisse zu bekommen, wurden verschiedene nicht-lineare Fit-Varianten mit allen Kalibrationspunkten untersucht. Da I_0 bei höheren Mischungsverhältnissen verstärkt abgeschwächt wird (s. Abb. 2.4), ist ein nicht-linearer Zusammenhang denkbar. Es wurde aber auch ein linearer Fit nur für Mischungsverhältnisse > 200 ppmv durchgeführt, da die Parameter der Fluoreszenz-Messmethode laut Herleitung (siehe bei Gleichung 2.5 auf Seite 28) linear zusammenhängen. Die Ergebnisse mit den nicht-linearen Fits waren nicht zufriedenstellend, zudem sich daraus kein Wert für den Korrekturfaktor f_u für die Untergrund-Zählrate ermitteln ließ. Dieser kann bei hohen Mischungsverhältnissen zwar zunehmend vernachlässigt werden (einerseits ist die Untergrund-

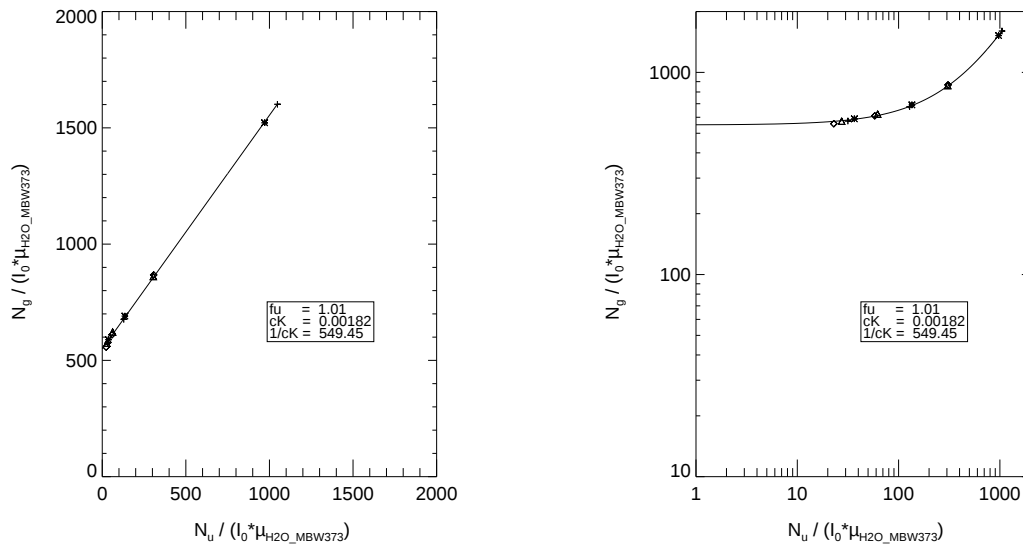


Abbildung 2.6: Regressionsauswertung nach Gleichung 2.5 für die Kalibration aus Abbildung 2.5; Die verschiedenen Symbole kennzeichnen einzelne Druck- bzw. Feuchtestufen.

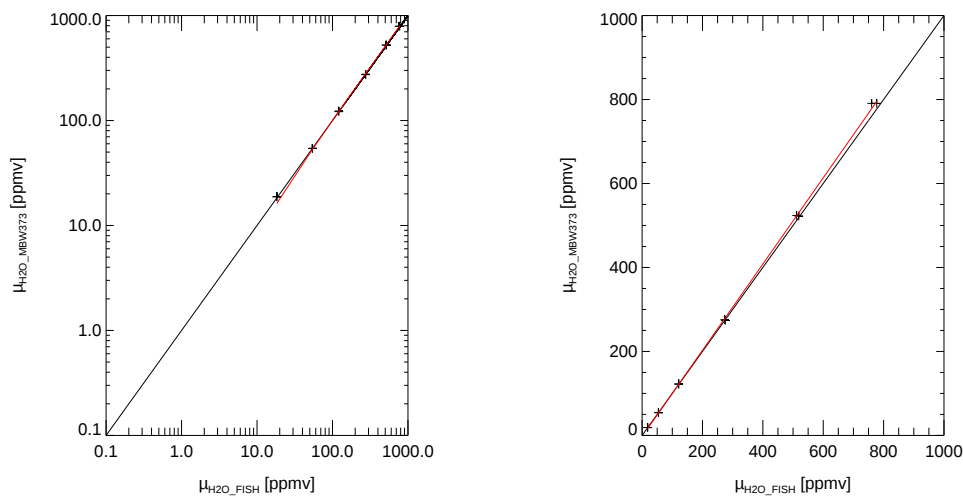


Abbildung 2.7: Kalibrationsauswertung: Korrelation zwischen den mit dem Frostpunkt-Hygrometer MBW 373 und dem FISH gemessenen H_2O -Mischungsverhältnissen. Die FISH- H_2O -Werte wurden mit den ermittelten Kalibrationskonstanten (s. Abb. 2.6) berechnet. Die Skala ist einmal logarithmisch und einmal linear, um entsprechend die niedrigen, bzw. hohen Werte deutlicher zu sehen. Die schwarze Linie entspricht der 1:1-Linie, die rote ist die lineare Regression nur durch die berechneten FISH-Wasserwerte.

Fluoreszenz der Lampe nicht von der Feuchte in der Messzelle abhängig, andererseits gilt bei hohen Mischungsverhältnissen $N_g \gg N_u$), für eine korrekte Berechnung der FISH-Wasserwerte ist er jedoch unabdingbar. Die linearen Fits für die hohen Mischungsverhältnisse lieferten dagegen deutlich bessere Resultate bezüglich der Übereinstimmung der damit berechneten FISH-Wasserwerte mit den vorgegebenen Werten. Dabei wurde allerdings derjenige f_u -Wert beibehalten, der mit den niedrigen Mischungsverhältnissen ermittelt wurde.

Bei der Umrechnung der gemessenen FISH-Daten in das Wasserdampf-Mischungsverhältnis μ_{H_2O} wurden daher für verschiedene Wertebereiche von μ_{H_2O} entsprechend verschiedene c_K -Werte verwendet. Weitere Angaben dazu finden sich im folgenden Kapitel 2.2.4 über die Genauigkeit der FISH-Messungen und in Anhang A.1. In Abbildung 2.5 sind die Übereinstimmungen bzw. Differenzen zwischen den mit verschiedenen c_K -Werten berechneten FISH-Werten und den vorgegebenen Mischungsverhältnissen gut zu sehen, wobei die grüne Linie die Berechnung mit dem c_K -Wert für niedrige Mischungsverhältnisse (0.00182), und die rote Linie die Berechnung mit dem c_K -Wert für hohe Mischungsverhältnisse (0.00187) anzeigt. Insgesamt lässt sich sagen, dass mit dem FISH-Instrument Werte für $\mu_{H_2O} > 400$ ppmv nur mit Unsicherheiten von mindestens 5 % bestimmt werden können, da die Kalibrationsauswertung in diesem Bereich mit größeren Unsicherheiten behaftet ist und eine Regression über alle H_2O -Mischungsverhältnisse (von < 10 ppmv bis ≤ 1000 ppmv) die H_2O -Mischungsverhältnisse ab etwa 400 ppmv systematisch unterschätzt.

Durch die Einwirkung der Plasmaentladungslampe lässt die Transmissivität des MgF_2 -Fensters über die Betriebsdauer des FISH-Instruments nach (Zöger et al., 1999a). Dadurch nimmt die detektierte Lampenintensität ab. Entsprechend den Gleichungen 2.4 und 2.5 sollten die Kalibrationskonstanten jedoch nur statistischen Schwankungen unterliegen. Beobachtet wird jedoch eine Abnahme des c_K -Werts über die Betriebsdauer. Die Transmission von MgF_2 -Fenstern (sowohl die Lampe als auch die NO-Zelle ist mit einem solchen Fenster verschlossen) ändert sich zusätzlich durch die Einwirkung von UV-Strahlung und Wasserdampf (Foken et al., 1998). Auf diesen Sachverhalt, sowie auf gerätebedingte Schwankungen (z. B. Drift des NO-Zellen-Detektors) ist die beobachtete Abnahme des c_K -Werts zurückzuführen. Daher muss in regelmäßigen Abständen kalibriert werden, um für die FISH-Messungen zwischen den Kalibrationen die korrekten Werte für f_u und c_K zu ermitteln. Nähere Angaben dazu finden sich in Anhang A.1. Mit nachlassender Transmissivität des Lampenfensters wird entsprechend das Signal-Rausch-Verhältnis der FISH-Messungen schlechter. Deshalb muss in regelmäßigen Abständen (etwa 200 Betriebsstunden) ein neues MgF_2 -Fenster eingebaut werden, wodurch die bisherigen Kalibrationskonstanten ihre Gültigkeit verlieren.

2.2.3 Formeln für das H₂O- (Sättigungs-) Mischungsverhältnis, Partialdruck und relative Feuchte über Eis

Die Frostpunkt-Hygrometer messen die Temperatur, bei der sich auf deren Taupunktspiegel Niederschlag bildet, der Wasserdampf also gesättigt gegenüber einer ebenen Wasseroberfläche ist. Liegt die Temperatur unter 273 K, spricht man vom Frostpunkt und der Wasserdampf ist gesättigt gegenüber einer ebenen Eisoberfläche. Diese Temperatur wird in den zugehörigen Wasserdampf-Sättigungspartialdruck $e_{\text{sat,eis}}$ umgerechnet. Für die beiden verwendeten Frostpunkt-Hygrometer werden von der geräteeigenen Software unterschiedliche Umrechnungsformeln benutzt. Während für das DP30 die Formel nach Sonntag (1994) verwendet wird, werden für das MBW 373 die Gleichungen gemäß Hardy (1998) angewandt. Alle Angaben bezüglich der relativen Eisfeuchte in dieser Arbeit beziehen sich jedoch auf die Gleichung nach Marti and Mauersberger (1993), die auf gemessenen Wasserdampfdrücken beruht. Daher wurde für diese Arbeit $e_{\text{sat,eis}}$ mit den gemessenen Frostpunkttemperaturen gemäß der Gleichung nach Marti and Mauersberger (1993)

$$e_{\text{sat,eis}} \text{ (hPa)} = (10^{(-2663.5 / T_f) + 12.537}) / 100 \quad (2.6)$$

nachträglich berechnet, wobei T_f in Kelvin und $e_{\text{sat,eis}}$ in hPa angegeben wird. Mit dem ebenfalls gemessenen absoluten Druck in der Messzelle der Frostpunkt-Hygrometer kann das entsprechende Sättigungsmischungsverhältnis $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{sat,eis}}}$ gemäß folgender Formel berechnet werden,

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{sat,eis}}} \text{ (ppmv)} = \frac{1 \cdot 10^6 \cdot e_{\text{sat,eis}}}{p_{\text{tot}} - e_{\text{sat,eis}}} \quad (2.7)$$

wobei $e_{\text{sat,eis}}$ und p_{tot} in hPa angegeben werden. Diese nachberechneten Werte für $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{sat,eis}}}$ wurden dann in den Kalibrationen verwendet. Die an der AIDA gemessenen Mischungsverhältnisse $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}}$ können entsprechend folgender Formel in den gemessenen Wasserpartialdruck e_{gas} umgerechnet werden:

$$e_{\text{gas}} \text{ (hPa)} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}} \cdot p_{\text{tot}}}{(\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}} + 1 \cdot 10^6)} \quad (2.8)$$

Damit lässt sich dann die relative Feuchte bezüglich einer ebenen Eisoberfläche berechnen:

$$\text{RH}_{\text{eis}} (\%) = \frac{e_{\text{gas}}}{e_{\text{sat,eis}}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Die relative Feuchte bezüglich einer ebenen Wasseroberfläche wird mit der Näherungsformel nach Magnus für die Clausius-Clapeyron-Gleichung (Warnecke, 1997) bzw. nach Tabazadeh et al. (1997b) berechnet.

2.2.4 Lyman- α Hygrometer FISH - Genauigkeit und Präzision

Während sich die Genauigkeit der mit dem FISH bestimmten Gesamtwasserwerte aus den Einzelfehlern der Messung ergibt, muss für die Bestimmung der Präzision, und damit des minimal auflösbaren Mischungsverhältnisses, das Eigenrauschen des Instruments ermittelt werden. In diesem Kapitel wird zunächst die Ermittlung der Genauigkeit der Gesamtwassermessungen für die einzelnen Experimente beschrieben. Danach folgt die Beschreibung der Bestimmung der jeweiligen Präzision für die einzelnen Experimente.

Bestimmung der Genauigkeit

Die letztendliche Genauigkeit der FISH-Messung ist durch die Güte der Kalibrationen bestimmt. Je sorgfältiger diese durchgeführt werden, umso zuverlässiger können auch die Kalibrationskonstanten bestimmt werden. Entsprechend setzt sich der Gesamtfehler vor allem aus den Einzelfehlern der Kalibrationsfaktoren f_u und c_K sowie dem Fehler für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses μ_{H_2O} durch das Frostpunkt-Hygrometer zusammen. Zu diesem generellen Gesamtfehler können sich noch grundsätzlich vermeidbare oder behebbare Bedienungsfehler (z. B. Leck in den Gasleitungen, zu geringer Durchfluss, nicht geheizter Einlass) oder Gerätefehler (z. B. defekte Spiegelsteuerung, defekte Spannungsversorgung der NO-Zelle) hinzuaddieren, die jedoch meistens zu einem Ausschluss der betreffenden Datensätze führen.

Der Fehler für die Bestimmung von μ_{H_2O} durch die verwendeten Frostpunkt-Hygrometer entsprechend der Gleichungen 2.6 und 2.7 setzt sich aus dem Fehler für die Genauigkeit der Bestimmung der Frostpunkttemperatur (± 0.1 K, siehe Kapitel 2.2.2) und des Messzellendrucks zusammen. Der Druck wird mit einer hohen Genauigkeit von ± 1 % gemessen. Aus der Unsicherheit der Temperaturmessung resultiert ein Fehler von ± 3 %. Dieser Fehler beinhaltet auch die Unsicherheit bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdampfdrücke nach Gleichung 2.6 (Marti and Mauersberger, 1993). Durch die Verwendung zweier Frostpunkt-Hygrometer entstand kein erhöhter Fehler (siehe Kapitel 2.2.2 und Anhang A.1). Bei den Kalibrationen kann μ_{H_2O} daher mit einer Genauigkeit von knapp über 3 % bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Fehlers von f_u werden alle f_u -Werte einer zusammenhängenden Kalibrationsreihe ausgewertet. Da sich dieser Korrekturfaktor nur bei sehr niedrigen Mischungsverhältnissen < 5 ppmv korrekt ermitteln lässt, ist bei den Kalibrationen darauf zu achten, dass bei deren Messung die Frostpunkt-Hygrometer genügend Zeit hatten, um die entsprechenden Frostpunkttemperaturen stationär zu messen. Aus der Messreihe wird dann der Mittelwert $\overline{f_u}$, die Standardabweichung σ_{f_u} , der absolute Standardfehler des Mittelwertes Δf_u , sowie der relative Standardfehler des Mittelwertes δf_u ausgerechnet. Der absolute Standardfehler ergibt sich durch

$$\pm \Delta f_u = \pm \frac{\sigma_{f_u}}{\sqrt{n}} \quad (2.10)$$

wobei n die Anzahl der Messwerte ist. Der Mittelwert sollte nicht genauer angegeben werden, als die erste in Erscheinung tretende Ziffer des absoluten Standardfehlers.

Der relative Standardfehler errechnet sich durch

$$\pm \delta f_u = \pm \frac{\Delta f_u}{\overline{f_u}} \quad (2.11)$$

und wird üblicherweise in Prozent angegeben. Bei der Ermittlung des Fehlers für den c_K -Wert wird analog vorgegangen. Allerdings ist dabei zu beachten, dass nur diejenigen c_K -Werte einer Kalibrationsreihe zusammen ausgewertet werden, die über einen vergleichbaren Bereich der Werte für μ_{H_2O} ermittelt wurden (siehe Kapitel 2.2.2).

Für jede einzelne Kalibration lässt sich nun entsprechend Gleichung 2.4 der individuelle Fehler pro kalibrierter Feuchtestufe und Druckstufe nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach GAUß ausrechnen:

$$\pm \Delta E = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial a} \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \dots} \quad (2.12)$$

Der Parameter E steht dabei für das Ergebnis, den Zielparameter. Nach den Regeln der Differentialrechnung lassen sich daraus für Summen bzw. Differenzen sowie für Produkte bzw. Quotienten von Messgrößen folgende Fehlerabschätzungen ableiten:

$$E = a \pm b \pm \dots \longrightarrow \pm \Delta E = \pm \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + \dots} \quad (2.13)$$

$$E = a \cdot b \cdot \dots \longrightarrow \pm \delta E = \pm \sqrt{(\delta a)^2 + (\delta b)^2 + \dots} \quad (2.14)$$

wobei $a \pm b$ entweder $a + b$ bzw. $a - b$ und nicht ein Zahlenwertintervall bedeutet. Da bei den Kalibrationen pro Feuchte- bzw. Druckstufe immer über einen ausreichenden Zeitraum gemittelt wird, kann auch für die Parameter N_g , N_u und I_0 jeweils der Mittelwert, die Standardabweichung, der absolute sowie der relative Standardfehler bestimmt und in der Fehlerfortpflanzungsrechnung verwendet werden. Dadurch bekommt man eine exakte Auflistung des Gesamtfehlers der FISH-Messung, sowohl aufgeschlüsselt nach der Höhe des Mischungsverhältnisses und des Messzellendrucks als auch verfolgbar über die Gesamtbetriebsdauer während einer Messkampagne, wodurch sich wiederum jedem Experiment ein individueller Gesamtfehler für die FISH-Messung zuordnen lässt. Einzige Einschränkung ist, dass sich die Fehler für f_u und c_K endgültig erst nach der letzten Kalibration einer Kalibrationsreihe bestimmen lassen.

Entsprechend der Gleichung 2.4 ist der Fehler für f_u vor allem bei sehr niedrigen Mischungsverhältnissen von Bedeutung. Bei höheren Mischungsverhältnissen wird der Gesamtfehler zunehmend durch den Fehler der Bestimmung von μ_{H_2O} durch die Frostpunkt-Hygrometer verursacht. Die höhere Unsicherheit bei der Kalibration von Mischungsverhältnissen > 400 ppmv (siehe Kapitel 2.2.2) erhöht den Gesamtfehler nur geringfügig.

Die aus den Kalibrationen bestimmten mittleren Werte für den absoluten und relativen Standardfehler der berechneten FISH-Wasserwerte für verschiedene Bereiche von μ_{H_2O} sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Während der Kampagne 2002 gab es zwei Kalibrationsreihen, da einmal das Lampfenster gewechselt werden musste. Die Fehler von f_u und c_K für die in dieser Arbeit diskutierten Experimente sind in der darauffolgenden Tabelle 2.4 aufgelistet.

Tabelle 2.3: Absolute ($\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$) und relative ($\delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, in %) Standardfehler für verschiedene Bereiche von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ für die Messkampagnen 2002 und 2003

Kalibr.-Reihe	ppmv < 5		ppmv 5 - 20		ppmv 20 - 100		ppmv 100 - 1000	
	$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$
2002_a	0.33	10.0	1.06	8.1	2.59	7.2	12.7	4.4
2002_b	0.24	11.6	0.84	5.5	2.47	6.4	5.52	3.1
2003	0.21	10.9	0.78	7.5	2.15	4.8	4.25	3.1

Tabelle 2.4: Mittelwerte ($\bar{f}_u$, $\bar{c}_K$), Standardabweichungen (σf_u , σc_K), absolute (Δf_u , Δc_K) und relative (δf_u , δc_K) Standardfehler der Kalibrationskonstanten für die Messkampagnen 2002 und 2003

Kalibr.-Reihe	$\bar{f}_u$				$\bar{c}_K$			
	σf_u	Δf_u	δf_u (%)		σc_K	Δc_K	δc_K (%)	
2002_a	1.15	0.12	0.015	1.3	0.00221	0.00034	0.00004	1.8
2002_b	1.46	0.14	0.030	2.1	0.00267	0.00033	0.00007	2.6
2003	1.41	0.33	0.066	4.7	0.0026	0.0008	0.00016	6.4

Bei den Fehlerangaben zu $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ist zu beachten, dass in den Werten die einzelnen Fehler aller Kalibrationen einer Kalibrationsreihe enthalten sind. Das bedeutet, dass es sowohl Kalibrationen mit deutlich besseren als auch Kalibrationen mit deutlich schlechteren Werten gibt. Verantwortlich für die variierende Qualität sind hauptsächlich Schwankungen in der Genauigkeit und Stationarität der Messung der Frostpunkttemperatur sowie unterschiedliche Signal-Rausch-Verhältnisse ($N_g / f_u \cdot N_u$) bei der FISH-Messung. Nach einem Wechsel des Lampenfensters verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich. Dass der absolute Standardfehler $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ mit generell höheren Mischungsverhältnissen steigt, lässt sich aus den Gleichungen für Standardabweichung, absoluten und relativen Standardfehler ableiten, in die jeweils immer auch der absolute Betrag des Mischungsverhältnisses eingeht. Die unterschiedlich hohen Werte für $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ zwischen den einzelnen Kalibrationsreihen, vor allem bei $\mu_{\text{H}_2\text{O}} > 100$ ppmv, beruhen auf unterschiedlich hohen Werten von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, bis zu denen die jeweiligen Kalibrationen durchgeführt wurden. Bei der Kalibrationsreihe 2002_a wurden, im Gegensatz zu den anderen Kalibrationsreihen, viele Kalibrationen mit $\mu_{\text{H}_2\text{O}} > 500$ ppmv durchgeführt, wobei sich die erhöhte Unsicherheit der Kalibrationsauswertung für diese hohen Mischungsverhältnisse auch im Gesamtfehler $\delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ niederschlägt. Die höheren Standardfehler von f_u und c_K der Kalibrationsreihe für 2003 beruhen im wesentlichen auf einem geringeren Stichprobenumfang sowie einer variableren Lampenintensität. Die genauen Werte für die Fehler der einzelnen Experimente sind in den Anhängen C.1.2 und C.2.2 in den Fehlertabellen C.3 (SA, AS), C.9 (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS) und C.10 (ATD, SD) angegeben.

Bestimmung der Präzision

Die Bestimmung des Eigenrauschens des Messinstruments erfolgt mit Hilfe der Autokovarianzanalyse (Stull, 1988). Damit lässt sich das gerätebedingte statistische Rauschen von der Eigenvariation der Messgröße trennen.

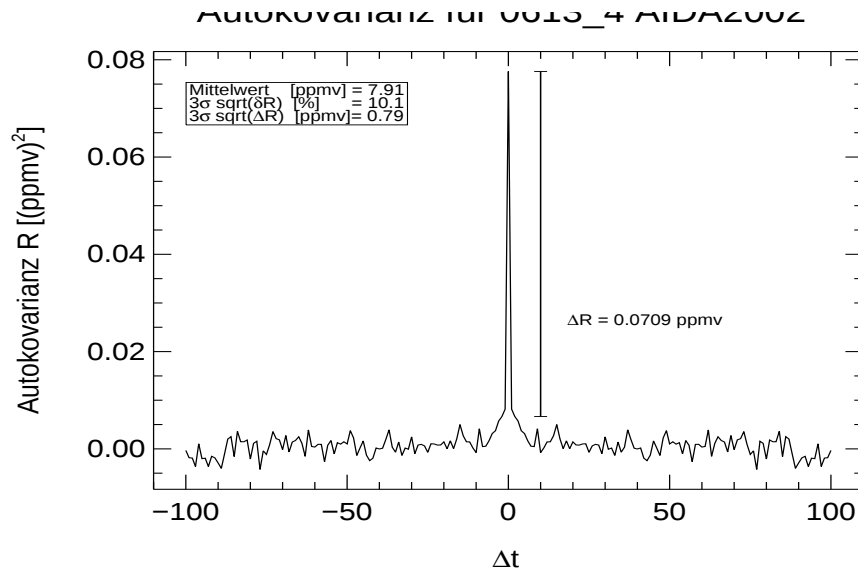


Abbildung 2.8: Autokovarianzanalyse für ein AIDA-Experiment während der Messkampagne 2002. Die FISH-Messungen wurden mit sich selbst korreliert, jeweils verschoben um das Zeitintervall Δt . Das Intervall ΔR ist das Maß für die Präzision. Angegeben ist die relative ($\sqrt{\delta R}$) und die absolute ($\sqrt{\Delta R}$) 3σ -Präzision für dieses Experiment.

Die Autokovarianz R ist das Produkt aus der Autokorrelation und der Varianz einer Zeitreihe, wobei die Messgröße mit sich selbst korreliert wird, verschoben jedoch um ein Zeitintervall Δt . Die Autokovarianz gibt dabei die Varianz der Zeitreihe in Abhängigkeit von dem Zeitraum Δt an. Da statistisches Rauschen unkorreliert ist, erscheint es in der Autokovarianzfunktion bei $\Delta t = 0$ als scharfer Peak, der der Eigenvariation der Messgröße überlagert ist. Der Betrag, um den der Peak die Eigenvariation überragt, dient als Maß für die Präzision. Ein Beispiel für eine Autokovarianzfunktion ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Für jedes AIDA-Experiment kann die Präzision der aktuellen FISH-Messung individuell bestimmt werden. Für die Autokovarianzanalyse muss dabei für $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{FISH}}}$ ein stationärer Zeitraum über mindestens 5 min ausgewählt werden. Für diesen Zeitraum wird dann der Mittelwert $\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{FISH}}}}$, die absolute ($\sqrt{\Delta R}$) und die prozentuale ($\sqrt{\delta R}$) Präzision ermittelt (s. Abb. 2.8). In der Tabelle 2.5 sind mittlere Werte für die Präzision der FISH-Messungen während der Messkampagnen 2002 und 2003 für verschiedene Bereiche von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ aufgelistet.

Wie auch bei den Angaben zur Genauigkeit der FISH-Messungen, ist bei den Werten in Tabelle 2.5 zu beachten, dass dies gemittelte Werte sind und es daher sowohl Experimente mit einer höheren, als auch Experimente mit einer schlechteren Präzision gibt. Ausschlaggebend für die Präzision ist das Signal-Rausch-Verhältnis ($N_g / f_u \cdot N_u$), weshalb es wichtig ist, dessen Entwicklung über die Betriebsdauer des FISH zu verfolgen und falls nötig, entsprechende Wartungsarbeiten am Instrument vorzunehmen. Die verbesserte Präzision für die zweite Kalibrationsreihe 2002 gegenüber der vorhergehenden im Bereich $\mu_{\text{H}_2\text{O}} < 5$ ppmv ist auf den Wechsel des Lampenfensters zurückzuführen.

Tabelle 2.5: Absolute ($\sqrt{\Delta R}$) und relative ($\sqrt{\delta R}$, in %) Präzision für verschiedene Bereiche von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ für die Messkampagnen 2002 und 2003. Wenn keine Werte angegeben sind, wurden im betreffenden Zeitraum keine Experimente in diesem Bereich durchgeführt. #: 2003 im Bereich < 5 ppmv nur für $\mu_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppmv

Kalibr.-Reihe	ppmv < 5		ppmv 5 - 20		ppmv 20 - 100		ppmv 100 - 1000	
	$\sqrt{\Delta R}$	$\sqrt{\delta R}$	$\sqrt{\Delta R}$	$\sqrt{\delta R}$	$\sqrt{\Delta R}$	$\sqrt{\delta R}$	$\sqrt{\Delta R}$	$\sqrt{\delta R}$
2002_a	0.27	10.7	0.43	4.0	0.62	1.5	4.62	1.0
2002_b	0.08	3.8	--	--	0.31	0.8	--	--
2003 [#]	0.07	9.0	0.16	2.3	0.37	0.8	--	--

Die genauen Präzisionswerte für die individuellen Experimente sind in den Anhängen C.1.2 und C.2.2 aufgeführt. Die Präzision gibt auch das minimal auflösbare Mischungsverhältnis an. Ist der FISH gut kalibriert und treten keine außerordentlichen Fehler auf, liegt das Detektionslimit bei etwa 0.2 ppmv, was einem Wasserpartialdruck von 0.02 Pa bei 1000 hPa Absolutdruck entspricht.

2.2.5 Lyman- α Hygrometer FISH - Installation, Probenahme und Spezielles bezüglich der Auswertung der Datensätze an der AIDA

Für die Installation des FISH-Instruments an der AIDA ist an dieser Stelle wichtig zu wissen, dass die Messung des Gesamtwassers nicht in situ, sondern ex situ, außerhalb der Kammer, erfolgt. Die Probe für das Gesamtwasser wird über eine Probenahmelanze, die 1 m in das große Kammervolumen (84 m^3) hineinragt, mit Hilfe eines Pumpensystems hinter den Messgeräten zu diesen transportiert. Für die Messung des Gesamtwassers an der AIDA stehen zwei Probenahmelanzen aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 8 mm zur Verfügung. Eine ist in der Mitte der AIDA-Kammer installiert, die andere im oberen Drittel. Vorzugsweise wurde die in der Mitte der Kammer befindliche Probenahmelanze verwendet. Alle Instrumente zur Messung des Gesamtwassers sind an dieselbe Probenahmelanze angeschlossen, die über Handventile in den Rohrleitungen ausgewählt werden kann. Alle Rohrleitungen bestehen aus innen elektropoliertem Edelstahl und sind mit Swagelok® oder vorzugsweise Cajon® -Fittings miteinander verbunden. Die sich in der Kammer und im Isoliergehäuse befindenden Teile der Probenahmelanze werden geheizt, um eine vollständige Verdampfung von Wasser- bzw. Eispartikeln sowie eine Vermeidung der Adsorption von Wasserdampf in den Probenahmelanzen zu gewährleisten. Während der Messkampagne 2002 wurden die Probenahmelanzen anfangs konstant auf 313 K geheizt. Diese Heizung verursacht eine leichte Temperaturinhomogenität in der AIDA-Kammer (siehe Kapitel 2.1.1), weshalb die Heiztemperatur etwa zur Hälfte der Messkampagne, wie auch für die gesamte Messkampagne 2003, auf 293 K eingestellt wurde. Die übrigen Leitungen zu den Messgeräten befinden sich auf Raumtemperatur. In der Messzelle des

FISH trägt die Temperatur aufgrund der Wärmeproduktion des Geräts während des Betriebs mindestens 293 K.

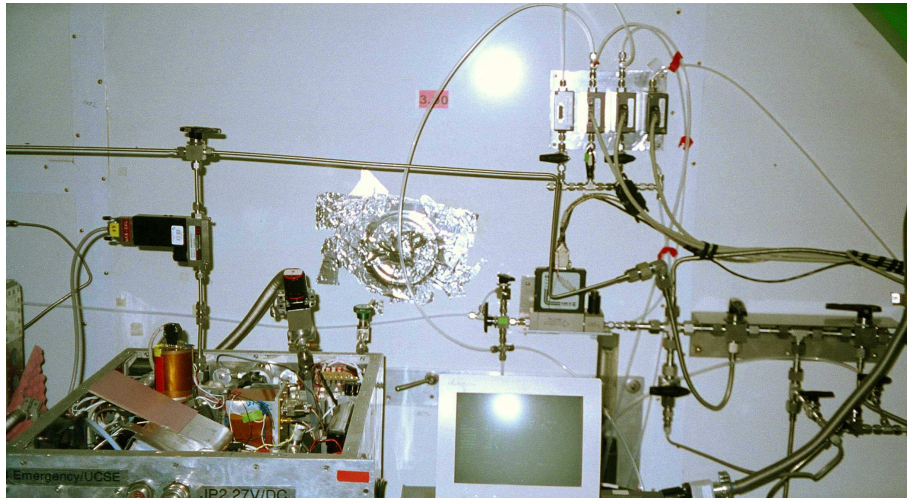


Abbildung 2.9: Installation des „Geophysika“-FISH (links unten) an der AIDA während der Messkampagne 2002. Der Massenflussregler vor dem Einlass des FISH wurde später so umgesetzt, dass er nur in der Leitung Kalibrierstand-FISH den Fluss regelte (näheres siehe Text). Der Auslass des FISH ist erkennbar durch das breite Wellenschlauchrohr im Hintergrund. Rechts unten ist die Zuleitung aus der AIDA-Kammer zu sehen (senkrecht von unten kommend) und die Leitungen zu den Instrumenten für die Gesamtwassermessungen (mit den Handventilen regelbar).

Die Installation des FISH-Instruments während der 2002-Kampagne ist in Abbildung 2.9 zu sehen. An den Auslass des FISH ist eine Membranpumpe angeschlossen, die die AIDA-Messluft durch den FISH saugt und für einen niedrigen Messzellendruck sorgt. Um den Mindestfluss von 5 l min^{-1} (siehe Kapitel 2.2.1) zu gewährleisten, wurde anfangs ein Massenflussregler direkt vor den Einlass des FISH eingebaut. Dieser benötigt jedoch ein stärkeres Druckgefälle als von 800 - 1000 hPa (AIDA-Druck) zu etwa 70 hPa (Druck in der FISH-Messzelle), um fehlerfrei zu arbeiten. Daher wurde der Massenflussregler in die Rohrleitung Kalibrierstand-FISH umgesetzt und der Fluss AIDA - FISH wurde mittels eines Handventils vor dem FISH-Einlass, eines Handventils (oder eines regelbaren Kämmerventils) nach dem FISH-Auslass und vor der Membranpumpe sowie eines kalibrierten Rotameters im FISH selbst kontrolliert. Während der durchgeführten Experimente wurde darauf geachtet, dass der Druck in der Messzelle des FISH immer etwa 70 - 80 hPa betrug. Dadurch ist sichergestellt, dass die Sauerstoffabsorption der Lyman- α -Strahlung gering ist (siehe Kapitel 2.2.1). Außerdem können dadurch bei den Kalibrationen immer dieselben Druckstufen verwendet werden, was sich günstig auf die Vergleichbarkeit der Kalibrationen untereinander auswirkt (siehe Kapitel 2.2.2 und A.1). In regelmäßigen Abständen wird das Leitungssystem auf eventuelle Lecks getestet.

Der Umstand, dass die Messung des Gesamtwassers ex situ erfolgt, verursacht einen systematischen, apparaturbedingten Messfehler. Dieser beruht darauf, dass die Sammeleffizienz der Probenahmelanze für Partikel oberhalb einer bestimmten, kritischen Größe (etwa $7 \mu\text{m}$ Durchmesser) deutlich nachlässt und gegen Null geht (Abschätzung nach Hinds (1999)). Für die

in dieser Arbeit diskutierten Experimente bedeutet dies, dass die Messungen des Eiswassergehalts aus den kombinierten Messungen von Gesamtwasser- und Gasphasenkonzentration mit einer zusätzlichen Unsicherheit verbunden sind. Dies betrifft jedoch hauptsächlich die Experimente bei Temperaturen ≥ 220 K, bei denen die Eiskristalle aufgrund des höheren Wasserangebots (mit steigender Temperatur nimmt der Sättigungspartialdruck exponentiell zu, siehe Gleichung 2.6) bis zur kritischen Größe anwachsen können. Bei der Auflistung der genauen Fehler der einzelnen Experimente in den Anhängen C.1.2 und C.2.2 ist diese zusätzliche Unsicherheit berücksichtigt.

Für die Messungen des Gesamtwassers wurde 2002 der „Learjet“-FISH und 2003 der „Geophysika“-FISH eingesetzt. Die Namen beziehen sich dabei auf die Höhenforschungsflugzeuge, für die die jeweiligen FISH-Instrumente konzipiert wurden. Die beiden Geräte sind prinzipiell konstruktionsgleich und unterscheiden sich nur in wenigen Modifikationen, die auf den speziellen Anforderungen des jeweiligen Flugzeuges (z. B. bedruckter, unbedruckter Flugzeuginnenraum) beruhen. Die Vergleichbarkeit der Daten der einzelnen FISH-Instrumente konnte bei vielen Messkampagnen demonstriert werden (Eicke, 1999; Schiller et al., 1999; Zöger et al., 1999b; Beuermann, 2000; Schiller et al., 2002). Bei den Experimenten an der AIDA waren die beiden Geräte jeweils in gleicher Art und Weise an die Kammer angeschlossen. Aus dem jeweiligen Messverhalten und den Kalibrationen lassen sich keine Unterschiede ableiten, die über die generellen Messfehler für die FISH-Messungen hinausgehen.

Die Bedingungen an der AIDA ermöglichen eine gute Kontrolle über die Güte der Kalibrationen und der Schlüssigkeit der Wassermessungen. Zum einen sollten die einzelnen Geräte für die Messung des Gesamtwassers bei den Experimenten innerhalb des Bereichs ihrer Messfehler übereinstimmen. Weiterhin sollten die Messungen der Gesamt- und der Gasphasenwasserkonzentration ebenso innerhalb ihres Fehlerbereichs übereinstimmen, solange kein Aerosolwasser und keine Eiskristalle in der AIDA-Luft vorhanden sind. Soweit ein Aerosolwassergehalt vorhanden ist und dieser bestimmt werden kann (siehe Kapitel 2.1.4), sollte das Gesamtwasser um diesen Betrag höher liegen als das Gasphasenwasser. Die Eisbedeckung der AIDA-Wände (siehe Kapitel 2.1.2) sorgt dafür, dass sich nahezu eisgesättigte Bedingungen einstellen. Die Berechnung der Eisfeuchte entsprechend den Gleichungen 2.6 - 2.9 aus den Wassermessungen sollte daher entsprechende Werte für die Eisfeuchte ergeben. Bei auftretenden Unstimmigkeiten muss nach einer Erklärung gesucht werden. Die davon betroffenen Daten können dann entweder korrigiert, mit Einschränkung verwendet oder müssen verworfen werden. Dies betrifft die in dieser Arbeit diskutierten Experimente nur in geringem Maße, muss bei der Vielzahl der insgesamt an der AIDA durchgeführten Experimente jedoch berücksichtigt werden. In den Anhängen C.1.2 und C.2.2 werden die betroffenen Experimente mit ihrer zusätzlichen Unsicherheit aufgeführt und in Anhang A.2 die Vorgehensweise bei der Nachkorrektur dieser Datensätze beschrieben.

2.3 Die Eisnukleations-Experimente

Dieses Kapitel beinhaltet die Darstellung des Verlaufs und der Dynamik eines typischen Eisnukleationsexperimentes sowie der dabei auftretenden Wasserflüsse. Dabei wird auf kammer-spezifische Besonderheiten bezüglich der Kühlraten und der Dynamik der Wassernachlieferung eingegangen. Die Bestimmung des Eiswassergehaltes wird erläutert und die Genauigkeit der errechneten Größen RH , RH_{eis} , $RH_{\text{eis,nuk}}$ und Eiswassergehalt angegeben.

2.3.1 Typischer Experimentverlauf

Ein beispielhaftes Eisnukleationsexperiment wird durch Abbildung 2.10 illustriert. Die Abbildung zeigt die Verläufe von Druck und Temperatur, der Wasserdampfpartialdrücke und Wasserdampf-Mischungsverhältnisse sowie der zeitlichen Entwicklung der Anzahlkonzentration und Größe der Eiskristalle und des Eiswassergehalts.

Zu Beginn des Experiments ist sowohl der Druck p (ca. 1000 hPa) als auch die Temperatur der Gasphase T_{gas} (ca. 224 K) seit mindestens 30 min konstant. Der Partialdruck des Wasserdampfs e_{gas} (Abbildung 2.10, mittleres Bild, blaue Kurve) wird durch den Sättigungsdampfdruck über Eis der geringfügig kälteren eisbedeckten Wände $e_{\text{sat,eis,wand}}$ (Abbildung 2.10, mittleres Bild, schwarze Kurve) kontrolliert. Mit Beginn des Pumpens (Abbildung 2.10, oberes Bild, zeitliche Entwicklung von Druck, Gas- und Wandtemperatur) sinkt e_{gas} nahezu linear mit dem abnehmenden Gesamtdruck. Der Sättigungsdampfdruck $e_{\text{sat,eis,gas}}$ (Abbildung 2.10, mittleres Bild, grüne Kurve) nimmt dagegen deutlich stärker ab (entsprechend Gleichung 2.6, siehe Kapitel 2.2.3). Dadurch steigt die relative Feuchte bezüglich Eis RH_{eis} (Abbildung 2.10, mittleres Bild, lila Kurve) deutlich an. Die ersten Eiskristalle bilden sich, wenn die Eisfeuchte einen kritischen Wert erreicht hat ($RH_{\text{eis,nuk}}$). Dieser Zeitpunkt ist durch die senkrechten Linien gekennzeichnet.

Da die Wandtemperatur während der Expansion nahezu konstant bleibt, entsteht eine zunehmende Differenz zwischen $e_{\text{sat,eis,wand}}$ und e_{gas} . Diese Differenz verursacht einen kontinuierlichen Wasserdampffluss von der Eisschicht der Kammerwand in die Gasphase, wodurch RH_{eis} zusätzlich zur Temperaturabsenkung ansteigt. Sobald Eiskristalle entstehen, nehmen diese den überschüssigen Wasserdampf aus der Gasphase auf und wachsen (Abbildung 2.10, unteres Bild, pinke Sterne), solange $RH_{\text{eis}} \geq 100\%$ ist. Der Transport des Wasserdampfs von der Gasphase zu den Oberflächen der Eiskristalle ist dabei schneller als die Nachlieferung von den eisbedeckten Wänden, weshalb RH_{eis} anfängt zu sinken. Diese zusätzliche Abnahme von e_{gas} verstärkt den Wasserdampffluss von den eisbedeckten Wänden nochmals.

Das Gesamtwasser-Signal (Abbildung 2.10, unteres Bild, rote Kurve) bleibt bis zum Zeitpunkt der Eisnukleation nahezu konstant oder steigt sogar leicht aufgrund der Wassernachlieferung von der Wand. Nach der Eisnukleation steigt das Gesamtwasser-Signal deutlich an. Diese zusätzliche Wassernachlieferung wirkt sich auch auf RH_{eis} , den Eiswassergehalt und damit auch auf die Größe der Eiskristalle aus. Auf diese Einflüsse wird sowohl in Kapitel 2.3.4 als auch bei der Diskussion der entsprechenden Ergebnisse eingegangen.

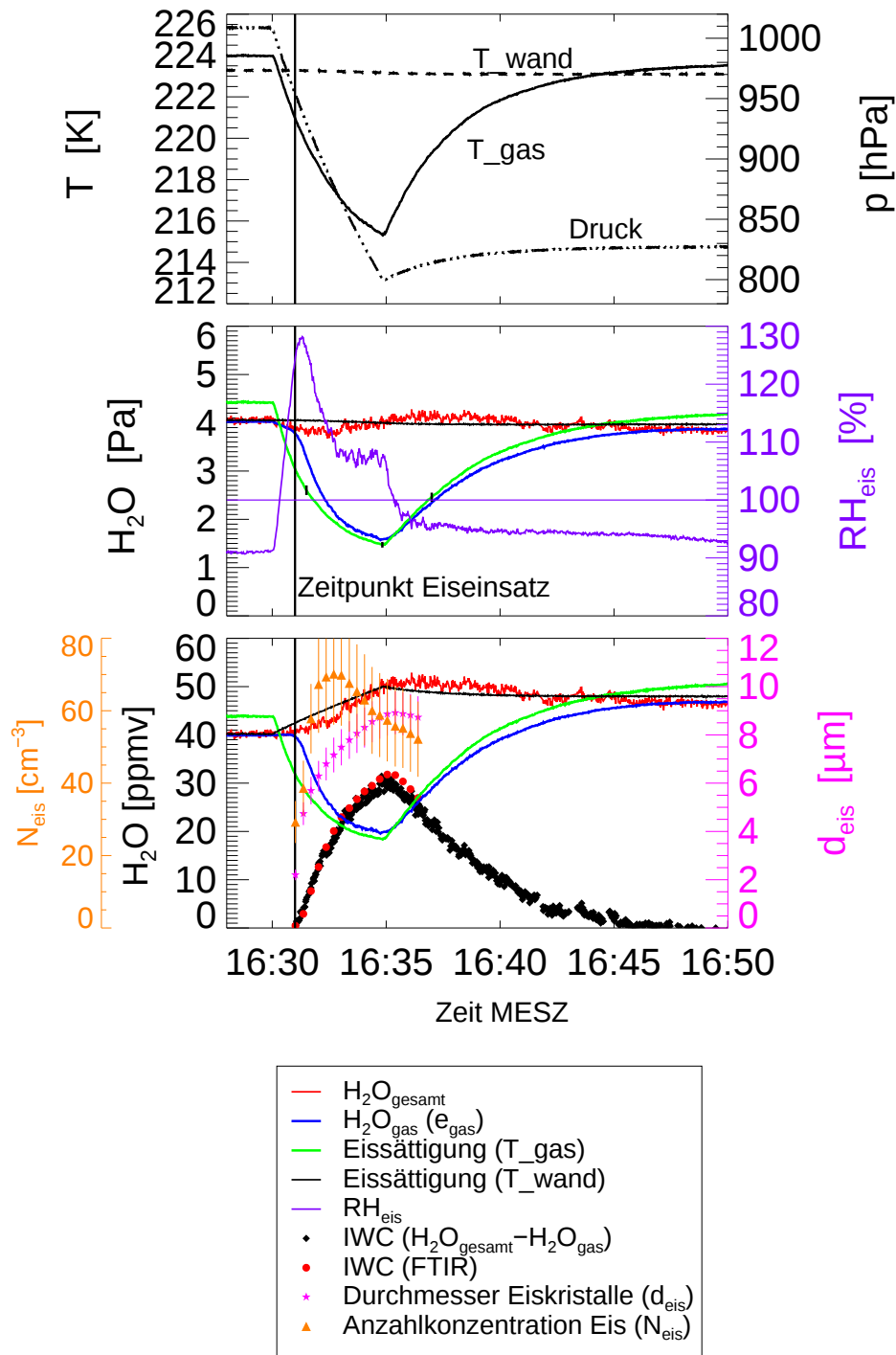


Abbildung 2.10: Zeitreihen aller für die Charakterisierung einer Eiskristallbildung nötigen Parameter während eines Eisknukleationsexperiments mit Ammoniumsulfataerosol bei 224 K; **oberes Bild:** Zeitverläufe des absoluten Drucks, der Gas- und der Wandtemperatur in der AIDA-Kammer; **mittleres Bild:** Zeitverläufe des Wasserdampfdrucks der Gasphase und des Gesamtwassers, des Sättigungspartialdrucks bezüglich der Gas- bzw. Wandtemperatur sowie der relativen Eisfeuchte; die schwarzen Balken der grünen Linie kennzeichnen die Unsicherheit aufgrund der Temperaturunsicherheit von ± 0.3 K; **unteres Bild:** Zeitverläufe des gasförmigen und des gesamten Wasserdampf-Mischungsverhältnisses, des Sättigungs-Mischungsverhältnisses bezüglich der Gas- bzw. Wandtemperatur, des Eiswassergehalts (ermittelt sowohl aus den FISH-TDL-Daten als auch aus den FTIR-Spektren) sowie der Anzahlkonzentration und des mittleren Durchmessers der gebildeten Eiskristalle

Die Anzahlkonzentration der Eiskristalle (Abbildung 2.10, unteres Bild, orange Dreiecke) erreicht ihr Maximum kurz nach dem Zeitpunkt der Eisknukleation. Anschließend nimmt die Anzahlkonzentration kontinuierlich ab, was einerseits auf das Abpumpen und andererseits auf die Sedimentation größerer Eiskristalle zurückzuführen ist.

Der IWC (Abbildung 2.10, unteres Bild, schwarze Rauten bzw. rote Kreise) erreicht sein Maximum um den Zeitpunkt des Pumpstopps (± 30 s) und beginnt schon leicht abzunehmen, bevor RH_{eis} unter 100 % fällt. Dies dürfte größtenteils auf sedimentierende Eiskristalle zurückzuführen sein, was sich auch in der geringer werdenden Anzahlkonzentration bemerkbar macht. Zusätzlich wirken sich die Unsicherheiten der Temperaturmessung auch auf den Sättigungsdampfdruck $e_{\text{sat,eis,gas}}$ aus (siehe Abbildung 2.10, mittleres Bild, schwarze Balken der grünen Kurve), wodurch sich auch eine Unsicherheit bezüglich des Zeitpunktes ergibt, wann RH_{eis} unter 100 % fällt. Nachdem RH_{eis} unter 100 % gefallen ist, nimmt der IWC aufgrund der Verdampfung und der Sedimentation der Eiskristalle ab. Die Ergebnisse beider Methoden zur Bestimmung des IWC (Gesamt- minus Gasphasenwasser, schwarze Rauten, und Ableitung aus den FTIR-Spektren, rote Kreise, in Abbildung 2.10) stimmen sehr gut überein.

Wenn die Pumpen bei 800 hPa gestoppt werden, steigt die Gastemperatur aufgrund der Wärmenachlieferung von den Kammerwänden wieder an, RH_{eis} fällt unter 100 % und die Eiskristalle beginnen zu verdampfen, was sich in kleiner werdenden Eiskristallen niederschlägt. Die ansteigende Wasserkonzentration in der Gasphase ist sowohl auf die verdampfenden Eiskristalle als auch auf den weiterhin bestehenden (aber sich abschwächenden) Gradienten von $e_{\text{sat,eis,wand}}$ zu e_{gas} zurückzuführen. Dieser Gradient bewirkt einen Nettofluss in die Gasphase. Gleichzeitig sinkt das Gesamtwasser-Signal jedoch leicht, da der Anstieg der Wasserkonzentration aufgrund der Wandnachlieferung, durch die Sedimentation von Eiskristallen überkompensiert wird. Die beiden Signale des Gesamtwassers und der Konzentration des gasförmigen Wassers stimmen nach der Evaporation aller Eiskristalle wieder überein. Da der Absolutdruck in der AIDA-Kammer jedoch 30 bis 45 min konstant bei 800 hPa beträgt, stellt sich ein neues Gleichgewicht mit entsprechend höherem Mischungsverhältnis des Wassers ein.

2.3.2 Bestimmung und Genauigkeit des Eiswassergehaltes

Aus den FTIR-Spektren ist für die in dieser Arbeit diskutierten Experimente keine Signatur für das Vorhandensein von flüssigen Tröpfchen, sprich Mischwolken, ersichtlich (R. Wagner, pers. Mitt.). Der Eiswassergehalt (IWC) kann daher direkt errechnet werden, indem das Mischungsverhältnis des Wasserdampfs in der Gasphase von dem Mischungsverhältnis des Gesamtwassers abgezogen wird (Abbildung 2.10, unteres Bild, schwarze Rauten).

Im Falle der homogenen Gefrierexperimente und der Experimente mit beschichtetem Ruß ist in den Gesamtwassermessungen auch der Flüssigwasseranteil der Lösungströpfchen bzw. der Beschichtungen enthalten, welche aufgrund der ansteigenden relativen Feuchte Wasser aufnehmen und dadurch anwachsen. Dieser Anteil kann entsprechend Kapitel 2.1.4 bestimmt werden und ist in den Tabellen C.2 und C.7 in den Anhängen C.1 und C.2 für die einzelnen Experimente aufgelistet. Bei den homogenen Gefrierexperimenten mit SA- und AS-Aerosol beträgt

dieser Anteil zwischen etwa 1 % bei 220 K und etwa 7 % bei 195 K. Bei den heterogenen Gefrierexperimenten mit SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol beträgt der Anteil bei den Experimenten > 200 K deutlich unter 2 %, erreicht bei Temperaturen < 200 K aber Anteile über 10 %. Allerdings muss bei den Experimenten bei Temperaturen < 200 K beachtet werden, dass der Aerosolwassergehalt dann Werte annimmt, die unterhalb des Detektionslimits der Gesamtwassermessgeräte (etwa 0.2 ppmv) liegen. Der Gesamtfehler für den IWC (siehe weiter unten) ist im Vergleich dazu deutlich höher.

Der Anstieg des Gesamtwassersignals gegenüber dem Ausgangssignal zu Beginn des Pumpens kann gleichzeitig als derjenige Teil des Wassers angesehen werden, der von der Wand nachgeliefert wird. Ob allerdings sämtliches „Wandwasser“ zu den Eiskristallen transportiert wird, zum Teil die reduzierte Gasphase auffüllt oder abgepumpt wird, kann nicht unterschieden werden. Um den Anteil am IWC festzulegen, wird zuerst der Beitrag der Gasphase bestimmt. Dieser lässt sich aus der Differenz zwischen dem gemessenen Mischungsverhältnis der Gasphase zu Beginn des Abpumpens und dem jeweils aktuellen Wert bestimmen. Dies gilt, solange die Gasphasenkonzentration sinkt. Hat diese ihr Minimum erreicht (etwa zum Zeitpunkt des Pumpstopps), ist dies entsprechend der maximale Beitrag der Gasphase zum IWC. Den Anteil des „Wandwassers“ erhält man durch Subtraktion des Gasphasenanteils vom gemessenen IWC (Gesamt- minus Gasphasenwasser). Sobald die Gasphasenkonzentration wieder ansteigt, wird für den Anteil des Gasphasenwassers am IWC weiterhin dessen maximaler Wert verwendet, um den Anteil des „Wandwassers“ zu bestimmen.

Als zweite Methode, den Eiswassergehalt zu bestimmen, steht die FTIR Extinktions-Spektrometrie zur Verfügung (siehe Kapitel 2.1.4). Die Ergebnisse beider Methoden zur Bestimmung des IWC stimmen gut überein (s. Abb. 2.10). Die geringeren IWC-Werte aus der Berechnung mit den FISH-TDL Werten gegenüber den aus den FTIR-Spektren ermittelten Werten dürften auf die größenabhängige Sammeleffizienz der Einlassleitung für das Gesamtwasser (siehe Kapitel 2.2.5) zurückzuführen sein. Zudem kann es aufgrund der geringeren zeitlichen Auflösung der FTIR-Messungen zu Abweichungen bei der Angabe des maximalen IWC kommen.

Die Genauigkeit der Messung des Eiswassergehalts (IWC) hängt folglich von den Genauigkeiten der Wassermessungen und der größenabhängigen Sammeleffizienz der Einlassleitung für das Gesamtwasser ab. Die Genauigkeit der TDL-Messungen kann mit $\pm 5 - 10$ % angegeben werden. Die Genauigkeit für die FISH-Messungen (siehe Kapitel 2.2.4) liegt zwischen $\pm 3.5 - 16$ %. Alleine daraus ergibt sich ein Fehler für IWC von $\pm 6 - 19$ %. Zusätzlich muss der Fehler durch den Sammelverlust der Einlassleitung für das Gesamtwasser berücksichtigt werden (für Teilchen $> 7 \mu\text{m}$ Durchmesser sinkt die Sammeleffizienz deutlich unter 100 %, siehe Kapitel 2.2.5). Dies betrifft vor allem AIDA-Experimente bei Temperaturen > 220 K, bei denen der mittlere Durchmesser der Eiskristalle diese kritische Grenze erreicht. In diesen Fällen können die Eiskristalle aufgrund des höheren Wasserangebotes (siehe Gleichung 2.6) zu größeren Durchmessern anwachsen. Liegen simultane Messungen des FTIR vor, kann aus dem Vergleich ein ungefährender Fehler abgeschätzt werden. Dies wird bei der Diskussion der betreffenden Experimente berücksichtigt bzw. wird im Anhang in den Fehlertabellen C.3 (SA, AS), C.9 (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS) und C.10 (ATD, SD) für die einzelnen Experimente angegeben.

2.3.3 Kühlraten an der AIDA

Wie in den Kapiteln 2.1.2 (zur Technik der Expansionskühlung) und 2.3.1 (Beschreibung eines typischen Experiments) erläutert wurde, kann bei den AIDA-Expansionsexperimenten nicht von einer adiabatischen Kühlung bzw. einer konstanten Kühlrate während der Expansion ausgegangen werden. Während solche Expansionen in der realen Atmosphäre adiabatisch verlaufen würden, solange keine Kondensationsvorgänge stattfinden, weichen die Kühlraten in der AIDA mit zunehmender Dauer des Pumpens immer mehr davon ab, hin zu niedrigeren Werten. In Abb. 2.11 ist dies beispielhaft für zwei verschieden starke Kühlraten dargestellt, die sich aus unterschiedlich eingestellten Pumpleistungen ergeben.

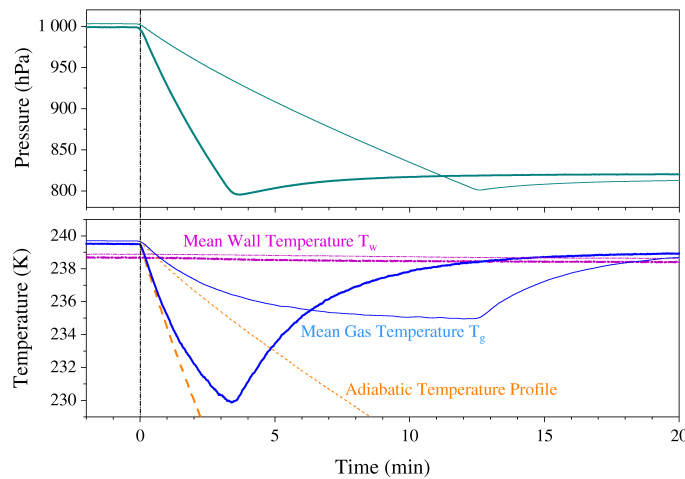


Abbildung 2.11: Verschieden starke Pumpleistungen und damit unterschiedliche Kühlraten an der AIDA und ihre Auswirkung auf die Temperaturverläufe während Expansionsexperimenten; die fetten Linien entsprechen voller Pumpleistung und die dünnen Linien einer mittleren Pumpleistung. Die gelben Linien sind die aus dem Druckverlauf errechneten adiabatischen Temperaturverläufe ohne Berücksichtigung der Wärmenachlieferung von den Wänden; Quelle: Möhler et al. (2003)

Aufgrund des Wärmeflusses von den Kammerwänden wird bei der schwächeren Kühlrate schon bei Pumpende beinahe ein Gleichgewicht zwischen der Expansionskühlung und der Wärmenachlieferung erreicht und die Temperatur sinkt kaum noch. Bei der hohen Kühlrate dagegen liegt das Pumpende deutlich vor Einstellung eines Temperaturgleichgewichts. Daraus wird deutlich, dass die höchsten Kühlraten bei den höchsten Pumpraten bzw. zu Beginn einer Expansion auftreten. Die Wärmenachlieferung macht es auch quasi unmöglich, eine konstante Kühlrate einzustellen.

Durch Variation der Pumpraten können an der AIDA Kühlraten zwischen 0.1 und 4.0 K min^{-1} eingestellt werden. Diese Werte entsprechen Auftriebsgeschwindigkeiten (bei Annahme eines adiabatischen Temperaturgradienten) zwischen 0.11 und 4.4 m s^{-1} . Die Kühlraten und Auftriebsgeschwindigkeiten entsprechen damit (siehe Kapitel 1.2.1) Hebungsprozessen, wie sie durch Schwerewellen und Konvektionsvorgänge hervorgerufen werden bzw. bei Leewellenwolken eine Rolle spielen.

Aus Abbildung 2.11 geht ebenfalls hervor, dass sich die Kühlrate während der Expansion

nicht sprunghaft ändert. Da sich die Eisnukleation in einem relativ kurzen Zeitraum von wenigen Sekunden (< 10 s) ereignet, kann deshalb auch eine für jedes Experiment charakteristische Kühlrate zum Zeitpunkt der Eisnukleation $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ angegeben werden. Der exakte Wert für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ hängt letztlich sowohl von der Pumprate als auch vom Zeitpunkt der Eisnukleation des jeweiligen Experimentes ab.

Neben der Angabe von $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ ist die Angabe einer weiteren Größe, der zeitlichen Änderung der Eisfeuchte (dRH_{eis}/dt) sinnvoll, da die Kühlrate letztlich nur dafür sorgt, dass die kritische Eisübersättigung erreicht wird.

2.3.4 Dynamik der Wasserflüsse in der AIDA

In diesem Kapitel geht es darum, die Rolle der eisbedeckten Kammerwände als Wasserquelle und den Einfluss auf den Eiswassergehalt und die relative Feuchte näher zu beschreiben.

Der Einfluss der eisbedeckten Wände auf den Eiswassergehalt (IWC) lässt sich abschätzen, wenn man ausrechnet, wie hoch der potentielle maximale Eiswassergehalt ($IWC_{\text{max,pot}}$) wäre, wenn während der Expansionsexperimente keine Wassernachlieferung von der Wand stattfände. Dabei wird angenommen, dass die durch die Temperaturabsenkung verursachte Eisübersättigung abgebaut wird, indem von der Eisphase solange Wasser aufgenommen wird, bis RH_{eis} auf 100 % sinkt und die Eiswolke sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Aus der Differenz zwischen dem gemessenen Wassermischungsverhältnis der Gasphase $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}}$ zu Beginn des Abpumpens und dem Minimum des Sättigungsmischungsverhältnisses bezüglich der Gastemperatur lässt sich dann $IWC_{\text{max,pot}}$ bestimmen. Die Differenz zum tatsächlich gemessenen maximalen Eiswassergehalt aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ($IWC_{\text{max,tot-gas}}$) wäre der Beitrag der eisbedeckten AIDA-Wand unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen. Bei dem Experiment bei 224 K (Abb. 2.10) beträgt $IWC_{\text{max,pot}}$ 21.2 ppmv. Dagegen beträgt $IWC_{\text{max,tot-gas}}$ 30.3 ppmv. Das bedeutet, dass 9.1 ppmv bzw. 30.0 % von der eisbedeckten Wand kommen. Da bei den AIDA-Experimenten nicht bekannt ist, ob das thermodynamische Gleichgewicht ohne „Wandwasser“ schon erreicht wäre, ist dieser abgeschätzte Wandanteil die minimale Abschätzung.

Im tatsächlichen AIDA-Experiment teilen sich das „Wandwassers“ und das Gasphasenwassers des maximalen Eiswassergehalts $IWC_{\text{max,tot-gas}}$ jedoch nicht entsprechend dieser Berechnung auf. Die eisbedeckte Wand liefert ständig Wasser in die Gasphase nach, welches weiter zu den Eisoberflächen transportiert wird. Außerdem wird ein Teil des Wassers während der Expansion abgepumpt. Hinzu kommt, dass aufgrund der anhaltenden Wandnachlieferung die eisübersättigten Bedingungen länger andauern können. Insgesamt wird von der Wand dadurch mehr Wasser zu den Eisoberflächen transportiert als die theoretische Berechnung ergibt. Zum maximalen IWC trägt die eisbedeckte Wand deshalb bei dem Experiment bei 224 K 10.7 ppmv (35.3 %) statt nur 9.1 ppmv bei. Dieser Unterschied lässt sich auch aus der Differenz zwischen dem minimalen H_2O -Sättigungsmischungsverhältnis bezüglich der Gastemperatur und dem zu diesem Zeitpunkt gemessenen Wert für $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}}$ aus der Abbildung 2.10 ablesen.

Der zeitliche Verlauf des potentiellen (nun die Differenz zwischen dem TDL-Signal bei

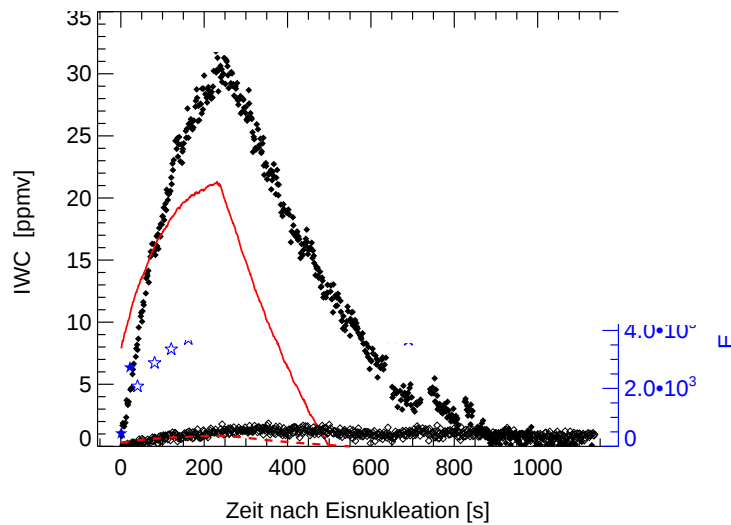


Abbildung 2.12: Zeitlicher Verlauf des potentiellen und des tatsächlichen Eiswassergehalts sowie der Eisoberflächenkonzentration während zweier AIDA-Eisnukleationsexperimente bei Starttemperaturen von 224 bzw. 200 K; das Experiment bei 224 K entspricht demjenigen in Abbildung 2.10, das Experiment bei 200 K wurde mit dem gleichen Aerosoltyp (AS) und der gleichen Pumprate durchgeführt. Die Eisoberflächenkonzentration wurde mit den FTIR-Ergebnissen für die Anzahlkonzentration und mittlere Größe der Eiskristalle errechnet.

Pumpbeginn zum aktuellen H_2O -Sättigungswert der Gastemperatur) und des tatsächlichen IWC während eines Experiments ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass für die Dauer von bis zu etwa 80 s nach der Eisnukleation $\text{IWC}_{\text{tot-gas}}$ kleiner ist als IWC_{pot} . Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Eiskristalle unmittelbar nach der Nukleation noch relativ klein sind, weshalb auch deren Oberflächenkonzentration noch gering ist (s. Abb. 2.12), was die Wasseraufnahme einschränkt und die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts verzögert. Dies bewirkt zusätzlich, dass die Eisfeuchte nach der Eisnukleation noch ansteigen kann. Die Eiskristalle wachsen jedoch rasch, die Oberflächenkonzentration nimmt entsprechend zu und mit ihr $\text{IWC}_{\text{tot-gas}}$, der nun aufgrund der Wandnachlieferung größer wird als IWC_{pot} . Bei höheren Temperaturen ist der Wassergehalt gesättigter Luft höher, die Eiskristalle können mithin größer wachsen, und da die Oberfläche für idealisierte sphärische Teilchen mit dem Radius quadratisch wächst, ist die Oberflächenkonzentration entsprechend höher. Bei dem Experiment bei 200 K beträgt die Oberflächenkonzentration bei Pumpstopp etwa $4200 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$, während sie sich bei dem Experiment bei 224 K mit etwa $14200 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ auf das 3,4-fache beläuft.

Zwischen diesen beiden Experimenten sind auch klare Unterschiede hinsichtlich der Differenz zwischen $\text{IWC}_{\text{max,tot-gas}}$ und $\text{IWC}_{\text{max,pot}}$ einerseits und bezüglich der Anteile „Wandwassers“ bzw. Gasphasenwassers an $\text{IWC}_{\text{max,tot-gas}}$ andererseits festzustellen. Bei dem Experiment bei 200 K beträgt $\text{IWC}_{\text{max,pot}}$ 0.89 ppmv, $\text{IWC}_{\text{max,tot-gas}}$ dagegen 1.43 ppmv. Dies bedeutet, dass der Einfluss der eisbedeckten Wand mindestens 0.54 ppmv bzw. 37.8 % beträgt (gegenüber mindestens 30 % bei 224 K, s. o.). Der tatsächliche Anteil der Wassernachlieferung

von der eisbedeckten Wand an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ beträgt jedoch 0.91 ppmv bzw. 63.3 % (gegenüber 35.3 % bei 224 K). Der Grund für den erhöhten Anteil bei tieferen Temperaturen dürfte in der niedrigeren Oberflächenkonzentration der Eiskristalle zu sehen sein. Hinzu kommt, dass die Prozesse der Wasseraufnahme bei tieferen Temperaturen langsamer verlaufen (Jensen and Toon, 1994; Pruppacher and Klett, 1997). Dadurch gewinnt die Wassernachlieferung von den eisbedeckten Wänden an Einfluss.

Um den Einfluss der eisbedeckten Wände auf RH_{eis} abzuschätzen, führt die Überlegung mit dem potentiellen IWC nicht weiter, weil dabei immer die sofortige Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts angenommen wird. Wie in den vorigen Abschnitten beschrieben, kann dies jedoch nicht angenommen werden. Die Messgeräte für die Wassermessungen können während den AIDA-Experimenten zudem nicht exakt zwischen „Wandwasser“ bzw. originärem Gasphasenwasser unterscheiden. Um die in der AIDA auftretenden Wasserflüsse im einzelnen korrekt auseinanderhalten zu können, reichen diese Messungen alleine nicht aus. Eine, auch zeitlich, exakte Berechnung des Wandeinflusses ist letztlich nur mit Hilfe von Prozessmodellen möglich. Dies ist durch Mitarbeiter des Forschungszentrums Karlsruhe an der AIDA geplant.

2.3.5 Zur Genauigkeit der berechneten Größen RH , RH_{eis} und $RH_{\text{eis_nuk}}$

Die Unsicherheiten bezüglich der relativen (Eis-) Feuchte ergeben sich hauptsächlich aus den Einzelfehlern der Wassermessung und der Temperaturmessung. Der Fehler für die Messung der Wasserkonzentration der Gasphase kann mit $\pm 5 - 10 \%$ angegeben werden (siehe Kapitel 2.1.1). Wie im selben Kapitel beschrieben, beträgt die Temperaturunsicherheit während konstanter Bedingungen in der AIDA $\pm 0.1 \text{ K}$ und während den Expansionen $\pm 0.3 \text{ K}$. Entsprechend der Formel für den Sättigungsdampfdruck über Eis (siehe Kapitel 2.2.3, Gleichung 2.6) und der Umrechnung mit dem gemessenen Wasserdampfdruck in die relative Eisfeuchte, lässt sich daraus der gesamte Fehler für RH_{eis} , $RH_{\text{eis,nuk}}$ bzw. analog mit dem Sättigungsdampfdruck über Wasser für RH , individuell für jedes Experiment berechnen. Dieser Fehler liegt zwischen ± 7 und $\pm 16 \%$. Bei den Werten für $RH_{\text{eis,nuk}}$ kommt zusätzlich die Unsicherheit bezüglich des Eiseinsatzpunktes hinzu. Diese kann zwischen ± 2 und $\pm 30 \text{ s}$ liegen und ist von Experiment zu Experiment verschieden (siehe Kapitel 2.1.1 bzw. Kapitel 2.1.4 für die Methoden der Eispartikeldetektion). Vor allem bei Temperaturen unterhalb von 200 K besteht eine erhöhte Unsicherheit des Eiseinsatzzeitpunktes, da die Eiskristalle mehr Zeit benötigen, um zu detektierbaren Größen anzuwachsen.

Kapitel 3

Ergebnisse der AIDA-Eisnukleationsexperimente

Zunächst wird in Kapitel 3.1 eine Übersicht über die beiden durchgeführten Messkampagnen und deren Rahmendaten gegeben, von denen Ergebnisse in dieser Arbeit dargestellt werden.

In Kapitel 3.2 wird die relative Eisfeuchte $RH_{\text{eis,nuk}}$ zum Zeitpunkt t_{nuk} der Detektion der ersten Eiskristalle für die einzelnen Experimente und die jeweiligen Aerosoltypen gezeigt. Zu diesem Zeitpunkt werden weitere charakteristische Parameter der einzelnen Experimente gemessen: der Druck p_{nuk} mit entsprechender Pumprate $(dp/dt)_{\text{nuk}}$, die Gastemperatur in der AIDA $T_{\text{gas,nuk}}$ mit entsprechender Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$, die entsprechende Änderung der Eisfeuchte $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ sowie die Aerosolausgangskonzentration $N_{\text{aero,nuk}}$.

In Kapitel 3.3 werden die Ergebnisse für die gemessenen Anzahlkonzentrationen N_{eis} und mittleren Durchmesser d_{eis} der bei den einzelnen Experimenten gebildeten Eiskristalle vorgestellt. Als charakteristische Vergleichsgrößen werden die maximalen Anzahlkonzentrationen $N_{\text{eis,max}}$, deren Anteile an der Aerosolgesamtkonzentration $N_{\text{eis,max,rel}}$ sowie die maximalen mittleren Durchmesser $d_{\text{eis,max}}$ untersucht.

Anschließend folgen in Kapitel 3.4 die Ergebnisse für den gemessenen Eiswassergehalt (IWC). Die Hauptvergleichsgröße ist der maximale Eiswassergehalt IWC_{max} der einzelnen Experimente. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich der direkt aus den Gesamtwasser- und Gasphasenwassermessungen ermittelten IWC-Werte ($IWC_{\text{tot-gas}}$) mit den aus den FTIR-Spektren abgeleiteten Werten (IWC_{ftir}). Um die Dynamik der auftretenden Wasserflüsse zu beschreiben, werden für die einzelnen Experimente die jeweiligen Anteile von der eisbedeckten Wand nachgelieferten Wassers bzw. aus der originären Gasphase stammenden Wassers an IWC_{max} dargestellt sowie der Vergleich zwischen dem maximalen potentiellen ($IWC_{\text{max,pot}}$) und dem maximalen direkt gemessenen Eiswassergehalt ($IWC_{\text{max,tot-gas}}$).

3.1 Übersicht der durchgeführten Kampagnen

Eine Übersicht über die Rahmendaten der beiden durchgeführten Messkampagnen, von denen Ergebnisse in dieser Arbeit dargestellt werden, wird in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Übersicht über den Zeitraum, Temperaturbereich, die untersuchten Aerosoltypen und die eingesetzten Messgeräte für die beiden Eiskondensationsmesskampagnen IN02 und IN03; angegeben sind nur die wichtigsten Messgeräte ('Depol' kennzeichnet die Geräte für die Depolarisationsmessungen), Erklärungen in den jeweiligen speziellen Kapiteln; angegeben sind die Temperaturen zu Beginn der Experimente

Kampagne	Zeitraum	Aerosoltypen	Temperatur	wichtige Messgeräte
IN02	03.06.2002 bis 02.08.2002	SA, AS SOOT+SA SOOT+AS SOOT, ATD	268 -188 K	„Learjet“ -FISH, PAS, MBW 373 TDL FTIR, PCS2000 CNC3010, LTP-DMA Depol
IN03	14.07.2003 bis 25.07.2003	SOOT ATD, SD	226 - 195 K	„Geophysica“ -FISH, PAS, MBW 373 TDL FTIR, WELAS, PCS2000 CNC3010, LTP-DMA Depol

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf zwei Messkampagnen im Sommer 2002 bzw. 2003. Im Sommer 2002 wurden die Experimente mit Schwefelsäure- (SA) bzw. Ammoniumsulfat- (AS) Lösungströpfchen, mit reinen Rußpartikeln (SOOT) bei 235 und 188 K, mit beschichtetem Ruß (SOOT+SA, SOOT+AS) sowie mit Mineralstaub (ATD) bei 238 und 224 K durchgeführt. Im Sommer 2003 folgten Experimente mit dem gleichen Mineralstaub (ATD) und mit reinen Rußpartikeln bei Temperaturen von 225, 210 und 196 K. Zudem wurden erste Experimente mit bei Kairo gesammeltem Saharastaub (SD) bei Temperaturen von 210 und 197 K durchgeführt.

In der Instrumentierung gab es folgende wichtige Unterschiede: Für die Messungen des Gesamtwassers wurde 2002 der „Learjet“ -FISH und 2003 der „Geophysica“ -FISH eingesetzt. Wie schon in Kapitel 2.2.5 dargelegt, ergibt sich daraus keinerlei grundsätzliche Einschränkung der Vergleichbarkeit zwischen den beiden Kampagnen. Bei dem photoakustischen Wassersensor (PAS) wurde für die Kampagne 2003 gegenüber 2002 der Diodenlaser leicht moduliert und die Temperaturkontrolle der Messzelle verbessert. Dadurch wurde eine höhere Präzision bei sehr niedrigen Mischungsverhältnissen (< 5 ppmv) erreicht. Allerdings werden in dieser Arbeit PAS-Daten nur in sehr wenigen Fällen zur Auswertung herangezogen, bei denen der FISH 2002 ausgefallen war. Alle Geräte für die Messung des Gesamtwassers waren 2002 und 2003 in gleicher Weise mit der AIDA-Kammer verbunden. Das TDL-Gerät wurde erst während der Kampagne im Sommer 2002 an der AIDA-Kammer installiert und getestet. Des weiteren wurde

2003 der optische Partikelzähler WELAS (Palas) neu installiert. Insgesamt ergeben sich durch die Änderungen der Instrumentierung der AIDA keinerlei Einschränkungen der Vergleichbarkeit der Datensätze für die beiden Kampagnen.

Im Anhang finden sich in den Tabellen C.1 (für SA- und AS-Aerosol), C.4 (für SOOT), C.5 (für SOOT+SA und SOOT+AS) und C.6 (für ATD und SD) genaue Angaben zu Temperatur und Druck zu Beginn der jeweiligen Experimente, zur eingestellten Pumpleistung und zu den Zeitpunkten für Pumpbeginn, Pumpstopp sowie (mit Angabe der zeitlichen Unsicherheit) der Eisnukleation, der maximalen Werte für die Anzahlkonzentration und Größe der Eiskristalle und der maximalen Werte für den Eiswassergehalt (sowohl direkt aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen als auch abgeleitet aus den FTIR-Spektren). Zusätzlich sind eventuelle Besonderheiten der einzelnen Experimente erwähnt. Ebenso finden sich im Anhang in den Tabellen C.3 (SA, AS), C.9 (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS) und C.10 (ATD, SD) die Übersichten zu den Fehlern und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die einzelnen Experimente. Bei den Ergebniskapiteln finden sich die Tabellen mit den entsprechenden Ergebnissen für die relative Eisfeuchte bei Eisnukleation, maximale Eiskristallkonzentration und -größe und den maximalen Eiswassergehalt mit den Angaben zur jeweiligen Unsicherheit. Außerdem sind in diesen Tabellen alle relevanten Einflussgrößen für die einzelnen Eisnukleationsexperimente aufgelistet.

3.2 Relative Eisfeuchte bei der Eisnukleation ($RH_{\text{eis_nuk}}$)

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen AIDA-Experimente für die relative Eisfeuchte $RH_{\text{eis,nuk}}$ zum Zeitpunkt t_{nuk} der Detektion der ersten Eiskristalle vorgestellt und diskutiert. Dabei wird auf die Abhängigkeiten von der Temperatur und von dem untersuchten Aerosoltyp eingegangen. Der Pump- bzw. Kühlrate kommt keine besondere Bedeutung zu, da diese nur einen Einfluss auf die Zeitdauer hat, die benötigt wird, um die nötige kritische Eisfeuchte für die Eisnukleation zu erreichen.

Bei den homogenen Gefrierexperimenten ist gemäß den Kapiteln 1.2.1 und 1.4.1 (siehe auch die dortige Abbildung 1.5) zu erwarten, dass $RH_{\text{eis,nuk}}$ bei Werten von $\geq 140\%$ mit abnehmender Temperatur deutlich ansteigt. Wenn bei dem homogenen Gefrierprozess $RH_{\text{eis,nuk}}$ nur von der Wasseraktivität abhängt (Koop et al., 2000), sollte zudem kein oder nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden Aerosoltypen AS und SA zu beobachten sein.

Bei den heterogenen Gefrierexperimenten sind gemäß den Kapiteln 1.2.1 und 1.4.2 deutlich niedrigere Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ gegenüber den homogenen Gefrierexperimenten bei vergleichbaren Temperaturen zu erwarten. Den Ergebnissen von DeMott et al. (1999) und Möhler et al. (2004b) aus Eisnukleationsexperimenten mit reinen und beschichteten Ruß-Aerosolen zufolge sind Unterschiede zwischen diesen Aerosoltypen zu erwarten. Für das Eisnukleationsverhalten von Mineralstaub gibt es deutliche Hinweise auf eine hohe Effizienz der Eisbildung (DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2004) bei Werten von $RH_{\text{eis,nuk}}$ nur gering über der Eissättigung (Mangold et al., 2004).

3.2.1 Experimente zum homogenen Gefrierprozess

Die charakteristischen Parameter, die den Prozess der Eiswolkenbildung für die Experimente mit den Schwefelsäure- (SA) und den Ammoniumsulfat- (AS) Lösungströpfchen zum Zeitpunkt t_{nuk} der Detektion der ersten Eiskristalle beschreiben, sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Dies umfasst neben der relativen Eisfeuchte $RH_{\text{eis,nuk}}$, der Gastemperatur in der AIDA $T_{\text{gas,nuk}}$ und dem entsprechenden Druck p_{nuk} auch die entsprechende Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$, Änderung der Eisfeuchte $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ und Pumprate $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ zum Zeitpunkt der Eisnukleation. Die Experimente wurden bei vier verschiedenen Temperaturniveaus durchgeführt: 236, 224, 212 und 200 K. Für die Berechnung von $RH_{\text{eis,nuk}}$ gemäß der Formeln aus Kapitel 2.2.3 werden die mit dem TDL gemessenen Wasserdampfkonzentrationen verwendet. In den Fällen, in denen keine TDL-Messungen vorliegen, wird $RH_{\text{eis,nuk}}$ mittels den, um den Aerosolwasseranteil korrigierten (siehe Kapitel 2.1.4 bzw. Tabelle C.2 in Anhang C.1), Gesamtwassermessungen berechnet.

Jedes Experiment (entsprechendes gilt für alle Experimente in den folgenden Ergebniskapiteln) ist mit einer ID-Nummer der Art IN02_24_A1 versehen. Dabei kennzeichnet 'IN02' die 'Ice Nucleation' Messkampagne 2002 und '24' die laufende Experimentnummer dieser Messkampagne. 'A1' sagt aus, um die wievielte Eisaktivierung des Tages mit dem gleichen Aerosol es sich handelt (d. h. bei einem Experiment '... A2' hat das Aerosol schon einen Zyklus eines

Eisnukleationsexperimente durchlaufen, es erfolgte keine neue Aerosoleinleitung in die AIDA-Kammer; siehe Kapitel 2.1.2 zur Durchführung der Eisnukleationsexperimente).

Tabelle 3.2: Relative Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäure- bzw. mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen; aufgeführt sind außerdem: Gastemperatur $T_{\text{gas,nuk}}$, Druck p_{nuk} , Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$, Änderung der Eisfeuchte $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ und Pumprate $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ zum Zeitpunkt t_{nuk} der Eisnukleation; Bestimmung von $RH_{\text{eis,nuk}}$ aus den TDL-Messungen ($\Downarrow$); aus FISH-Messungen ($\Updownarrow$)

Exp.-ID	$T_{\text{gas,nuk}}$ [K]	p_{nuk} [hPa]	$RH_{\text{eis,nuk}}$ [%]	$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ [K min ⁻¹]	$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ [% min ⁻¹]	$(dp/dt)_{\text{nuk}}$ [hPa min ⁻¹]
Ergebnisse für die Experimente mit Schwefelsäure-Lösungströpfchen (SA)						
IN02_20_A1	232.2	929.5	$\Updownarrow 138.8 \pm 11.3$	-2.7	51	-50.4
IN02_24_A1	219.6	921.5	$\Downarrow 143.5 \pm 10.4$	-2.4	24	-45.9
IN02_29_A1	206.6	902.0	$\Downarrow 151.1 \pm 10.6$	-1.6	20	-40.9
IN02_34_A1	195.5	917.6	$\Downarrow 165.8 \pm 17.2$	-2.1	19	-43.2
Ergebnisse für die Experimente mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (AS)						
IN02_21_A1	232.2	939.9	$\Updownarrow 135.6 \pm 9.6$	-2.5	31	-51.3
IN02_22_A2	232.2	938.1	$\Updownarrow 134.3 \pm 10.2$	-2.4	29	-46.4
IN02_25_A1	221.4	964.1	$\Downarrow 119.9 \pm 9.6$	-3.0	32	-52.0
IN02_26_A2	220.9	954.8	$\Downarrow 125.9 \pm 9.0$	-2.6	24	-44.9
IN02_27_A3	220.7	950.1	$\Downarrow 127.5 \pm 8.6$	-2.3	21	-40.7
IN02_30_A1	209.0	950.5	$\Downarrow 122.0 \pm 8.5$	-2.5	18	-47.8
IN02_31_A2	208.6	945.8	$\Updownarrow 130.3 \pm 9.1$	-1.6	22	-35.8
IN02_32_A3	209.2	952.6	$\Downarrow 115.0 \pm 8.0$	-0.8	8	-20.1
IN02_35_A1	197.2	956.4	$\Downarrow 126.5 \pm 15.2$	-2.4	21	-48.9
IN02_36_A2	197.3	953.9	$\Downarrow 130.7 \pm 12.7$	-1.8	17	-37.9
IN02_37_A3	197.9	963.5	$\Downarrow 124.4 \pm 9.9$	-1.0	15	-22.9

Die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Ergebnisse für $RH_{\text{eis,nuk}}$ werden in Abbildung 3.1 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Dabei sind Experimente des ersten, zweiten bzw. dritten Eisaktivierungszyklus mit eigenen Symbolen gekennzeichnet. Der Verlauf der Eiseinsatzfeuchte für das homogene Gefrieren unterkühlter Lösungströpfchen mit Radien von 0.05 - 5 μm entsprechend der Parametrisierung von Koop et al. (2000) ist ebenso eingezeichnet, wie auch die relative Eisfeuchte, bei der Wassersättigung (Tabazadeh et al., 1997b) erreicht würde.

Bei den Experimenten mit SA-Aerosol (rote Symbole) nimmt $RH_{\text{eis,nuk}}$ mit abnehmender Temperatur von 138.8 % (232.2 K) auf 165.8 % (195.5 K) deutlich zu. Berücksichtigt man die Standardabweichungen, stimmen die Ergebnisse gut mit der Parametrisierung nach Koop et al. (2000) überein. Ebenso ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer vorherigen Eisnukleationskampagne an der AIDA mit dem gleichen Aerosoltyp sehr gut (Möhler et al. (2003), siehe Abbildung 1.5 auf Seite 8).

Bei den Experimenten mit AS-Aerosol (blaue Symbole) liegen die Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ mit etwa 120 - 136 % deutlich unter denen mit SA-Aerosol und damit auch deutlich unterhalb der eingezeichneten homogenen Gefrierschwelle. Stimmen die Werte bei 232 K noch gut überein, liegt $RH_{\text{eis,nuk}}$ bei den tieferen Temperaturen deutlich unterhalb der Gefriertemperaturen der SA-Aerosole. Dabei stimmen die AS-Experimente der einzelnen Eisaktivierungen bei der glei-

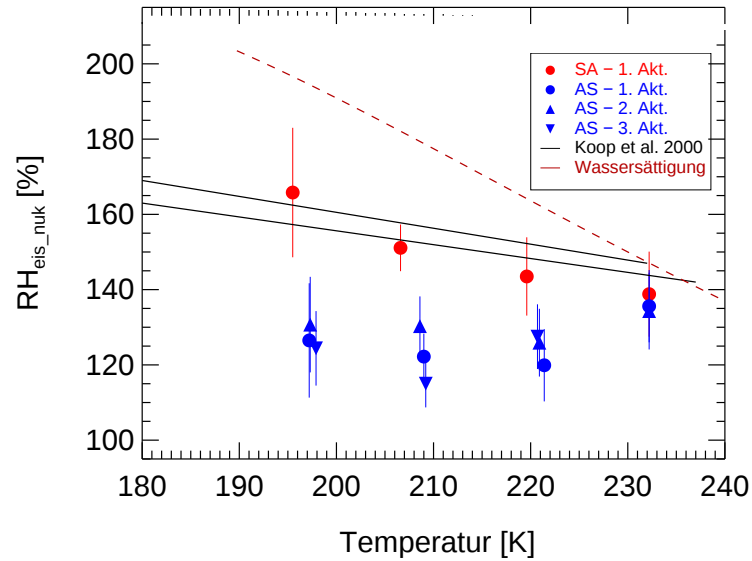


Abbildung 3.1: Relative Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit **Schwefelsäure-** (rote Symbole, SA) bzw. mit **Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen** (blaue Symbole, AS); Werte für die jeweils erste (Kreise), zweite (Dreiecke nach oben), dritte (Dreiecke nach unten) Eisaktivierung sind gekennzeichnet. Zum Vergleich ist der Bereich für das homogene Gefrieren nach Koop et al. (2000) für unterkühlte Lösungströpfchen mit Radien von $0.05 - 5 \mu\text{m}$ (obere bzw. untere Linie) und die Schwelle für wassergesättigte Bedingungen eingezeichnet.

chen Temperatur innerhalb ihrer Unsicherheiten gut überein. Eine deutliche Abhängigkeit von $RH_{\text{eis,nuk}}$ von der Temperatur ist nicht zu erkennen. Allenfalls ist mit abnehmender Temperatur eine Tendenz von zuerst sinkenden Werten und zu tieferen Temperaturen wieder ansteigenden Werten zu erkennen. Aufgrund der Unsicherheiten sind die Unterschiede sowohl hinsichtlich der verschiedenen Temperaturen als auch zwischen der ersten, zweiten bzw. dritten Aktivierung jedoch nicht signifikant.

Bei den AS-Experimenten wurden die einzelnen Aktivierungen mit sukzessive schwächeren Pumpleistungen durchgeführt, was sich in niedrigeren Raten für $(dp/dt)_{\text{nuk}}$, $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ und $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ bemerkbar macht. Wie zu erwarten, geht aus den Ergebnissen kein Einfluss der unterschiedlichen Raten auf $RH_{\text{eis,nuk}}$ hervor.

Dass die Eisnukleation bei den Experimenten mit AS-Aerosol jeweils bei leicht höheren Temperaturen einsetzt als bei den SA-Experimenten, ist auf die niedrigeren Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ für AS-Aerosol zurückzuführen. Diese kritischen Eisfeuchten werden früher erreicht, wobei die Gastemperatur noch nicht so stark gesunken ist wie im Vergleich zu den entsprechenden SA-Experimenten.

Die in Abbildung 3.1 eingezeichneten Unsicherheiten für $RH_{\text{eis,nuk}}$ ergeben sich entsprechend Kapitel 2.2.3 aus den Unsicherheiten der Temperatur- und Wassermessung sowie der genauen Detektion des Zeitpunkts des Eiseinsatzes. Der größte Beitrag hierbei kommt vom Fehler der Temperaturmessung. Dieser hat bei den tiefsten Temperaturen einen größeren Einfluss, weshalb die betreffenden Werte der Standardabweichungen höher sind.

Diskussion der Ergebnisse zum homogenen Gefrierprozess

Bei den Experimenten mit SA-Aerosol fällt der etwas steilere Anstieg von $RH_{\text{eis,nuk}}$ mit abnehmender Temperatur im Vergleich zu der Parametrisierung von Koop et al. (2000) auf. In dieser Hinsicht sollte die Unsicherheit für die zeitliche Detektion der Eisnukleation berücksichtigt werden. Gerade bei tieferen Temperaturen benötigen die frisch gebildeten Eiskristalle aufgrund der geringen absoluten Menge verfügbaren Wasserdampfs in der Gasphase eine längere Zeit, um zur detektierbaren Größe anzuwachsen. Andererseits kann es aufgrund der hohen Kühlraten zu Ungleichgewichten dahingehend kommen, dass die Lösungströpfchen sich noch nicht im Gleichgewicht mit der aktuellen Gastemperatur und der aktuellen relativen Eisfeuchte befinden (Haag et al., 2003a). Des weiteren könnte es sein, dass aufgrund der Temperaturinhomogenitäten in der Kammer während einer Expansion die Temperatur in einigen kleinskaligen Luftpaketen deutlich geringer ist als die gemittelte Temperatur, gering genug, um die Eisnukleation auszulösen. Der Effekt wäre ein zu niedriger Wert für $RH_{\text{eis,nuk}}$. Allerdings ist die sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorherigen Eisnukleationskampagne mit SA-Aerosol (Möhler et al., 2003) zu beachten, die ebenfalls diese leicht steilere Steigung zeigen. Dies könnte bedeuten, dass in der realen Atmosphäre der Verlauf von $RH_{\text{eis,nuk}}$ mit abnehmender Temperatur steiler ist, als die Parametrisierung nach Koop et al. (2000) ergibt. Während diese Parametrisierung auf Labormessungen beruhen, bei der die flüssigen Tröpfchen in einer Ölemulsion verteilt waren (Bertram et al., 2000) bzw. auf einer hydrophoben Oberfläche aufgebracht waren (Koop et al., 1998; Bertram et al., 2000), werden die AIDA-Experimente in einem großen Volumen durchgeführt. Dadurch lassen sich die dynamischen Vorgänge in der Atmosphäre (Hebungsprozesse, Expansion und Abkühlung von Luftpaketen) besser nachvollziehen.

Hinsichtlich dem Verhalten von AS-Aerosol fallen vor allem die deutlich geringeren Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ für AS-Aerosol gegenüber SA-Aerosol und deren Abweichung von der Parametrisierung nach Koop et al. (2000) ins Auge. Diese sagt aus, dass die Eisnukleationsraten von Lösungströpfchen bei gleicher Temperatur und Wasseraktivität der Lösung, unabhängig von der Natur dieser Lösung sein sollten. Das bedeutet, dass die AS- und SA-Aerosole dieselben Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ zeigen sollten, solange sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und dieselbe Größe (was für die hier gezeigten Experimente der Fall ist) haben. Entsprechend der klassischen Nukleationstheorie (Pruppacher and Klett, 1997) sollten kleinere Partikel bei tieferen Temperaturen, d. h. höheren Übersättigungen, gefrieren.

Die Eisnukleation in vollständig gelösten Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen wurde in Laborexperimenten verschiedener Autoren untersucht. Alle Autoren verwendeten AS-Lösungströpfchen vergleichbarer Konzentration. Insgesamt ergibt sich daraus kein übereinstimmendes, schlüssiges Bild für das Verhalten von AS-Lösungströpfchen. Während die Ergebnisse von Bertram et al. (2000) gut mit der Parametrisierung nach Koop et al. (2000) übereinstimmen, beobachteten Cziczo and Abbatt (1999) Gefriertemperaturen deutlich unterhalb der erwarteten homogenen Gefrierschwelle, ähnlich den hier vorgestellten Werten. Die Ergebnisse von Chen et al. (2000), Prenni et al. (2001) und Hung et al. (2002) für die Gefriertemperaturen liegen wiederum zwischen den Ergebnissen von Cziczo and Abbatt (1999) und Bertram et al.

(2000). Anzumerken ist, dass alle Autoren AS-Lösungströpfchen $< 1 \mu\text{m}$ verwendeten, bis auf Bertram et al. (2000), die AS-Lösungströpfchen deutlich über $1 \mu\text{m}$ einsetzten. Zudem müssen bei dem Vergleich der verschiedenen Ergebnisse die unterschiedlichen Experimententechniken berücksichtigt werden – die „Differential Scanning Calorimetry“ und optische Mikroskopie (Bertram et al., 2000); verschiedene „Aerosol flow tubes“ in denen der Eiseinsatz durch FTIR-Extinktions-Spektrometrie detektiert wird (Cziczo and Abbatt, 1999; Prenni et al., 2001; Hung et al., 2002); eine „Continuous flow thermal diffusion chamber“ (Chen et al., 2000).

Von vielen Autoren (z. B. Hung et al. (2002)) wird jedoch betont, dass der genaue Phasen-zustand der AS-Aerosole (d. h. vollständig gelöste bzw. Lösungströpfchen mit einem Anteil (mikro-) kristallinen Ammoniumsulfats) ein entscheidender Parameter für das Gefrierverhalten dieser Aerosole ist.

Für die in dieser Arbeit diskutierten AIDA-Experimente mit AS-Lösungströpfchen ergeben die Analysen der FTIR-Spektren, dass die AS-Aerosole mit hoher Wahrscheinlichkeit im deliqueszenten Zustand vorlagen. Allerdings kann aus den FTIR-Spektren die Existenz eines geringen Anteils (mikro-) kristallinen Ammoniumsulfats nicht definitiv ausgeschlossen werden. Daher könnten die niedrigen gemessenen Werte für $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ auch auf heterogene Effekte zurückzuführen sein. An dieser Stelle sei auf die ausführliche Darstellung der Erzeugung der AS-Lösungströpfchen und deren FTIR-Analyse in dem Kapitel B.2 verwiesen.

Die Bildung der AS-Aerosole durch die in situ Neutralisierung der unterkühlten SA-Lösungströpfchen erfolgte bei relativen Feuchten (RH) deutlich über den entsprechenden Effloreszenzfeuchten (ERH, Colberg et al. (2003), siehe auch Kapitel B.2). Zumindest bei den Experimenten der ersten Aktivierung (IN02... A1) sollten die AS-Aerosole daher vollständig gelöst vorgelegen haben. Bei den nachfolgenden Experimenten (IN02... A2 bzw. IN02... A3) ist dies nicht klar, da die AIDA-Kammer jeweils zuvor mindestens einmal wiederbefüllt wurde, wobei durch die Temperaturerhöhung kurzzeitig für maximal 5 - 10 min niedrige relative Feuchten erreicht wurden. Vor dem Experiment IN02_22_A2 betrug der minimale Wert für RH 38 % (entsprechend für IN02_26_A2: 41 %; IN02_27_A3: 34 %; IN02_31_A2: 32 %; IN02_32_A3: 29 %; IN02_36_A2: 39 %; IN02_37_A3: 34 %). Die ERH-Werte liegen etwa zwischen 35 % (235 K) und 40 % (200 K). Zumindest für einige Experimente wurde daher der ERH-Wert kurzzeitig unterschritten und heterogene Effekte können bei den nachfolgenden Eisaktivierungen nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurde ein Kontrollexperiment mit trockenem, kristallinem Ammoniumsulfat als Eiskeim (in Abb. B.1 auf Seite 118 ist das entsprechende FTIR-Spektrum dargestellt) bei 224 K in der AIDA-Kammer durchgeführt. Erste Auswertungen zeigen, dass sich die ersten Eiskristalle schon bei RH_{eis} knapp über 100 % bildeten. Dies bedeutet, dass bei den zuvor diskutierten Experimenten $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ noch niedriger gelegen haben müsste, wenn einige kristalline AS-Partikel in externer Mischung vorgelegen hätten.

Aufgrund der aufgezeigten Unterschiede für das Gefrierverhalten von AS-Lösungströpfchen (sowohl gegenüber SA-Lösungströpfchen als auch aus Ergebnissen von Laborexperimenten verschiedener Autoren) und der Bedeutung des Phasenzustandes der AS-Aerosole, ist es sinnvoll, weitere AIDA-Eiskondensationsexperimente mit AS-Aerosol durchzuführen, wobei eine exakte Charakterisierung der AS-Aerosole sichergestellt sein muss.

3.2.2 Experimente zum heterogenen Gefrierprozess

Die charakteristischen Parameter zur Beschreibung der Eisnukleation der Experimente mit heterogenen Eiskeimen sind in den Tabellen 3.3 (SOOT, SOOT+AS und SOOT+SA, Seite 58) und 3.4 (ATD und SD, Seite 59) in gleicher Weise wie für die homogenen Gefrierexperimente in Tabelle 3.2 aufgelistet. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 235 bis 185 K.

Reine und beschichtete Rußpartikel (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS)

Bei den Experimenten mit beschichteten Ruß-Aerosolen kann entsprechend den Angaben von Möhler et al. (2004b) der Aerosolwasseranteil größtenteils vernachlässigt werden. Bei den Experimenten mit reinem Ruß muss kein Aerosolwasseranteil berücksichtigt werden, da trockene Partikel eingeleitet wurden und die Eisaktivierungen unterhalb der Wassersättigung verliefen.

Die Ergebnisse für $RH_{\text{eis,nuk}}$ für die Experimente mit SOOT-, SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol werden gemeinsam in Abbildung 3.2 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (siehe auch Möhler et al. (2004b); für alle hier gezeigten AIDA-Experimente liegen die Eiskristallkonzentrationen bzw. der Eiswassergehalt vor).

Für reine Rußpartikel ist sehr gut zu sehen, dass $RH_{\text{eis,nuk}}$ immer deutlich unterhalb der Werte für homogenes Gefrieren nach Koop et al. (2000) liegt. Eine Abhängigkeit von der Temperatur ist insofern zu erkennen, dass die niedrigsten Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ mit 111 - 120 % bei Temperaturen zwischen 210 und 220 K zu beobachten sind, während die Eisfeuchten bei Eisnukleation sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Temperaturen hin wieder auf Werte von 130 - 134 % ansteigen. Die Ergebnisse der einzelnen Eisaktivierungen bei der gleichen Temperatur stimmen innerhalb der eingezeichneten Unsicherheiten gut überein und ein systematischer Unterschied zwischen aufeinanderfolgenden Eisaktivierungen ist nicht zu beobachten.

Für AS- bzw. SA-beschichtete Rußpartikel ist eine Temperaturabhängigkeit von $RH_{\text{eis,nuk}}$ zu sehen. Die Werte steigen von etwa 126 % bei 230 K auf Werte um 150 % bei 185 K. Bei Temperaturen unter 210 K liegt $RH_{\text{eis,nuk}}$ deutlich über den Werten für die vergleichbaren Experimente mit reinen Rußpartikeln. Jedoch liegen die Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ auch deutlich unterhalb der Werte für das homogene Gefrieren von Lösungströpfchen nach Koop et al. (2000). Zwischen den beiden Beschichtungstypen ist kein signifikanter Unterschied erkennbar, ebenso wenig wie ein systematischer Unterschied zwischen aufeinanderfolgenden Eisaktivierungen zu sehen ist.

Diskussion der Ergebnisse für reine und beschichtete Rußpartikel

Vergleichbare Laborexperimente für das heterogene Gefrieren von reinen und SA-beschichteten Rußpartikeln im Temperaturbereich von 235 - 210 K liegen von DeMott et al. (1999) vor. Sie verwendeten Rußpartikel der Firma Degussa mit einem etwas größeren mittleren Durchmesser von $0.24 \mu\text{m}$ gegenüber den an der AIDA verwendeten GfG-Rußpartikeln ($0.15 \mu\text{m}$). Zum Vergleich sind die Punkte in Abbildung 3.2 miteingezeichnet. Im Vergleich zu den GfG-Rußpartikeln in der gleichen Abbildung fungierten die reinen Degussa-Rußpartikel erst bei deutlich höheren Eisfeuchten leicht unterhalb der Wassersättigung als Eiskeime für Deposi-

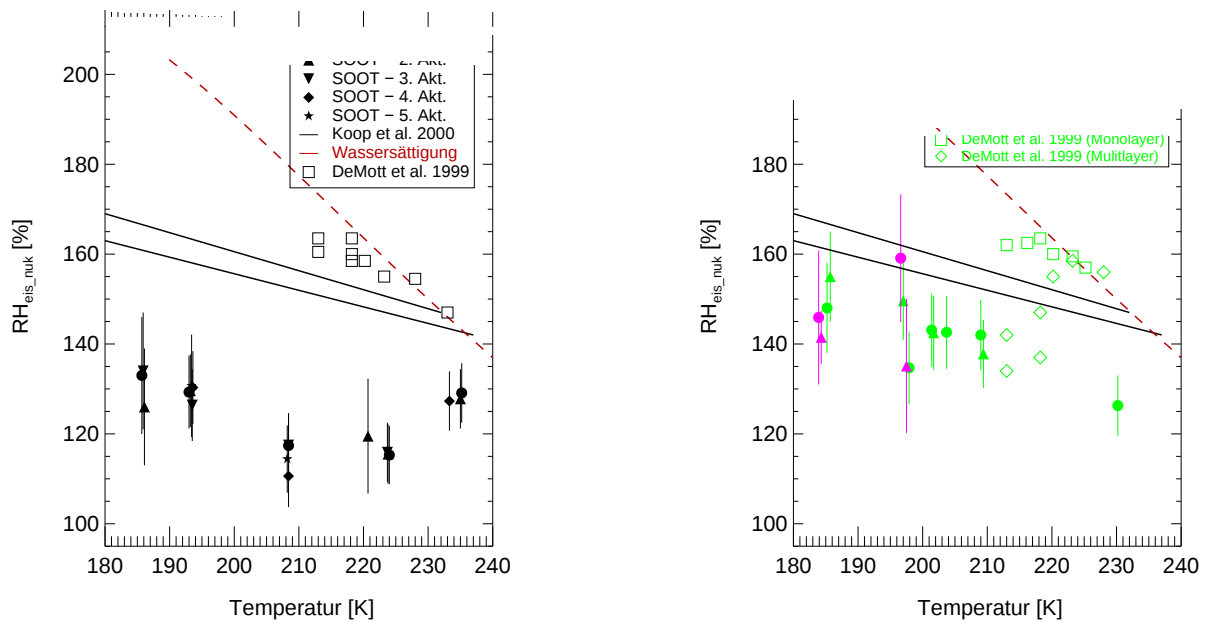


Abbildung 3.2: Wie Abbildung 3.1, jedoch für (links) **reine Rußpartikel (schwarze Symbole, SOOT)** und (rechts) **SA-beschichtete Rußpartikel (grüne Symbole, SOOT+SA)** und **AS-beschichtete Rußpartikel (pinke Symbole, SOOT+AS)**; zusätzlich sind Vergleichswerte von DeMott et al. (1999) eingezeichnet

tionsgefrieren. Als Grund für den Unterschied vermuten Möhler et al. (2004b) die um eine Größenordnung höhere spezifische Oberfläche des GfG-Ruß. Bei der Beschichtung mit Schwefelsäure fanden DeMott et al. (1999) einen Unterschied zwischen „monolayer-“ und „multilayer“-Beschichtungen. Bei den Experimenten mit „monolayer-“ Rußpartikeln liegen die Eiseinsatzfeuchten deutlich über denjenigen der beschichteten GfG-Rußpartikel, stimmen jedoch gut mit den entsprechenden theoretischen Werten für das homogene Gefrieren reiner Lösungströpfchen mit vergleichbarem Volumen wie die SA-Beschichtung überein. Ebenso liegen die Eiseinsatzfeuchten für „multilayer-“ Rußpartikel im Temperaturbereich > 220 K über denjenigen der beschichteten GfG-Rußpartikel, stimmen bei niedrigeren Temperaturen jedoch gut mit den entsprechenden AIDA-Ergebnissen überein.

Bei den Experimenten mit reinem GfG-Ruß liegt Depositionsgefrieren vor, da trockene Rußpartikel eingeleitet wurden und die Eiskernungsexperimente deutlich unterhalb der Wassersättigung verliefen. Der Gefriermechanismus ändert sich bei einer Beschichtung der Rußpartikel mit Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat. Würde die Eiskernung nur aufgrund des homogenen Gefrierens der AS- bzw. SA-Beschichtung eintreten, sollten die gemessenen kritischen Eisfeuchten besser mit den Kurven für das homogene Gefrieren unterkühlter Lösungströpfchen übereinstimmen bzw. sogar noch etwas höher liegen, wenn berücksichtigt wird, dass aufgrund des geringen Volumens der Beschichtung die kritischen Eisübersättigungen nach oben verschoben sein sollten. Dieser Umstand legt nahe, dass das Vorhandensein eines Rußkerns die nötige Eisübersättigung verringert und dass es sich bei den Eiskernungen mit SOOT+AS- und SOOT+SA-Aerosol um Immersionsgefrieren handelt.

Tabelle 3.3: Wie Tabelle 3.2, jedoch für SOOT, SOOT+SA und SOOT+AS; Bestimmung von $RH_{\text{eis,nuk}}$ aus den TDL-Messungen ($\Downarrow$); aus MBW 373-Messungen ($\Uparrow$); aus FISH-Messungen ($\Updownarrow$).

Exp.-ID	$T_{\text{gas,nuk}}$ [K]	p_{nuk} [hPa]	$RH_{\text{eis,nuk}}$ [%]	$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ [K min ⁻¹]	$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ [% min ⁻¹]	$(dp/dt)_{\text{nuk}}$ [hPa min ⁻¹]
Ergebnisse für die Experimente mit reinen Rußpartikeln (SOOT)						
IN02_62_A1	235.2	920.4	$\Downarrow 129.1 \pm 6.6$	-1.3	14	-30.5
IN02_63_A2	235.0	919.7	$\Downarrow 127.8 \pm 6.6$	-1.3	14	-31.8
IN02_65_A4	233.3	863.7	$\Downarrow 127.3 \pm 6.6$	-1.3	14	-34.2
IN03_27_A1	224.0	971.7	$\Uparrow 115.3 \pm 6.5$	-2.8	34	-50.3
IN03_28_A2	223.8	968.9	$\Uparrow 115.5 \pm 6.6$	-2.9	35	-49.6
IN03_29_A3	223.7	964.7	$\Uparrow 115.9 \pm 6.6$	-1.5	18	-28.1
IN02_145_A2	220.7	957.4	$\Updownarrow 119.5 \pm 12.8$	-2.6	44	-43.3
IN03_30_A1	208.4	955.7	$\Uparrow 117.4 \pm 7.1$	-2.3	33	-44.4
IN03_32_A3	208.4	956.1	$\Uparrow 117.5 \pm 7.1$	-1.0	13	-25.5
IN03_33_A4	208.4	947.4	$\Downarrow 110.6 \pm 6.9$	-0.6	7	-24.5
IN03_34_A5	208.2	949.1	$\Downarrow 114.4 \pm 7.5$	-0.7	6	-21.3
IN03_44_A1	193.0	956.6	$\Uparrow 129.3 \pm 8.1$	-1.3	24	-33.7
IN03_45_A2	193.2	957.4	$\Uparrow 129.6 \pm 8.1$	-1.5	27	-32.9
IN03_46_A3	193.5	959.1	$\Uparrow 126.4 \pm 8.0$	-1.2	20	-31.0
IN03_47_A4	193.6	959.7	$\Uparrow 130.3 \pm 8.1$	-1.3	23	-29.7
IN03_48_A5	193.4	948.3	$\Uparrow 130.7 \pm 11.4$	-0.6	10	-19.2
IN02_164_A1	185.7	944.8	$\Downarrow 133.0 \pm 13.0$	-1.3	21	-30.4
IN02_165_A2	186.1	949.5	$\Downarrow 126.0 \pm 13.0$	-1.3	21	-31.0
IN02_166_A3	185.9	943.1	$\Downarrow 134.0 \pm 13.0$	-0.9	14	-25.1
Ergebnisse für die Experimente mit SA-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+SA)						
IN02_39_A1	230.2	935.3	$\Downarrow 126.3 \pm 6.7$	-2.8	34	-52.7
IN02_13_A1	209.0	967.2	$\Downarrow 142.0 \pm 7.8$	-2.5	42	-49.8
IN02_14_A2	209.4	956.5	$\Downarrow 137.8 \pm 7.6$	-2.8	47	-49.2
IN02_49_A1	201.4	913.8	$\Downarrow 143.1 \pm 8.2$	-1.3	22	-33.6
IN02_50_A2	201.7	921.6	$\Downarrow 142.5 \pm 8.2$	-1.9	34	-44.2
IN02_51_A1	203.7	937.9	$\Downarrow 142.6 \pm 8.1$	-2.0	35	-46.1
IN02_152_A1	197.9	952.2	$\Downarrow 134.7 \pm 8.1$	-1.3	23	-27.7
IN02_153_A2	197.0	935.7	$\Downarrow 149.6 \pm 8.7$	-1.7	35	-34.2
IN02_158_A1	185.2	927.2	$\Downarrow 148.0 \pm 10.0$	-0.8	16	-25.6
IN02_159_A2	185.7	941.7	$\Downarrow 155.0 \pm 10.0$	-1.5	32	-33.0
Ergebnisse für die Experimente mit AS-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+AS)						
IN02_154_A1	196.6	925.2	$\Downarrow 159.1 \pm 14.2$	-0.9	9	-23.6
IN02_155_A2	197.5	947.8	$\Downarrow 135.1 \pm 14.9$	-1.1	33	-28.2
IN02_160_A1	183.9	892.2	$\Downarrow 145.9 \pm 14.9$	-0.8	48	-25.6
IN02_161_A2	184.3	902.9	$\Downarrow 141.5 \pm 9.9$	-1.2	39	-31.5

Mineralstaubpartikel – Arizona Test Dust und Saharastaub

Bei den Experimenten mit den Mineralstaubpartikeln muss wiederum kein Aerosolwasseranteil berücksichtigt werden, da trockene Partikel eingeleitet wurden und die Eisaktivierungen deutlich unterhalb der Wassersättigung verliefen.

Die Ergebnisse für $RH_{\text{eis,nuk}}$ für die Experimente mit Arizona Test Dust (ATD) und mit Saharastaub (SD) werden gemeinsam in Abbildung 3.3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Tabelle 3.4: Wie Tabelle 3.2, jedoch für Arizona Test Dust (ATD) und Saharastaub (SD); Bestimmung von $RH_{\text{eis,nuk}}$ aus den TDL-Messungen ($\Downarrow$); aus MBW 373-Messungen ($\Uparrow$); aus FISH-Messungen ($\Updownarrow$)

Exp.-ID	$T_{\text{gas,nuk}}$ [K]	p_{nuk} [hPa]	$RH_{\text{eis,nuk}}$ [%]	$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ [K min ⁻¹]	$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ [% min ⁻¹]	$(dp/dt)_{\text{nuk}}$ [hPa min ⁻¹]
Ergebnisse für die Experimente mit Arizona Test Dust (ATD)						
IN02_67_A1	237.9	986.8	$\Downarrow 94.7 \pm 6.7$	-2.4	13	-39.7
IN03_1_A1	224.2	978.8	$\Uparrow 100.0 \pm 7.1$	-2.9	15	-48.9
IN03_2_A2	224.1	978.9	$\Uparrow 99.6 \pm 7.0$	-1.6	19	-26.5
IN03_3_A3	223.7	787.9	$\Uparrow 100.3 \pm 7.0$	-1.4	15	-20.4
IN02_147_A1	222.7	992.4	$\Uparrow 99.5 \pm 7.6$	-2.1	24	-35.9
IN02_148_A2	222.4	986.1	$\Uparrow 103.5 \pm 7.2$	-2.2	26	-37.3
IN02_149_A3	222.3	984.0	$\Uparrow 104.6 \pm 7.3$	-1.8	21	-31.4
IN02_150_A4	222.3	983.7	$\Uparrow 105.5 \pm 8.1$	-1.7	20	-30.2
IN03_4_A1	209.1	951.7	$\Updownarrow 108.6 \pm 11.9$	-2.2	26	-43.3
IN03_5_A2	208.7	965.8	$\Updownarrow 108.7 \pm 13.2$	-2.3	24	-42.6
IN03_6_A3	208.8	967.5	$\Updownarrow 102.2 \pm 8.6$	-1.2	12	-29.5
IN03_7_A4	208.5	966.4	$\Downarrow 103.6 \pm 7.2$	-1.2	10	-26.2
IN03_8_A5	208.5	969.4	$\Uparrow 107.5 \pm 9.8$	-2.3	31	-46.7
IN03_9_A6	208.4	791.7	$\Downarrow 104.1 \pm 7.7$	-1.0	16	-19.0
IN03_21_A1	194.5	975.9	$\Downarrow 110.0 \pm 16.3$	-1.8	27	-35.3
IN03_22_A2	194.8	977.1	$\Downarrow 115.3 \pm 13.9$	-1.5	19	-30.9
IN03_23_A3	194.3	961.8	$\Updownarrow 122.4 \pm 19.7$	-0.8	11	-23.0
IN03_24_A4	194.5	965.1	$\Downarrow 122.5 \pm 10.2$	-0.8	15	-20.3
IN03_25_A5	194.7	955.7	$\Downarrow 120.1 \pm 8.4$	-0.3	11	-14.4
Ergebnisse für die Experimente mit Saharastaub (SD)						
IN03_10_A1	208.7	979.0	$\Uparrow 102.7 \pm 7.1$	-2.7	37	-46.5
IN03_11_A2	208.8	976.6	$\Uparrow 102.7 \pm 7.2$	-2.1	29	-38.0
IN03_12_A3	208.6	971.5	$\Uparrow 105.6 \pm 7.4$	-1.4	21	-25.8
IN03_13_A4	208.6	968.4	$\Uparrow 105.2 \pm 7.4$	-1.3	16	-26.4
IN03_14_A5	208.6	966.8	$\Uparrow 105.4 \pm 7.4$	-1.0	15	-21.3
IN03_15_A6	208.4	785.0	$\Uparrow 103.8 \pm 7.3$	-0.7	9	-14.7
IN03_16_A1	195.5	976.8	$\Uparrow 102.4 \pm 13.5$	-1.7	27	-34.5
IN03_17_A2	195.3	972.8	$\Uparrow 107.9 \pm 13.8$	-1.5	26	-33.7
IN03_18_A3	195.5	973.0	$\Uparrow 107.1 \pm 11.5$	-1.1	18	-24.9
IN03_19_A4	195.1	971.9	$\Uparrow 112.9 \pm 11.3$	-1.1	16	-25.9
IN03_20_A5	194.8	966.9	$\Uparrow 118.4 \pm 12.1$	-0.8	18	-20.5

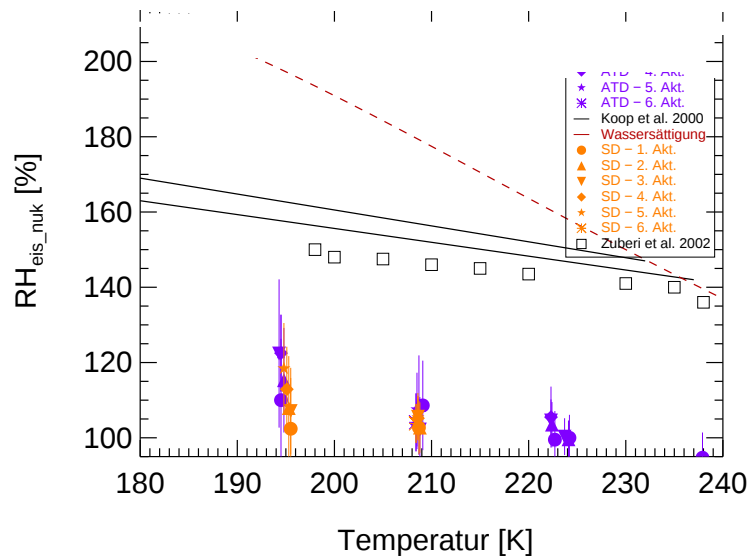


Abbildung 3.3: Wie Abbildung 3.1, jedoch für Mineralstaubpartikel ([Arizona Test Dust, ATD](#), violette Symbole; und [Saharastaub, SD](#), orangene Symbole); zusätzlich sind Vergleichswerte von Zuberi et al. (2002) für AS-beschichtete Mineralstaubpartikel eingezeichnet

Für beide Arten von Mineralstaub fallen als erstes die sehr niedrigen Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ ins Auge. Die Eisnukleation beginnt zwischen 100 und 120 % relativer Eisfeuchte, wobei eine schwache Tendenz zu höheren Werten bei niedrigeren Temperaturen zu sehen ist. Die Ergebnisse aufeinanderfolgender Eisaktivierungen bei der gleichen Temperatur stimmen gut überein und ein systematischer Unterschied entsprechend der Reihenfolge ist nicht erkennbar. Die SD-Partikel scheinen bei etwas niedrigeren Eisfeuchten als die ATD-Partikel Eis zu bilden. Aufgrund der Unsicherheiten und dem Umstand, dass für die SD-Experimente nur für zwei Temperaturbereiche Werte vorliegen, ist dies jedoch nicht signifikant.

Diskussion der Ergebnisse für Mineralstaubpartikel

Der Mechanismus beim Frieren der untersuchten Mineralstaubpartikel ist Depositionsgefrieren, da die Eisnukleation auf den trockenen Mineralstaubpartikeln sehr weit unterhalb der Wassersättigung stattfindet. Bei den Experimenten bei 195 K könnten die höheren Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ gegenüber den höheren Temperaturen daher zum Teil auch auf die höhere Unsicherheit der zeitlichen Detektion des Eiseinsatzes zurückgeführt werden, da die frisch auf dem trockenen Aerosol gebildeten kleinen Eiskristalle länger brauchen, um zu detektierbaren Größen anzuwachsen. Der sehr niedrige Wert für $RH_{\text{eis,nuk}}$ bei etwa 238 K dürfte dagegen auf den schon erwähnten Umstand zurückzuführen sein, dass aufgrund der unvollständigen Durchmischung während den Expansionen die Temperatur in kleinskaligen Luftpaketen kälter gegenüber dem Mittel sein kann und sich dort die ersten Eiskristalle bilden können.

Detaillierte Laborexperimente zum Gefrieren von reinen Mineralstaubpartikeln liegen soweit bekannt nicht vor. Zuberi et al. (2002) untersuchten das heterogene Gefrieren in flüssigen AS-Lösungströpfchen mit einem ungelösten Mineralstaubkern im Temperaturbereich von

238 - 198 K. Die Lösungströpfchen hatten Durchmesser von 10 - 55 μm (gegenüber etwa 0.5 μm der Mineralstaubpartikel bei den AIDA-Experimenten) und enthielten jeweils zahlreiche kleine Mineralstaubpartikel. Die von Zuberi et al. (2002) gemessenen Werte für $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$ liegen mit Werten zwischen 136 % (238 K) und 150 % (198 K) deutlich unterhalb der Schwelle für das homogene Gefrieren unterkühlter Lösungströpfchen und liegen deutlich höher als die AIDA-Messungen mit reinen Mineralstaubpartikeln (s. Abb. 3.3). Sie stimmen jedoch gut mit den AIDA-Experimenten für SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol überein.

Hung et al. (2003) untersuchten ebenfalls das heterogene Gefrieren in flüssigen AS-Lösungströpfchen mit einem ungelösten Mineralstaubkern variablen Durchmessers (0.05 - 0.2 μm) im Temperaturbereich von 235 - 215 K. Die von ihnen gemessenen Gefriertemperaturen liegen deutlich unterhalb der Schwelle für das homogene Gefrieren und je kleiner der eingeschlossene Mineralstaubkern war (d. h. je stärker die Beschichtung, da der Durchmesser der letztlichen Partikel jeweils ca. 0.5 μm betrug), desto näher lagen die Ergebnisse an der homogenen Gefrierschwelle. Gegenüber den AIDA-Experimenten mit reinen Mineralstaubpartikeln liegen die entsprechenden Eisübersättigungen für die Eisnukleation jedoch deutlich höher, d. h. dass die reinen Mineralstaubpartikel die effizienteren Eiskeime sind.

Der Vergleich der Eiseinsatzfeuchten der SOOT+SA- und SOOT+AS-Partikel mit den Literaturwerten von Hung et al. (2002) und Zuberi et al. (2002) für AS-beschichtete Mineralstaubpartikel zeigt, dass sowohl für Mineralstaubpartikel als auch für Rußpartikel eine Beschichtung $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$ auf etwa gleiche Werte anhebt. Dies legt den Schluss nahe, dass eine Beschichtung der reinen Partikel dazu führt, dass die Eigenschaften von diesen verdeckt werden. Allerdings muss dabei noch die Stärke der Beschichtung berücksichtigt werden, um dazu sichere Aussagen machen zu können.

3.2.3 Relevanz für atmosphärische Prozesse und Zusammenfassung der Ergebnisse für $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$

In der folgenden Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse für die Eisnukleationsexperimente an der AIDA bezüglich $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$ noch einmal zusammengestellt. Von allen untersuchten sieben verschiedenen Aerosoltypen sind die Werte für $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$ für die jeweils erste Eisaktivierung bei einer Temperaturstufe dargestellt.

Sehr gut zu erkennen ist die unterschiedliche Effizienz der verschiedenen Aerosoltypen bezüglich der kritischen Eisübersättigung für die Eisnukleation. Während reine Mineralstaubpartikel schon bei Eisfeuchten knapp über der Eissättigung als Eiskeime agieren, steigt die kritische Grenze für $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$ über reine Rußpartikel, AS-Lösungströpfchen, SA- bzw. AS-beschichtete Rußpartikel nach SA-Lösungströpfchen jeweils an. Generell ist auch zu sehen, dass $\text{RH}_{\text{eis_nuk}}$ zu tieferen Temperaturen hin ansteigt, wobei dies am deutlichsten für die homogen gefrierenden SA-Lösungströpfchen und am undeutlichsten für die Mineralstaubpartikel ist.

Ammonium- und Sulfationen haben für die Aerosolzusammensetzung der oberen Troposphäre eine große Bedeutung (siehe Kapitel 1.2.2). Für die Simulation und Vorhersage von Cirruswolken ist es wichtig, ob völlig gelöste AS-Lösungströpfchen tatsächlich bei den niedrigen

Werten für $RH_{\text{eis,nuk}}$ wie in dieser Arbeit vorgestellt, Eiskristalle bilden. Dies würde bedeuten, dass dieser Aerosoltyp schon bei höheren Temperaturen Cirruswolken bilden könnte als dies der Fall wäre, wenn erst der Schwellwert für das eigentlich angenommene homogene Gefrieren erreicht werden müsste. Ein erhöhter Anteil von AS-Lösungströpfchen in der Atmosphäre könnte daher zu einer Zunahme von Cirruswolken führen. Im Fall von Ammoniumsulfat ist jedoch der genaue Phasenzustand der Aerosole sehr wichtig (Zuberi et al., 2001; Hung et al., 2002), und da die Aerosole in der Atmosphäre keinen statischen Bedingungen unterliegen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass völlig gelöste AS-Aerosole immer in diesem Phasenzustand bleiben. Allerdings lässt sich für die hier vorgestellten diesbezüglichen Experimente das Vorhandensein (mikro-) kristallinen Ammoniumsulfats weder definitiv ausschließen noch bestätigen, weshalb weitere Untersuchungen nötig sind.

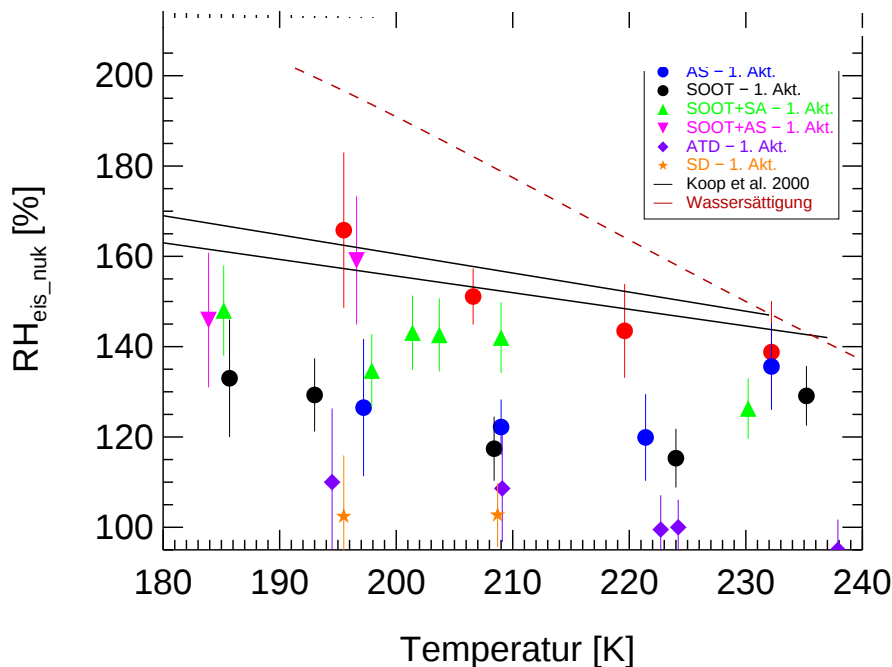


Abbildung 3.4: Relative Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ für alle während AIDA-Eisnukleationsexperimenten untersuchten Aerosoltypen: Schwefelsäure-Lösungströpfchen (rote Kreise, SA), Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (blaue Kreise, AS), reine Rußpartikel (schwarze Kreise, SOOT), SA-beschichtete Rußpartikel (grüne Dreiecke nach oben, SOOT+SA), AS-beschichtete Rußpartikel (pinke Dreiecke nach unten, SOOT+AS), Arizona Test Dust (violette Rauten, ATD) und Saharastaub (orangene Sterne, SD)

Rußaerosolen aus Biomasseverbrennungen und aus Flugzeugabgasen wird eine große Bedeutung für die Bildung von Cirruswolken über die heterogenen Gefriermechanismen zugewiesen (z. B. Jensen and Toon (1997)). Jüngste Ergebnisse aus dem Projekt PAZI (Partikel aus Flugzeugtriebwerken und ihr Einfluss auf Kondensstreifen, Zirruswolken und Klima; Kärcher and Schumann (2003)) zeigen, dass Emissionen aus Flugzeugtriebwerken zusätzliche Rußpartikelkonzentrationen bis zu einigen 0.1 cm^{-3} verursachen können, was auch der Größenordnung der Rußpartikelkonzentration ohne Flugverkehr entspricht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse für reine Rußpartikel zeigen, dass dieser Aerosoltyp aufgrund der niedrigen kriti-

schen Eisübersättigungen $RH_{\text{eis,nuk}}$ einen deutlichen Einfluss auf die Cirruswolkenbildung ausüben kann, vor allem in verschmutzten Luftschichten. Aufgrund der vielen anderen vorhandenen Aerosole und Substanzen und der variierenden Feuchte- und Temperaturbedingungen in der Atmosphäre bzw. im Abgas der Flugzeugtriebwerke, ist es allerdings wahrscheinlich, dass die Rußaerosole zu einem bedeutenden Teil nicht als reine Rußpartikel vorliegen. Wie die Ergebnisse der AIDA-Experimente zeigen, wird die nötige kritische Eisübersättigung durch eine flüssige Beschichtung der Rußaerosole mit Schwefelsäure bzw. mit Ammoniumsulfat auf Werte nahe der homogenen Gefriertemperaturen heraufgesetzt, unabhängig von der Art der Beschichtung. Jüngste Ergebnisse von Möhler et al. (2004a) für das heterogene Gefrieren von Rußpartikeln mit variablem Gehalt an organischem Kohlenstoff (OC) zeigen, dass schon ein Gehalt von 16 % OC ausreicht, um $RH_{\text{eis,nuk}}$ bei vergleichbaren Temperaturen um 10 - 15 Prozentpunkte gegenüber den Experimenten mit GfG-Ruß zu erhöhen. Sehr hohe Anteile von 40 % OC unterdrücken nahezu die Eisnukleation, weshalb bei der Beurteilung der Eisnukleationseffizienz von Rußpartikeln auch deren OC-Gehalt berücksichtigt werden sollte.

Hinsichtlich der Bedeutung von Mineralstaubpartikeln auf die Bildung von Eiswolken stellt sich die Frage, inwiefern ausreichend Partikel (z. B. aus Sandstürmen) in die obere Troposphäre gelangen. Cziczo et al. (2004) konnten Einzelpartikelanalysen von Residuen von Eiskristallen aus Cirruswolken über Florida untersuchen, unter anderem auch ein Ereignis, bei dem ein starker Transport von Saharastaub zur Cirruswolkenbildung führte. Die Einzelpartikelanalysen ergaben einen dominanten Einfluss von reinen bzw. nur schwach beschichteten Mineralstaubpartikeln. Die in dieser Arbeit vorgestellten sehr niedrigen kritischen Eisübersättigungen $RH_{\text{eis,nuk}}$ für reine Mineralstaubpartikel zeigen daher, dass dieser Aerosoltyp einen sehr hohen Einfluss auf die Cirruswolkenbildung haben kann.

Zusammenfassend für dieses Kapitel lässt sich sagen, dass im Temperaturbereich von 236 - 196 K für den homogenen Gefrierprozess die Parametrisierung der homogenen Eisnukleationsraten nach Koop et al. (2000) durch die AIDA-Experimente mit SA-Aerosol bestätigt werden konnte. Zudem ist eine klare Temperaturabhängigkeit höherer kritischer Eisübersättigungen $RH_{\text{eis,nuk}}$ mit abnehmender Temperatur zu beobachten. Dies bestätigt frühere AIDA-Messungen mit dem gleichen SA-Aerosol (Möhler et al., 2003). Hinsichtlich der an der AIDA untersuchten AS-Aerosole, die Werte für $RH_{\text{eis,nuk}}$ deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle zeigen, kann das Vorhandensein (mikro-) kristallinen Ammoniumsulfats nicht ausgeschlossen werden, weshalb die niedrigen Eiseinsatzfeuchten auch auf heterogene Effekte zurückgeführt werden könnten.

Für den heterogenen Gefrierprozess im Temperaturbereich 235 - 185 K zeigte sich für reine Ruß- und Mineralstaubpartikel nur eine schwache Temperaturabhängigkeit von $RH_{\text{eis,nuk}}$. Die Eiseinsatzfeuchten liegen deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle, wobei die Mineralstaubpartikel früher gefrieren ($RH_{\text{eis,nuk}}$ zwischen 100 und 120 %) als die Rußpartikel (111 - 134 %). Zudem ändert eine Beschichtung den Gefriermechanismus von Depositionsgefrieren zu Immersionsgefrieren. Unabhängig von der Art der Beschichtung wird $RH_{\text{eis,nuk}}$ auf Werte leicht unterhalb der homogenen Gefrierschwelle erhöht (126 - 160 % bei Temperaturen von 230 - 185 K), die wiederum eine Temperaturabhängigkeit zeigen.

3.3 Anzahlkonzentration und Größe der AIDA-Eiskristalle (N_{eis} , d_{eis})

In diesem Kapitel werden die Anzahlkonzentrationen und mittleren Durchmesser der bei den einzelnen AIDA-Experimenten gebildeten Eiskristalle vorgestellt und diskutiert. Als charakteristische Vergleichsgrößen werden die maximalen Anzahlkonzentrationen $N_{\text{eis,max}}$, deren Anteil an der Aerosolausgangskonzentration $N_{\text{eis,max,rel}}$ sowie die maximalen mittleren Durchmesser $d_{\text{eis,max}}$ untersucht. Dabei wird auf die Abhängigkeiten der untersuchten Größen von Temperatur, Kühlrate bei Eisnukleation (bzw. Änderung der Eisfeuchte bei Eisnukleation), relativer Eisfeuchte bei Eisnukleation und dem untersuchten Aerosoltyp eingegangen.

Bei der Anzahlkonzentration $N_{\text{eis,max}}$ der homogenen Gefrierexperimente ist eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur und der Kühlrate bei Eisnukleation zu erwarten (Jensen and Toon, 1994; Kärcher and Lohmann, 2002a,b). Die beiden homogen gefrierenden Aerosoltypen AS und SA sollten eine gleichartige Abhängigkeit von der Temperatur und der Kühlrate bei Eisnukleation zeigen.

Für heterogene Eiskeime liegen noch keine systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ von der Temperatur und der Kühlrate bei Eisnukleation vor. Die im vorigen Kapitel 3.2 vorgestellten, sehr niedrigen Eiseinsatzfeuchten von reinen Ruß- und Mineralstaubpartikeln gegenüber den homogenen Gefrierexperimenten deuten jedoch auf ein unterschiedliches Verhalten dieser Aerosoltypen bezüglich N_{eis} und d_{eis} hin. Die Parametrisierung von Kärcher and Lohmann (2003) zeigt, dass das Vorhandensein heterogener Eiskeime mit Werten für $RH_{\text{eis,nuk}}$ unterhalb der homogenen Gefrierschwelle bei der Cirruswolkenbildung die Anzahlkonzentration der letztlich – sowohl heterogen als auch homogen – gebildeten Eiskristalle erheblich beeinflussen kann (siehe Kapitel 1.4.2). Die Untersuchung der Abhängigkeiten der Eisnukleationseffizienz verschiedener heterogener Eiskeime trägt dazu bei, den Einfluss des Aerosoltyps auf die mikrophysikalischen Eigenschaften von Eiswolken besser quantifizieren zu können.

3.3.1 Experimente zum homogenen Gefrierprozess

Die Werte für $N_{\text{eis,max}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ für die einzelnen Experimente mit Schwefelsäure- (SA) und Ammoniumsulfat- (AS) Lösungsströpfchen sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Neben der jeweiligen ID-Nummer des einzelnen Experiments sind außerdem die Werte für die zugehörige Aerosolausgangskonzentration zum Zeitpunkt der Eisnukleation $N_{\text{aero,nuk}}$, den prozentualen Anteil $N_{\text{eis,max,rel}}$ der maximalen Eiskristallkonzentration an $N_{\text{aero,nuk}}$ sowie die Gastemperatur in der AIDA $T_{\text{gas,nuk}}$, die Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ und die Änderung der Eisfeuchte $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ jeweils zum Zeitpunkt der Eisnukleation aufgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 195 bis etwa 232 K.

Für das Temperaturniveau um 230 K liegen für die Eisnukleation von SA-Aerosol keine Messungen für N_{eis} und d_{eis} vor. Für die anderen Experimente wird die Anzahlkonzentration und Größe der gebildeten Eiskristalle vorwiegend aus den gemessenen FTIR-Spektren ermittelt. In

einigen Fällen stehen jedoch nur Daten des optischen Partikelzählers PCS2000 zur Verfügung. Die damit gemessenen Werte für d_{eis} der Eiskristalle sind mit einer zu hohen Unsicherheit behaftet und können daher nicht verwendet werden.

Tabelle 3.5: Maximale Anzahlkonzentration ($N_{\text{eis,max}}$) und mittlerer Durchmesser ($d_{\text{eis,max}}$) der Eiskristalle während homogener AIDA-Eisnukleationsexperimente mit SA- und AS-Lösungströpfchen; außerdem: Gastemperatur $T_{\text{gas,nuk}}$, Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ und Änderung der Eisfeuchte $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ bei Eisnukleation sowie Aerosolausgangskonzentration $N_{\text{aero,nuk}}$ und prozentualer Anteil der Eiskristalle ($N_{\text{eis,max,rel}}$) an der Aerosolausgangskonzentration; Bestimmung $N_{\text{eis,max}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ aus: ^F FTIR-Spektren; ^P PCS2000-Daten

Exp.-ID	$T_{\text{gas,nuk}}$ [K]	$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ [K min ⁻¹]	$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ [% min ⁻¹]	$N_{\text{eis,max}}$ [cm ⁻³]	$N_{\text{aero,nuk}}$ [cm ⁻³]	$N_{\text{eis,max,rel}}$ [%]	$d_{\text{eis,max}}$ [μm]
Ergebnisse für die Experimente mit Schwefelsäure-Lösungströpfchen (SA)							
IN02_24_A1	219.6	-2.4	24	^F 51.5 ± 10.2	13838	0.37	^F 9.0 ± 0.9
IN02_29_A1	206.6	-1.6	20	^F 83.5 ± 16.6	11758	0.71	^F 5.4 ± 0.6
IN02_34_A1	195.5	-2.1	19	^F 230 ± 46	10074	2.28	^F 2.3 ± 0.3
Ergebnisse für die Experimente mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (AS)							
IN02_21_A1	232.2	-2.5	31	^P 36 ± 10	8316	0.43	--
IN02_22_A2	232.2	-2.4	29	^P 39 ± 12	6115	0.64	--
IN02_25_A1	221.4	-3.0	32	^F 78.1 ± 15.6	8941	0.87	^F 8.7 ± 0.9
IN02_26_A2	220.9	-2.6	24	^F 70.2 ± 14	6492	1.08	^F 8.9 ± 0.9
IN02_27_A3	220.7	-2.3	21	^P 80.0 ± 24	4962	1.61	--
IN02_30_A1	209.0	-2.5	18	^F 236 ± 47	8040	2.94	^F 4.1 ± 0.4
IN02_31_A2	208.6	-1.6	22	^F 145 ± 29	5348	2.71	^F 4.7 ± 0.5
IN02_32_A3	209.2	-0.8	8	^P 58 ± 20	3714	1.56	--
IN02_35_A1	197.2	-2.4	21	^F 520 ± 100	2914	17.3	^F 1.8 ± 0.2
IN02_36_A2	197.3	-1.8	17	^F 285 ± 57	1500	19.0	^F 2.1 ± 0.2
IN02_37_A3	197.9	-1.0	15	^P 120 ± 36	--	--	--

Die Ergebnisse für $N_{\text{eis,max}}$, $N_{\text{eis,max,rel}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ für die Experimente mit SA- und AS-Aerosol werden gemeinsam in der Abbildung 3.5 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dabei sind allerdings nur diejenigen Experimente eingezeichnet, bei denen die entsprechenden Werte für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ vergleichbar sind. In dem vorliegenden Fall erfolgte die Auswahl anhand den entsprechenden Werten für die SA-Experimente. Es sollte auch beachtet werden, dass die Aerosolausgangskonzentrationen nicht konstant sind.

Für beide Aerosoltypen ist die Temperaturabhängigkeit sowohl von $N_{\text{eis,max}}$ als auch von $N_{\text{eis,max,rel}}$ sehr gut zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur nimmt sowohl die absolute Anzahl an gebildeten Eiskristallen als auch deren relativer Anteil an der Aerosolausgangskonzentration deutlich zu. Dabei ist bemerkenswert, dass für beide Aerosoltypen die Aerosolausgangskonzentration bei den Experimenten mit tieferer Temperatur jeweils geringer ist. Wegen der absoluten Zunahme der Eiskristallkonzentration bedeutet dies auch, dass die Werte von $N_{\text{aero,nuk}}$ keinen wesentlichen Einfluss haben.

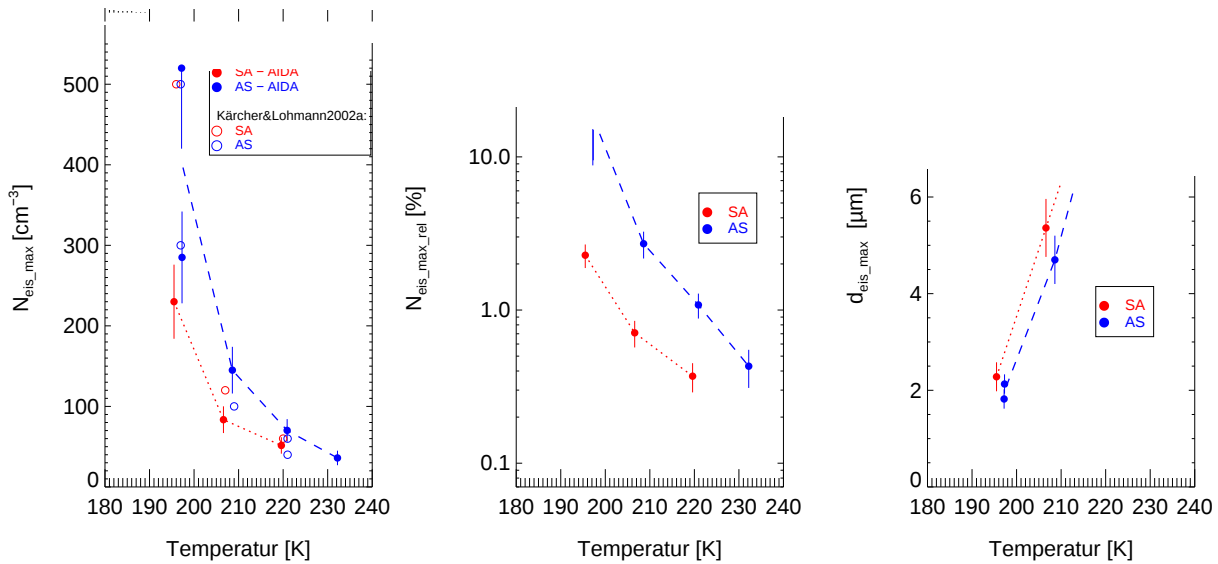


Abbildung 3.5: Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle $N_{\text{eis,max}}$ (linkes Bild), $N_{\text{eis,max,rel}}$ (mittleres Bild) und maximaler Durchmesser $d_{\text{eis,max}}$ (rechtes Bild) in Abhängigkeit der Temperatur für die homogenen AIDA-Eisnukleationsexperimente mit SA- (rote Kreise) und AS-Lösungströpfchen (blaue Kreise); Dargestellt sind die Experimente mit vergleichbaren Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (etwa -2 K min^{-1}) bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$. Zum Vergleich sind Werte der Parametrisierung von Kärcher und Lohmann (2002a) eingezeichnet (näheres im Text).

Sehr auffällig sind außerdem die konstant höheren Werte der AS-Experimente sowohl für $N_{\text{eis,max}}$ als auch $N_{\text{eis,max,rel}}$ gegenüber SA-Aerosol bei vergleichbaren Temperaturen. Die Werte für $N_{\text{aero,nuk}}$ sind für die SA-Experimente jeweils höher als diejenigen der AS-Experimente, d. h. die höhere Anzahlkonzentration von Eiskristallen wird jeweils bei geringerer Aerosolausgangskonzentration gebildet.

Die Abnahme der maximalen Größe der Eiskristalle mit abnehmender Temperatur korrespondiert sehr gut mit der gleichzeitigen Zunahme der Anzahlkonzentration. Die geringere Menge verfügbaren Wasserdampfs verteilt sich zudem auf mehr Eiskristalle, wodurch deren mittlere Größe sinkt.

Entsprechend der Arbeiten von Jensen and Toon (1994) und Kärcher and Lohmann (2002a) hat die Auftriebsgeschwindigkeit, d. h. die Kühlrate, und damit wiederum der Anstieg der relativen Eisfeuchte einen deutlichen Einfluss auf die Anzahlkonzentration der gebildeten Eiskristalle. In der folgenden Abbildung 3.6 werden daher die Daten für $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ der homogenen Gefrierexperimente in Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eisnukleation $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ dargestellt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen diesen Parametern für jedes Temperaturniveau mit allen verfügbaren Datenpunkten gezeigt. Der Einfluss der kritischen Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ auf $N_{\text{eis,max}}$ wird in der Abbildung ebenfalls illustriert. Dabei sind allerdings wiederum nur diejenigen Datenpunkte eingezeichnet, die auch vergleichbare Werte für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ aufweisen (gleiche Datensätze wie in Abbildung 3.5).

Für die Experimente mit AS-Aerosol ist zu erkennen, dass mit abnehmender Temperatur die Zunahme von $N_{\text{eis,max}}$ mit höheren Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ zunehmend deutlicher wird. Ist bei den Temperaturniveaus von 221 und 232 K kein eindeutiger Trend bzw. sogar eine leichte

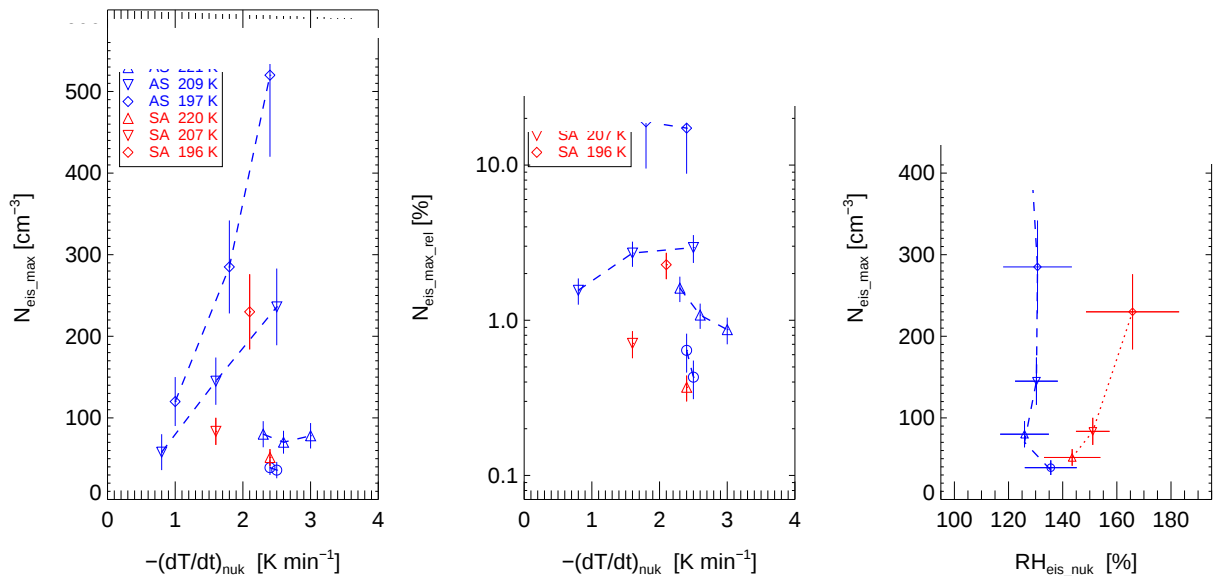


Abbildung 3.6: Absolute und relative Anzahlkonzentration der Eiskristalle $N_{\text{eis,max}}$ (linkes Bild) und $N_{\text{eis,max,rel}}$ (mittleres Bild) in Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eisnukleation $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ sowie Abhängigkeit der absoluten Anzahlkonzentration $N_{\text{eis,max}}$ von der relativen Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ (rechtes Bild, Experimente mit vergleichbaren Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ von etwa -2 K min^{-1} bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$)

Abnahme zu sehen, wird der Gradient bei den tieferen Temperaturen dagegen deutlich größer. Hinsichtlich des prozentualen Anteils der gebildeten Eiskristalle an der Aerosolausgangskonzentration ergibt sich dagegen kein einheitliches, deutliches Bild. Mit zunehmenden Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ nimmt $N_{\text{eis,max,rel}}$ sowohl zu als auch ab. Gemeinsam ist allerdings allen Temperaturniveaus, dass bei den Experimenten mit jeweils niedrigeren Kühlraten $N_{\text{aero,nuk}}$ ebenfalls niedriger ist (s. Tab. 3.5). Das bedeutet, dass der Einfluss von $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ nur bei dem Temperaturniveau von 209 K eindeutig ist. Für die anderen Fälle muss die Erklärung im Zusammenwirken der Parameter Temperatur, Kühlrate und Aerosolausgangskonzentration gesucht werden (siehe folgende Diskussion).

Bezüglich der Ergebnisse für SA-Aerosol ist zu sehen, dass dieser Aerosoltyp gegenüber AS-Aerosol nicht nur bei vergleichbaren Temperaturen weniger Eiskristalle (sowohl absolut als auch relativ) nukleiert, sondern dieses Verhalten auch bei vergleichbaren Kühlraten zeigt.

Bei dem Einfluss der relativen Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ auf $N_{\text{eis,max}}$ (siehe Abbildung 3.6, rechts) ist wieder die höhere Eisnukleationseffizienz der AS-Aerosole zu sehen. Da es sich um die gleichen Datenpunkte wie in Abbildung 3.5 handelt, ist daraus zu erkennen, dass im Fall von SA-Aerosol höhere Eisübersättigungen benötigt werden, um die gleiche Anzahlkonzentration von Eiskristallen zu bilden wie AS-Aerosol, weshalb folglich auch tiefere Temperaturen nötig sind.

Bezüglich der maximalen Größe der Eiskristalle mit steigender Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ ist festzustellen (s. Tab. 3.5), dass $d_{\text{eis,max}}$ im gleichen Maße abnimmt, wie $N_{\text{eis,max}}$ zunimmt. Da das Angebot an verfügbarem Wasserdampf bei gleicher Temperatur annähernd konstant bleibt (siehe auch das Ergebniskapitel 3.4 zum Eiswassergehalt), verteilt sich dieser auf eine höhere

Anzahl der Eiskristalle, die folglich entsprechend kleiner bleiben.

Die Unsicherheiten für die Anzahlkonzentration der Eiskristalle und deren mittleren Durchmesser ergeben sich – bei den aus den FTIR-Spektren ermittelten Werten – aus der in die Berechnung eingehenden Eiskristallform (sphärische Kügelchen oder zylindrische Kristalle, siehe Kapitel 2.1.4). Hinzu kommt, dass die zeitliche Auflösung der FTIR-Messungen (1 Spektrum in 40 s) limitierend wirkt und der wahre Maximalwert in eine Messlücke fallen kann. Die mit dem optischen Partikelzähler PCS2000 gemessenen Werte haben eine noch größere Unsicherheit (siehe ebenfalls Kapitel 2.1.4). Hinsichtlich $N_{\text{eis,max,rel}}$ sind die Unsicherheiten bei den Experimenten mit AS-Aerosol bei 197 K zudem deutlich erhöht, weil die entsprechenden Werte des Kondensationskernzählers für die Messung von $N_{\text{aero,nuk}}$ bei diesen Experimenten eine erhöhte Unsicherheit aufweisen (s. Tab. C.1). Deshalb fehlt auch der entsprechende Wert für das Experiment IN02_37_A3.

Die Größe der Eiskristalle wird von den Wasserflüssen von den eisbedeckten Wänden beeinflusst. Dieser Einfluss lässt sich abschätzen, wenn man den potentiellen maximalen Eiswassergehalt auf die gebildeten Eiskristalle verteilt, anstatt des tatsächlich gemessenen Eiswassergehalts. Dies setzt allerdings immer die sofortige Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts voraus, wovon nicht ausgegangen werden kann (siehe Kapitel 2.3.4). Deshalb muss der jeweilige tatsächliche Anteil des von der Wand nachgelieferten Wassers (IWC_{wand}) am gemessenen Eiswassergehalt berücksichtigt werden. Im entsprechenden Ergebniskapitel 3.4 zum Eiswassergehalt wird näher auf diesen Einfluss und die dahinterstehenden Prozesse eingegangen.

Diskussion der Experimente zum homogenen Gefrierprozess

Ein wichtiges Ergebnis betreffend der mikrophysikalischen Eigenschaften von Eiswolken ist, dass die Anzahlkonzentration der Eiskristalle $N_{\text{eis,max}}$ keine deutliche Abhängigkeit von der Aerosolausgangskonzentration $N_{\text{aero,nuk}}$ zeigt, sondern für die beiden untersuchten homogen gefrierenden Aerosoltypen vielmehr von der Temperatur und der Kühlrate abhängt. Dies bestätigt Erwartungen entsprechend Jensen and Toon (1994) und Kärcher and Lohmann (2002a,b). Daher sollten die hohen Aerosolausgangskonzentrationen bei den AIDA-Experimenten keinen wesentlichen Einfluss auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse für N_{eis} auf die reale Atmosphäre haben.

Der Einfluss der Kühlrate auf die Anzahlkonzentration der Eiskristalle kann damit begründet werden, dass bei höheren Kühlraten die stärkere Abkühlung für ein fortgesetztes Ansteigen der Eissättigung sorgt bzw. dem Abbau der Eisübersättigung durch das Größenwachstum der Eiskristalle entgegenwirkt.

Der starke Einfluss der Temperatur auf die Eiskristallanzahl kann laut Jensen and Toon (1994) damit erklärt werden, dass das Eiskristallwachstum mit abnehmender Temperatur deutlich verlangsamt ist. Der vorhandene Wasserdampf wird langsamer vermindert, die Eisübersättigung langsamer abgebaut und es bleibt daher mehr Zeit, um Eiskristalle zu nukleieren.

Wie schon im vorherigen Kapitel zu der relativen Eisfeuchte bei Eisnukleation zeigt sich auch für die Anzahlkonzentration der Eiskristalle in der AIDA ein Unterschied zwischen SA-

und AS-Aerosol. Die Parametrisierung der Cirruswolkenbildung durch homogenes Gefrieren von Kärcher and Lohmann (2002a), basierend auf der Parametrisierung des homogenen Gefrierens von unterkühlten Lösungströpfchen nach Koop et al. (2000), erlaubt eine Abschätzung der Konzentration der Eiskristalle in Abhängigkeit von der Auftriebsgeschwindigkeit (d. h. der Kühlrate). Die Kühlraten in der AIDA lassen sich bei Annahme eines adiabatischen Temperaturgradienten entsprechend umrechnen ($w = (c_p / g) \cdot -(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$; wobei c_p die spezifische Wärmekapazität der Luft ist und g die Schwerkraftsbeschleunigung ist).

Die entsprechenden Werte für die Anzahlkonzentration der Eiskristalle der Cirrusparametrisierung nach Kärcher and Lohmann (2002a) für die SA und AS-Experimente sind in Abbildung 3.5 auf Seite 3.5, linkes Bild, eingezeichnet.

Man sieht, dass die Parametrisierung mit den Messungen gut übereinstimmt. Bei 220 und 209 K unterschätzt die Parametrisierung allerdings die Anzahlkonzentration der bei den AS-Experimenten gebildeten Eiskristalle leicht. Bei den anderen Temperaturniveaus sind dagegen die gemessenen Werte für die SA-Experimente niedriger als die der Parametrisierung. Insgesamt ergibt sich daraus das Bild, dass die SA-Aerosole während den AIDA-Experimenten ineffizienter waren als erwartet. Die höheren Werte für $N_{\text{eis,max}}$ für die AS-Aerosole können gut mit den Temperatur- und Kühlratenbedingungen erklärt werden. Die gute Übereinstimmung mit der Parametrisierung von Kärcher and Lohmann (2002a) gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass die Eiskristalle bei den AS-Experimenten über den homogenen Gefrierprozess gebildet wurden und heterogene Eiskeime nicht beteiligt waren.

Allerdings sollte beachtet werden, dass die Kühlraten während den AIDA-Experimenten relativ hoch liegen. Bei diesen Werten ergibt das detaillierte Prozessmodell von Kärcher and Lohmann (2002a) etwas höhere Werte für die Anzahlkonzentration der gebildeten Eiskristalle als die einfache Parametrisierung. Außerdem bekommt bei diesen Kühlraten auch die Aerosolgrößenverteilung einen zunehmenden Einfluss, wobei Kärcher and Lohmann (2002a) einen leichten indirekten Aerosol nicht ausschließen. Zusätzliche Prozessstudien mit den an der AIDA gewonnenen Daten würden daher helfen, die Einflüsse von Temperatur, Kühlrate bei Eiskernung, Aerosoltyp und Aerosolgrößenverteilung auf die Anzahl der produzierten Eiskristalle besser zu verstehen.

3.3.2 Experimente zum heterogenen Gefrierprozess

Die Werte für $N_{\text{eis,max}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ für die einzelnen Experimente mit den heterogenen Eiskeimen sind in den Tabellen 3.6 (SOOT, SOOT+AS und SOOT+SA, Seite 70) und 3.7 (ATD und SD, Seite 77) in gleicher Weise wie in Tabelle 3.5 für die homogenen Gefrierexperimente aufgelistet.

Tabelle 3.6: Wie Tabelle 3.5, jedoch für SOOT, SOOT+SA und SOOT+AS; Bestimmung $N_{\text{eis,max}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ aus: ^F FTIR-Spektren; ^P PCS2000-Daten; ^W WELAS-Daten

Exp.-ID	$T_{\text{gas,nuk}}$ [K]	$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ [K min ⁻¹]	$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ [% min ⁻¹]	$N_{\text{eis,max}}$ [cm ⁻³]	$N_{\text{aero,nuk}}$ [cm ⁻³]	$N_{\text{eis,max,rel}}$ [%]	$d_{\text{eis,max}}$ [μm]
Ergebnisse für die Experimente mit reinen Rußpartikeln (SOOT)							
IN02_62_A1	235.2	-1.3	14	^P 320 ± 96	1385	23.1	--
IN02_63_A2	235.0	-1.3	14	^P 380 ± 114	1168	32.5	--
IN02_65_A4	233.3	-1.3	14	^P 160 ± 48	566	23.0	--
IN03_27_A1	224.0	-2.8	34	^W 72 ± 20	4881	1.48	^W 5.4 ± 1.5
IN03_28_A2	223.8	-2.9	35	^W 79 ± 20	3599	2.18	^W 6.1 ± 2.0
IN03_29_A3	223.7	-1.5	18	^W 30 ± 9	2701	1.11	--
IN02_145_A2	220.7	-2.6	44	^F 220 ± 44	2791	7.88	^F 7.0 ± 0.7
IN03_30_A1	208.4	-2.3	33	^W 114 ± 30	1901	6.01	^W 2.2 ± 0.6
IN03_32_A3	208.4	-1.0	13	^W 43 ± 12	1015	4.21	^W 3.0 ± 0.9
IN03_33_A4	208.4	-0.6	7	^W 25 ± 7	747	3.35	^W 3.4 ± 0.9
IN03_34_A5	208.2	-0.7	6	^W 20 ± 6	543	3.68	^W 4.5 ± 1.2
IN03_44_A1	193.0	-1.3	24	^W 112 ± 33	812	13.8	^W 1.0 ± 0.3
IN03_45_A2	193.2	-1.5	27	^W 93 ± 27	591	15.8	^W 1.0 ± 0.3
IN03_46_A3	193.5	-1.2	20	^W 74 ± 20	430	17.1	^W 1.1 ± 0.3
IN03_47_A4	193.6	-1.3	23	^W 65 ± 20	315	20.6	^W 1.2 ± 0.3
IN03_48_A5	193.4	-0.6	10	^W 37 ± 12	226	16.2	^W 1.5 ± 0.4
Ergebnisse für die Experimente mit SA-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+SA)							
IN02_39_A1	230.2	-2.8	34	^P 125 ± 36	31263	0.40	--
IN02_13_A1	209.0	-2.5	42	^P 80 ± 24	3478	2.30	--
IN02_14_A2	209.4	-2.8	47	^F 82.3 ± 16	2533	3.25	^F 4.6 ± 0.5
IN02_49_A1	201.4	-1.3	22	^F 39.2 ± 8.0	56140	0.07	^F 4.0 ± 0.4
IN02_50_A2	201.7	-1.9	34	^F 64.0 ± 12	38363	0.17	^F 4.5 ± 0.5
IN02_51_A1	203.7	-2.0	35	^F 395 ± 80	41664	0.95	^F 2.8 ± 0.3
IN02_152_A1	197.9	-1.3	23	^P 150 ± 45	17734	0.85	--
Ergebnisse für die Experimente mit AS-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+AS)							
IN02_154_A1	196.6	-0.9	9	^P 120 ± 36	8471	1.42	--
IN02_155_A2	197.5	-1.1	33	^P 110 ± 33	6090	1.81	--

Reine und beschichtete Rußpartikel – SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS

Für die Experimente mit reinen Rußpartikeln liegt der vollständigste Datensatz dieser drei Aerosoltypen vor. Für SA-beschichtete Rußpartikel fehlen dagegen Ergebnisse für Experimente im Temperaturbereich um 220 K. Für AS-beschichtete Rußpartikel wiederum liegen Ergebnisse

nur für 197 K vor, und dabei auch nur für $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 193 bis etwa 235 K.

Die Ergebnisse für $N_{\text{eis,max}}$, $N_{\text{eis,max,rel}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ für die heterogenen Gefrierexperimente mit SOOT-, SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol werden gemeinsam in der Abbildung 3.7 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dabei sind wiederum nur diejenigen Experimente eingezeichnet, bei denen die Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ vergleichbar sind. Die Auswahl orientiert sich dabei an einem Wert von etwa -1.3 K min^{-1} , da hierfür die umfangreichste Stichprobe vorliegt. Bezüglich des Verlaufs von $d_{\text{eis,max}}$ kann allerdings nur eine Reihe für SOOT-Aerosol dargestellt werden, da für SOOT+SA-Aerosol die Werte für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ zu unterschiedlich sind. Für SOOT+AS-Aerosol sind keine Werte für $d_{\text{eis,max}}$ verfügbar.

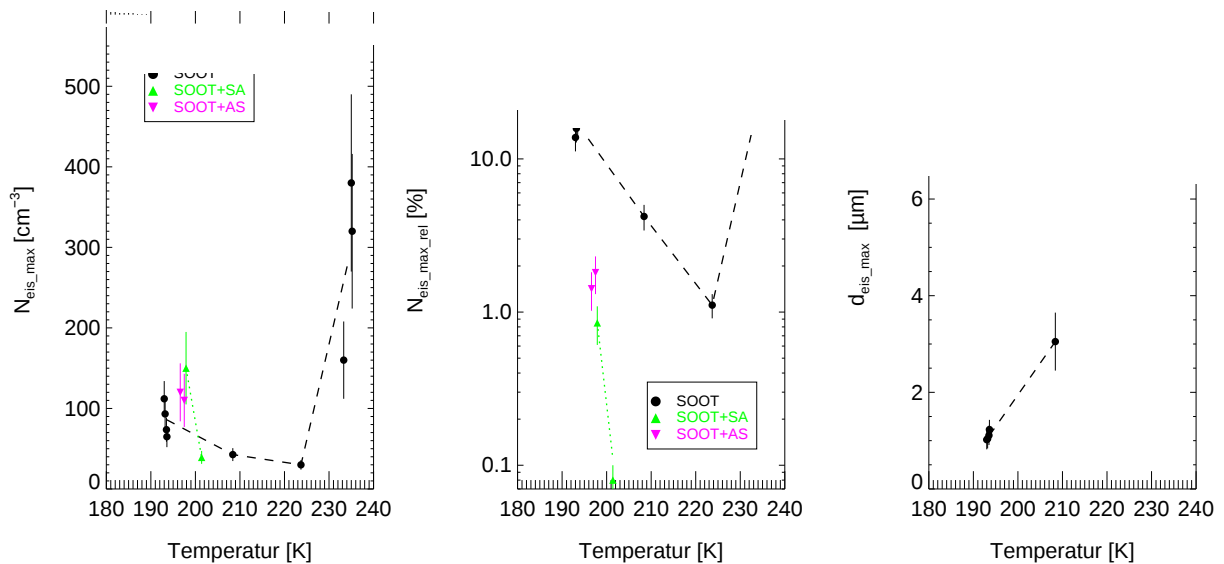


Abbildung 3.7: Wie Abbildung 3.5, jedoch für heterogene AIDA-Eisnukleationsexperimente mit **reinen Rußpartikeln (schwarze Kreise, SOOT)**, **SA-beschichteten Rußpartikeln (grüne Dreiecke nach oben, SOOT+SA)** und **AS-beschichteten Rußpartikeln (pinkle Dreiecke nach unten, SOOT+AS)**. Dargestellt sind die Experimente mit vergleichbaren Werten für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (etwa -1.3 K min^{-1}) bzw. $(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$

Aus Abbildung 3.7, linkes und mittleres Bild, ist für reine Rußpartikel (schwarze Kreise) eine Temperaturabhängigkeit nicht eindeutig erkennbar. $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ steigen von etwa 224 bis 193 K an, jedoch liegen die entsprechenden Werte bei 235 K nicht niedriger, sondern sogar deutlich höher als bei der tiefsten Temperatur. Aufgrund des gleichförmigen Verlaufs von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ ist ein deutlicher Einfluss der unterschiedlichen Aerosolausgangskonzentrationen jedoch nicht zu erkennen.

Bezüglich der beschichteten Rußpartikel ist für SOOT+SA-Aerosol (Abbildung 3.7, grüne Dreiecke) eine deutliche Temperaturabhängigkeit sowohl für $N_{\text{eis,max}}$ als auch für $N_{\text{eis,max,rel}}$ zu sehen. Wie auch für die reinen Rußpartikel ist aufgrund des gleichförmigen Verlaufs der beiden Größen kein deutlicher Einfluss der Aerosolausgangskonzentration zu bemerken. Allerdings schränkt der enge Temperaturbereich diese Aussage ein. Für SOOT+AS-Aerosol lässt sich

wegen der wenigen Datenpunkte und deren Unsicherheiten kein Verhaltensmuster erkennen.

Der Vergleich der drei Aerosoltypen untereinander zeigt, dass bei Temperaturen unter 200 K die beschichteten Rußpartikel tendenziell eine höhere absolute Anzahlkonzentration von Eiskristallen nukleieren. Betrachtet man allerdings die prozentualen Anteile $N_{\text{eis,max,rel}}$, so ist klar zu sehen, dass die reinen Rußpartikel etwa um eine Größenordnung effizienter sind. Bezüglich $N_{\text{eis,max,rel}}$ scheinen die AS-beschichteten Rußpartikel etwas effizienter zu sein als die SA-beschichteten Rußpartikel.

Für $d_{\text{eis,max}}$ liegen zwar nur Ergebnisse für reine Rußpartikel vor, aber die Abnahme des maximalen Durchmessers mit abnehmender Temperatur korrespondiert wiederum gut mit der gleichzeitigen Zunahme der Anzahlkonzentration der Eiskristalle, wobei sich die geringere Menge verfügbaren Wasserdampfs auf mehr Eiskristalle verteilt. Leider fehlen Werte für höhere Temperaturen bei vergleichbaren Werten für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$, aber die Werte in Tabelle 3.6 für die anderen Experimente bei 224 K deuten an, dass der geschilderte Trend sich fortsetzt.

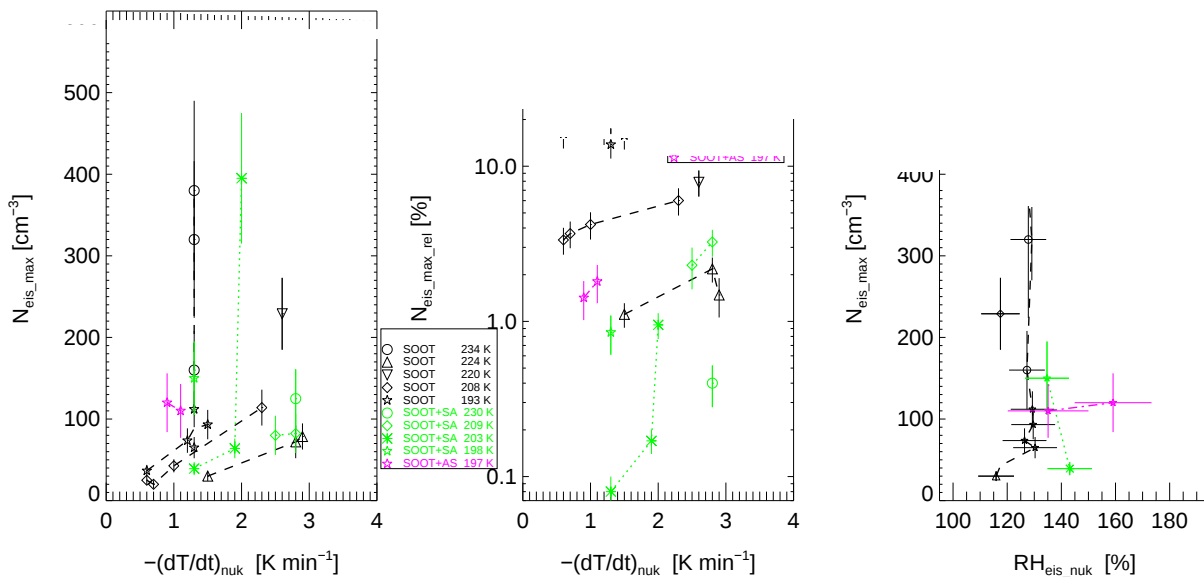


Abbildung 3.8: Wie Abbildung 3.6, jedoch für heterogene AIDA-Eisnukleationsexperimente mit **reinen Rußpartikeln** (schwarze Symbole, SOOT), mit **SA-beschichteten Rußpartikeln** (grüne Symbole, SOOT+SA) und mit **AS-beschichteten Rußpartikeln** (pinke Symbole, SOOT+AS); Hinsichtlich des Einflusses von $\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$ sind nur Experimente mit vergleichbaren Werten für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (etwa -1.3 K min^{-1}) abgebildet.

Um für die verschiedenen Rußaerosole den Einfluss der Kühlrate auf die Anzahl der produzierten Eiskristalle zu studieren, werden in Abbildung 3.8 $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ in gleicher Weise, wie in Abbildung 3.6 auf Seite 67 beschrieben, dargestellt.

Für die Experimente mit SOOT-Aerosol ist für die Temperaturniveaus 224, 208 und 193 K eine klare Zunahme von $N_{\text{eis,max}}$ mit zunehmender Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ zu erkennen. Aufgrund des dazu gleichförmigen Verlaufs von $N_{\text{eis,max,rel}}$ ist ein Einfluss der Aerosolausgangskonzentration bei 224 und 208 K nicht zu bemerken. Bei den Experimenten bei 193 K bleibt der prozentuale Anteil in etwa konstant, weshalb die geringeren Werte für $N_{\text{eis,max}}$ auch auf die gleichfalls abnehmenden Werte von $N_{\text{aero,nuk}}$ zurückgeführt werden könnten. Innerhalb die-

ser drei Temperaturniveaus spiegelt sich allerdings die Zunahme von $N_{\text{eis,max}}$ mit abnehmender Temperatur sehr gut wieder. Wie auch in Abbildung 3.7 passen die Punkte bei 235 K nicht in dieses Muster. Einerseits liegen die Werte von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ trotz höherer Temperatur über denjenigen der anderen Experimente, andererseits variiert $N_{\text{eis,max}}$ sehr stark bei gleichbleibender Kühlrate. Für 220 K liegt nur ein Datenpunkt vor, wobei dieser ebenfalls relativ zu dem vergleichbaren Temperaturniveau von 224 K zu hoch liegt.

Bezüglich der Ergebnisse für SOOT+SA-Aerosol ist ebenfalls ein Anstieg von $N_{\text{eis,max}}$ und von $N_{\text{eis,max,rel}}$ mit zunehmender Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ zu sehen, der jedoch wegen der wenigen Punkte nicht eindeutig ist. Für die Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ von $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ ist jedoch erkennbar, dass bei vergleichbaren Kühlraten $N_{\text{eis,max}}$ mit abnehmender Temperatur tendenziell ansteigt. Allerdings fällt auch hier der Datenpunkt bei 230 K aus diesem Zusammenhang heraus.

Die wenigen verfügbaren Daten für SOOT+AS-Aerosol lassen nur eine Interpretation im Vergleich zu den anderen Aerosoltypen zu. Betrachtet man die absolute Anzahlkonzentration gebildeter Eiskristalle, produzieren die beschichteten Rußpartikel bei Temperaturen unter 200 K tendenziell mehr Eiskristalle als unbehandelter Ruß. Berücksichtigt man allerdings den prozentualen Anteil gefrorener Partikel an der Aerosolausgangskonzentration, ist klar zu erkennen, dass die reinen Rußpartikel deutlich effizientere Eiskeime sind. Dies betrifft alle hier dargestellten Temperaturniveaus. Bei den beschichteten Rußpartikeln sind die SOOT+AS-Aerosole tendenziell auch bei vergleichbaren Kühlraten die effizienteren Eiskeime als die SOOT+SA-Aerosole.

Bei dem Einfluss von $RH_{\text{eis,nuk}}$ auf $N_{\text{eis,max}}$ ist gut zu erkennen, dass bei den beschichteten Rußpartikeln höhere Eisübersättigungen benötigt werden, um die gleiche Anzahlkonzentration von Eiskristallen zu bilden wie reine Rußpartikel. Außerdem scheinen reine Rußpartikel in einem engen Bereich von RH_{eis} als Eiskeime zu fungieren.

Bezüglich der Größe $d_{\text{eis,max}}$ der Eiskristalle bei veränderter Kühlrate ist wiederum festzustellen, dass dieser entgegengesetzt zur Anzahlkonzentration der gebildeten Eiskristalle verläuft (s. Tab. 3.6). Da bei vergleichbarer Temperatur das Angebot an verfügbarem Wasserdampf annähernd gleich bleibt (siehe auch Kapitel 3.4), hängt der maximale Durchmesser im wesentlichen von der Anzahlkonzentration der gebildeten Eiskristalle ab.

Die Größe der Eiskristalle und der Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken wird ebenso wie bei den homogenen Gefrierexperimenten von den Wasserflüssen von den eisbedeckten Wänden beeinflusst. Dabei muss der tatsächliche Anteil des von der Wand nachgelieferten Wassers IWC_{wand} am gemessenen Eiswassergehalt berücksichtigt werden. Dieser Anteil macht bei den Experimenten bei etwa 230 K zwischen 10 und 20 % aus und steigt bei Temperaturen um 185 K auf etwa 90 % (siehe auch Ergebniskapitel 3.4 zum Eiswassergehalt).

Hinsichtlich der Unsicherheiten von $N_{\text{eis,max}}$, $N_{\text{eis,max,rel}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ muss bei den heterogenen Gefrierexperimenten zusätzlich berücksichtigt werden, dass die Werte von drei verschiedenen Messgeräten stammen (FTIR-Messungen bzw. die beiden optischen Partikelzähler PCS2000 und WELAS). Die Gründe für die jeweiligen Unsicherheiten der drei Geräte wurden schon erwähnt (siehe Kapitel 2.1.4). Die Werte für $N_{\text{eis,max}}$ der einzelnen Geräte weichen im

Mittel etwa 20 % voneinander ab, wobei die optischen Partikelzähler die FTIR-Werte bei den höheren Temperaturen tendenziell über- und bei den tieferen Temperaturen tendenziell unterschätzen.

Bei den Anzahlkonzentrationen der Eiskristalle für die SOOT-Experimente fallen die hohen Werte bei 235 (IN02_62 - IN02_65) bzw. bei 220 K (IN02_145) auf. Dabei liegen die Werte für $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ jeweils höher als es das Verhalten entsprechend der Temperaturabhängigkeit erwarten ließe. Einerseits gehören diese Experimente allesamt zu der Kampagne IN02, während die anderen komplett zur IN03-Kampagne gehören. Andererseits sind die Werte bei 235 K aus PCS2000-Daten ermittelt worden und der Wert bei 220 K aus FTIR-Spektren, während die restlichen Daten wiederum komplett aus WELAS-Daten erhalten wurden. Dies würde nahelegen, dass gerätebedingte Fehler und Unsicherheiten dieses uneinheitliche Verhalten verursacht haben. Da die Abweichungen zwischen den Geräten aber nicht so hoch sind, dass sie die Werte in Richtung des erwarteten Temperaturschemas verschieben könnten, sind die Gründe eher in Unterschieden bei Experimentvorbereitung und -durchführung zwischen den beiden Kampagnen zu suchen. Da es dafür aber keinen ersichtlichen Hinweis gibt (gerade die Aerosol-erzeugung wurde gleichermaßen durchgeführt), ist eine nachträgliche Überprüfung schwierig.

Diskussion der Ergebnisse für reine und beschichtete Rußpartikel

Ein deutlicher Einfluss der Aerosolausgangskonzentrationen auf die Eiskristallanzahl ist für keinen der drei Aerosoltypen zu sehen. Die Werte von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ verhalten sich sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch von der Kühlrate bei Eisnukleation gleichförmig, weshalb sich das Verhalten nicht mit sinkenden oder steigenden Aerosolausgangskonzentrationen allein erklären lässt. Nur bei den Experimenten bei 193 K mit SOOT-Aerosol könnten die konstanten Werte für $N_{\text{eis,max,rel}}$ auf die gleichfalls mit $N_{\text{eis,max}}$ sinkenden Werte für $N_{\text{aero,nuk}}$ zurückzuführen sein. Andererseits liegen besonders bei den Experimenten mit beschichteten Rußpartikeln die Konzentrationen sehr hoch (zwischen $2500 - 56000 \text{ cm}^{-3}$), ohne dass dies einen nennenswerten Einfluss auf die absolut produzierten Eiskristallanzahl hätte.

Bei den reinen Rußpartikeln ist bezüglich $N_{\text{eis,max,rel}}$ der Einfluss der Temperatur ausgeprägter als derjenigen der Kühlrate. Dagegen scheint die Kühlrate hinsichtlich der absoluten Anzahl gebildeter Eiskristalle einen stärkeren Einfluss zu haben, da der gleiche Wert für $N_{\text{eis,max}}$ nicht nur durch sinkende Temperaturen, sondern auch durch höhere Kühlraten erreicht wird.

Bei den Unterschieden zwischen den Rußaerosol zeigt sich, dass die reinen Rußpartikel eindeutig die effizienteren Eiskeime sind. Dies wird durch die höheren Anteile der Eiskristalle an der Aerosolausgangskonzentration sowie der niedrigeren Eisfeuchte für die Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ gegenüber den beschichteten Rußpartikeln deutlich. Eine Beschichtung wirkt sich anscheinend negativ auf die Eisnukleationseffizienz aus. Das leicht unterschiedliche Verhalten von SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol lässt aufgrund der wenigen Werte keine definitiven Schlüsse zu. Außerdem zeigte sich für die Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ (siehe Kapitel 3.2) kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Aerosoltypen, weshalb auch für $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ keine deutlichen Unterschiede zu erwarten sind.

Mineralstaubpartikel – Arizona Test Dust und Saharastaub

Die Experimente mit Mineralstaubpartikeln im Temperaturbereich 194 - 238 K wurden hauptsächlich während der IN03-Kampagne durchgeführt. Bei dieser Kampagne wurde auch das erstmals Saharastaub (SD) als Eiskeim in der AIDA eingesetzt, weshalb hier nur zwei Temperaturniveaus gezeigt werden können. Aus der IN02-Kampagne liegen für Arizona Test Dust (ATD) als Mineralstaubpartikel noch mehrere Experimente bei 222 K vor. Des weiteren konnte noch ein Experiment bei 237 K ausgewertet werden. Die Auswertung hinsichtlich $N_{\text{eis,max}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ erfolgte hauptsächlich aus Daten des WELAS-Gerätes. FTIR-Daten liegen im wesentlichen nur für die Experimente bei 222 K vor. Für das Experiment bei 237 K liegen Daten für $N_{\text{eis,max}}$ nur von dem PCS2000-Gerät vor (s. Tab. 3.7).

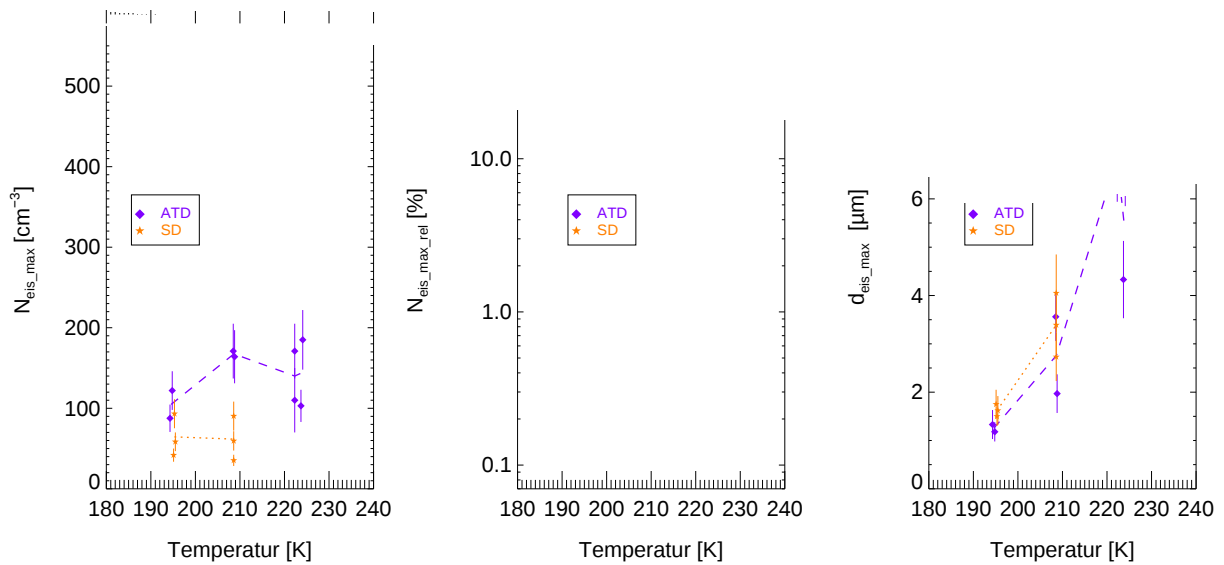


Abbildung 3.9: Wie Abbildung 3.5, jedoch für heterogene AIDA-Eisnukleationsexperimente mit **Arizona Test Dust (ATD, violette Rauten)** und mit **Saharastaub (SD, orangene Sterne)**. Dargestellt sind die Experimente mit vergleichbaren Werten für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (zwischen 1.0 und 1.5 K min⁻¹).

Die Ergebnisse für $N_{\text{eis,max}}$, $N_{\text{eis,max,rel}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ für die Experimente mit ATD- und SD-Aerosol werden gemeinsam in Abbildung 3.9 gleichermaßen wie zuvor für die anderen Gefrierexperimente (Abbildungen 3.5 und 3.7) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Für ATD-Mineralstaubpartikel ist bezüglich $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ keine klare Temperaturabhängigkeit erkennbar. Von 224 K über 209 K zu 194 K steigen die Werte zuerst und sinken dann wieder, wobei dieser Trend aufgrund der Unsicherheiten für $N_{\text{eis,max}}$ nicht signifikant ist. Aufgrund des gleichförmigen Verlaufs von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ ist kein deutlicher Einfluss der Aerosolausgangskonzentration auf die Werte auszumachen.

Ähnliches gilt für die SD-Mineralstaubpartikel. Weil nur für zwei Temperaturniveaus Datenpunkte vorliegen und aufgrund der Unsicherheiten für $N_{\text{eis,max}}$ ist keine deutliche Temperaturabhängigkeit zu sehen. Mit niedrigerer Temperatur steigt zwar der prozentuale Anteil gefrorener Partikel, aber die absolute Anzahl gebildeter Eiskristalle bleibt gleich. Ob dies allerdings ein

Effekt der geringeren Werte für $N_{\text{aero,nuk}}$ gegenüber der höheren Temperatur ist, könnte nur bei konstanten Aerosolausgangskonzentrationen sicher geklärt werden.

Bei den Ergebnissen für die Mineralstaubpartikel fällt auf, dass der Anteil der gefrorenen Partikel wesentlich höher liegt als bei den anderen Aerosoltypen (siehe Abbildungen 3.5 und 3.7), obwohl die absolute Anzahl entstandener Eiskristalle vergleichbar oder sogar deutlich geringer ist.

Beim Vergleich der beiden Mineralstaubtypen zeigt sich, dass die ATD-Partikel anscheinend die effizienteren Eiskeime als die SD-Partikel sind, da $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ für die ATD-Partikel bei allen Temperaturniveaus jeweils höher liegt als bei den SD-Partikeln.

Bezüglich der Größe der Eiskristalle ist der Anstieg von $d_{\text{eis,max}}$ mit zunehmender Temperatur klar zu sehen. Aufgrund des uneinheitlichen Verhaltens der absoluten Anzahlkonzentrationen der Eiskristalle mit sinkender Temperatur ist die gleichzeitige Abnahme von $d_{\text{eis,max}}$ hauptsächlich auf das geringere Angebot an verfügbarem Wasserdampf bei geringerer Temperatur zurückzuführen. Bei den ATD-Mineralstaubpartikeln ist $d_{\text{eis,max}}$ bei 224 K jedoch leicht niedriger gegenüber den Werten bei 222 K. Dies dürfte in den Unsicherheiten der einzelnen Messgeräte hinsichtlich der Messung der Größe der Eiskristalle liegen. Die jeweils leicht höheren Werte für SD- als für ATD-Mineralstaubpartikel korrespondieren gut mit den entsprechend geringeren Werten für $N_{\text{eis,max}}$.

Um für die beiden Mineralstaubtypen den Einfluss der Kühlrate auf die Anzahl der produzierten Eiskristalle zu studieren, werden in Abbildung 3.10 $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ in gleicher Weise wie in den Abbildungen 3.6 (SA, AS) und 3.8 (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS) beschrieben, dargestellt.

Für SD-Mineralstaubpartikel ist eine deutliche Zunahme sowohl von $N_{\text{eis,max}}$ als auch von $N_{\text{eis,max,rel}}$ mit zunehmender Kühlrate bei Eisnukleation $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ zu sehen. Während für die absolute Anzahlkonzentration wiederum kaum eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen ist, nimmt der prozentuale Anteil gefrorener Partikel an $N_{\text{aero,nuk}}$ dagegen mit abnehmender Temperatur zu. Aufgrund der gleichförmigen Verläufe von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ ist der Einfluss der Kühlrate wesentlich deutlicher als derjenige der Aerosolausgangskonzentration.

Für die ATD-Mineralstaubpartikel zeigt sich für $N_{\text{eis,max}}$ ebenfalls eine Zunahme bei steigenden Beträgen von $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$. Dies ist am deutlichsten für die Experimente bei 194 und 224 K. Bei den Experimenten bei 209 und 222 K steigen die absoluten Anzahlkonzentrationen zwar an, allerdings variieren die Werte bei den jeweils höchsten Kühlraten stark. Bei 209 K liegen die Werte für $N_{\text{eis,max}}$ zwischen 104 und 335 cm^{-3} bei Werten von -2.3 bzw. -2.2 K min^{-1} . Bei 222 K variieren die Werte zwischen 276 und 484 cm^{-3} bei Werten von -2.2 bzw. -2.1 K min^{-1} . Der prozentuale Anteil $N_{\text{eis,max,rel}}$ zeigt dagegen kaum eine Abhängigkeit von der Kühlrate bei Eisnukleation. Die annähernd konstanten Anzahlkonzentrationen von Eiskristallen $N_{\text{eis,max,rel}}$ innerhalb eines Temperaturniveaus bei sinkenden Aerosolausgangskonzentrationen in aufeinanderfolgenden Experimenten und gleichzeitig abnehmender Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (s. Tab. 3.7) bedeuten, dass $N_{\text{eis,max}}$ stark von der Aerosolausgangskonzentration beeinflusst ist. Zudem ist in Abbildung 3.10 auch kein einheitliches Verhalten von $N_{\text{eis,max}}$ bzw. $N_{\text{eis,max,rel}}$ mit veränderter Temperatur zu erkennen.

Tabelle 3.7: Wie Tabelle 3.5, jedoch für ATD und SD; Bestimmung $N_{\text{eis,max}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ aus: ^F FTIR-Spektren;^P PCS2000-Daten; ^W WELAS-Daten

Exp.-ID	$T_{\text{gas_nuk}}$ [K]	$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ [K min ⁻¹]	$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$ [% min ⁻¹]	$N_{\text{eis,max}}$ [cm ⁻³]	$N_{\text{aero,nuk}}$ [cm ⁻³]	$N_{\text{eis,max_rel}}$ [%]	$d_{\text{eis,max}}$ [μm]
Ergebnisse für die Experimente mit Arizona Test Dust (ATD)							
IN02_67_A1	237.9	-2.4	13	^P 110 ± 33	357	30.8	--
IN03_1_A1	224.2	-2.9	15	^W 317 ± 90	494	64.1	^W 3.1 ± 0.9
IN03_2_A2	224.1	-1.6	19	^F 185 ± 47	354	52.0	^F 6.6 ± 0.7
IN03_3_A3	223.7	-1.4	15	^W 103 ± 30	254	40.8	^W 4.3 ± 1.2
IN02_147_A1	222.7	-2.1	24	^F 484 ± 96	626	77.4	^F 5.6 ± 0.6
IN02_148_A2	222.4	-2.2	26	^F 276 ± 54	404	68.2	^F 6.6 ± 0.7
IN02_149_A3	222.3	-1.8	21	^F 171 ± 34	255	66.9	^F 7.1 ± 0.7
IN02_150_A4	222.3	-1.7	20	^P 110 ± 33	164	67.1	^F 6.6 ± 0.7
IN03_4_A1	209.1	-2.2	26	^W 335 ± 99	440	76.1	^W 1.8 ± 0.5
IN03_5_A2	208.7	-2.3	24	^W 256 ± 75	330	77.6	^W 2.0 ± 0.6
IN03_6_A3	208.8	-1.2	12	^W 164 ± 48	245	66.9	^W 2.0 ± 0.6
IN03_7_A4	208.5	-1.2	10	^F 171 ± 34	175	97.6	^F 3.6 ± 1.0
IN03_8_A5	208.5	-2.3	31	^W 104 ± 30	119	87.0	^W 3.2 ± 0.9
IN03_9_A6	208.4	-1.0	16	^W 72 ± 21	90	79.8	^W 3.1 ± 0.9
IN03_21_A1	194.5	-1.8	27	^W 154 ± 45	282	54.7	^W 1.1 ± 0.3
IN03_22_A2	194.8	-1.5	19	^W 122 ± 36	207	58.9	^W 1.2 ± 0.3
IN03_23_A3	194.3	-0.8	11	^W 88 ± 24	148	59.3	^W 1.3 ± 0.3
IN03_24_A4	194.5	-0.8	15	^W 68 ± 21	106	64.3	^W 1.4 ± 0.4
IN03_25_A5	194.7	-0.3	11	^W 40 ± 12	73	54.8	^W 1.5 ± 0.4
Ergebnisse für die Experimente mit Saharastaub (SD)							
IN03_10_A1	208.7	-2.7	37	^W 265 ± 75	492	53.8	^W 2.0 ± 0.6
IN03_11_A2	208.8	-2.1	29	^W 143 ± 40	363	39.4	^W 2.6 ± 0.6
IN03_12_A3	208.6	-1.4	21	^W 90 ± 27	269	33.6	^W 2.7 ± 0.7
IN03_13_A4	208.6	-1.3	16	^W 60 ± 18	193	30.8	^W 3.4 ± 0.9
IN03_14_A5	208.6	-1.0	15	^W 35 ± 11	139	25.4	^W 4.0 ± 1.2
IN03_16_A1	195.5	-1.7	27	^W 129 ± 39	253	50.9	^W 1.3 ± 0.3
IN03_17_A2	195.3	-1.5	26	^W 93 ± 27	186	50.1	^W 1.5 ± 0.4
IN03_18_A3	195.5	-1.1	18	^W 58 ± 18	139	42.0	^W 1.6 ± 0.4
IN03_19_A4	195.1	-1.1	16	^W 42 ± 12	99	42.2	^W 1.7 ± 0.5

Betrachtet man die beiden Aerosoltypen untereinander, so ist auch in dieser graphischen Auftragung die höhere Effizienz der ATD- gegenüber den SD-Mineralstaubpartikeln zu erkennen. Bei vergleichbaren Aerosolausgangskonzentrationen $N_{\text{aero,nuk}}$ und vergleichbaren Temperaturen liegen für die ATD-Partikel $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ jeweils höher.

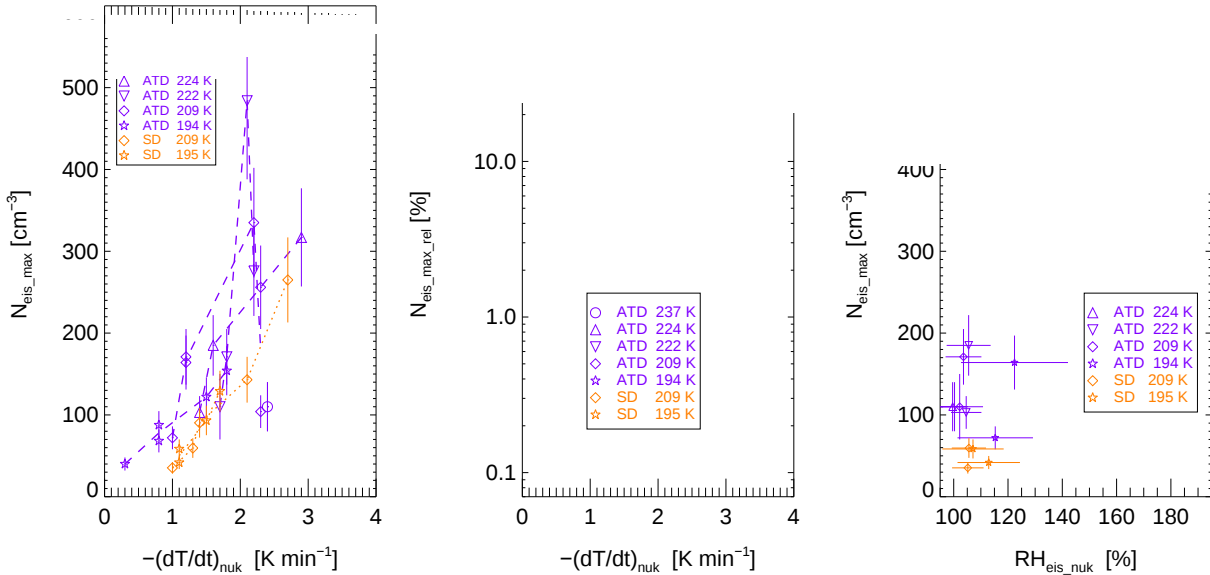


Abbildung 3.10: Wie Abbildung 3.6, jedoch für heterogene AIDA-Eisnukleationsexperimente mit **Arizona Test Dust (ATD, violette Symbole)** und **Saharastaub (SD, orangene Symbole)**; Hinsichtlich des Einflusses von $RH_{\text{eis,nuk}}$ sind nur Experimente mit vergleichbaren Werten für $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (zwischen 1.0 und 1.5 K min^{-1}) abgebildet.

Bei dem Einfluss von $RH_{\text{eis,nuk}}$ auf $N_{\text{eis,max}}$ ist gut zu erkennen, dass beide Mineralstaubpartikel bei niedrigen Eisfeuchten knapp über der Eissättigung und zudem in einem engen Bereich von RH_{eis} Eiskristalle nukleieren. Ebenso ist zu sehen, dass die ATD-Mineralstaubpartikel absolut mehr Eiskristalle generieren als SD-Mineralstaubpartikel.

Bezüglich des Verhaltens der Größe $d_{\text{eis,max}}$ der Eiskristalle mit veränderter Kühlrate bei Eisnukleation ist wiederum festzustellen, dass dieser entgegengesetzt zu den Werten für $N_{\text{eis,max}}$ innerhalb eines Temperaturniveaus verläuft (s. Tab. 3.7). Da das Angebot an verfügbarem Wasserdampf annähernd gleich bleibt, hängt der maximale Durchmesser daher im wesentlichen von der Anzahlkonzentration der Eiskristalle ab.

Hinsichtlich der Unsicherheiten für $N_{\text{eis,max}}$, $N_{\text{eis,max,rel}}$ und $d_{\text{eis,max}}$ gelten die gleichen Aussagen wie sie zuvor bei der Beschreibung der Gefrierexperimente mit SA, AS bzw. SOOT, SOOT+SA und SOOT+AS gemacht wurden.

Die Größe der Eiskristalle wird ebenso wie zuvor bei den Gefrierexperimenten mit den anderen Aerosoltypen von den Wasserflüssen von den eisbedeckten Wänden beeinflusst. Dabei muss wiederum IWC_{wand} berücksichtigt werden, der mit abnehmender Temperatur ansteigt (siehe auch Ergebniskapitel 3.4 zum Eiswassergehalt).

Diskussion der Ergebnisse für Mineralstaubpartikel

Im Gegensatz zu den zuvor behandelten Aerosoltypen ist für die Mineralstaubpartikel eine Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ von der Aerosolausgangskonzentration $N_{\text{aero,nuk}}$ festzustellen.

Allerdings ist für die Saharastaubpartikel auch ein deutlicher Einfluss der Kühlrate bei Eisknukleation $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ auf die Anzahlkonzentration der Eiskristalle $N_{\text{eis,max}}$ zu erkennen, da sowohl $N_{\text{eis,max}}$ als auch $N_{\text{eis,max,rel}}$ mit steigender Kühlrate zunehmen (s. Abb. 3.10). Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit ist das Bild jedoch nicht so klar, da bei vergleichbaren Kühlraten (s. Abb. 3.9) $N_{\text{eis,max,rel}}$ mit abnehmender Temperatur zwar steigt, $N_{\text{eis,max}}$ jedoch annähernd konstant bleibt, bei gleichzeitig niedrigeren Aerosolausgangskonzentrationen.

Für die ATD-Mineralstaubpartikel ist der Einfluss von $N_{\text{aero,nuk}}$ auf $N_{\text{eis,max}}$ jedoch deutlicher erkennbar. Zwischen den einzelnen Temperaturniveaus ist kein einheitlicher Trend zu höheren oder niedrigeren Werten von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ zu sehen (s. Abb. 3.10). Die absolute Anzahlkonzentration $N_{\text{eis,max}}$ sinkt daher mit abnehmender Aerosolausgangskonzentrationen $N_{\text{aero,nuk}}$ (oder umgekehrt). Wenn bei höheren (niedrigeren) Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ mehr (weniger) Eiskristalle generiert werden, kann dies daher ebenso an einer höheren (niedrigeren) Aerosolausgangskonzentration liegen.

Auf einen Einfluss von $N_{\text{aero,nuk}}$ auf $N_{\text{eis,max}}$ deutet auch das Experiment IN03_8_A5 (209 K) hin, bei dem bei höherer Kühlrate (-2.3 K min^{-1}), aber niedrigerer Aerosolausgangskonzentration (etwa 120 cm^{-3}) gegenüber den beiden vorherigen Experimenten (IN03_6 und IN03_7; -1.2 K min^{-1} ; $245 - 175 \text{ cm}^{-3}$) deutlich weniger Eiskristalle (104 cm^{-3} gegenüber 170 cm^{-3}) entstehen (siehe Tabelle 3.7). Die niedrigere Aerosolausgangskonzentration könnte limitierend für die niedrigere Eiskristallkonzentration des ATD-Experiments IN03_8_A5 gewesen sein.

Da also für die untersuchten Mineralstaubpartikel ein Einfluss der Aerosolausgangskonzentration wahrscheinlich ist, könnten die in der AIDA bei hoher Aerosolkonzentration generierten Eiswolken höhere Eiskristallkonzentrationen aufweisen als natürliche, an Mineralstaub gebildete Cirruswolken.

Messungen der Mineralstaubkonzentrationen und ihrer Funktion als heterogene Eiskeime in der oberen Troposphäre liegen kaum vor. DeMott et al. (2003a) konnten innerhalb einer Luftschicht über Florida, die mit Staub aus Nordafrika belastet war, Messungen heterogener Eiskeime mit einer „Continuous Flow Diffusion Chamber“ realisieren. Diese Messungen wurden bis zu Höhen von 5 km und bei einer Temperatur von etwa 236 K durchgeführt. Bei einer Gesamtaerosolkonzentration um 100 cm^{-3} lagen die Konzentrationen an heterogenen Eiskeimen zwischen 0.01 und 1.0 cm^{-3} . Abgesehen davon, dass der Anteil der Mineralstaubpartikel an der Gesamtaerosolkonzentration dabei nicht exakt bekannt ist (zwischen 1.0 und 100 cm^{-3}), deuten diese Zahlen auf eine geringere Eisknukleationseffizienz des über Florida gemessenen Mineralstaubs im Vergleich zu den in der AIDA eingesetzten Mineralstaubpartikeln hin. Möglicherweise waren die von DeMott et al. (2003a) detektierten heterogenen Eiskeime beschichtet. Wie bei den zuvor diskutierten AIDA-Experimenten mit Rußpartikeln gezeigt werden konnte, senkt eine Beschichtung reiner heterogener Eiskeime deren Eisknukleationseffizienz.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass ATD-Partikel effizientere Eiskeime als SD-Partikel sind. Dies wird an der jeweils höheren absoluten und relativen Eiskristallanzahl $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ sowohl bei der Auftragung gegen die Temperatur als auch gegen die Kühlrate deutlich (siehe Abbildungen 3.9 und 3.10). Zudem ist es daran zu sehen, dass die ATD-Partikel bei vergleichbarer Eiseinsatzfeuchte $RH_{\text{eis,nuk}}$ mehr Eiskristalle generieren als die SD-Partikel (siehe Abbildung 3.10, rechtes Bild).

Über die Gründe, weshalb die Mineralstäube so effiziente Eiskeime sind, kann hier nur spekuliert werden. Als Ursachen könnten die hohe spezifische Oberfläche und die Schichtladung enthaltener Tonminerale, an denen sich das polare Wassermolekül anlagern kann, in Frage kommen. Die Unterschiede zwischen den beiden Mineralstaubtypen zeigen, dass bei heterogenen Gefrierprozessen möglicherweise auch die chemische Ausprägung des Tonminerals eine Rolle spielt. Da Mineralstäube in der Atmosphäre aus vielen unterschiedlichen regionalen Quellen stammen, ist daher eine experimentelle Untersuchung verschiedener Mineralstaubtypen und ihrer Gefriereigenschaften wünschenswert. An der AIDA wurden entsprechend weitere Experimente mit anderen Mineralstaubtypen durchgeführt bzw. sind geplant.

3.3.3 Zusammenfassung und Relevanz der Ergebnisse für N_{eis} und d_{eis}

Zusammenfassung Anzahlkonzentration und Größe der AIDA-Eiskristalle

Bezüglich der Größe $d_{\text{eis,max}}$ der Eiskristalle der AIDA-Eiswolken ist die Zunahme mit steigender Temperatur (d. h. bei steigender Menge verfügbarem Wasserdampfs) für alle untersuchten Aerosoltypen klar zu erkennen. Bei veränderter Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ verhält sich $d_{\text{eis,max}}$ umgekehrt zu $N_{\text{eis,max}}$: nimmt $N_{\text{eis,max}}$ zu, sinkt $d_{\text{eis,max}}$ und umgekehrt.

In der folgenden Abbildung 3.11 ist die Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ von der Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ sowie die Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ von der Eiseinsatzfeuchte $RH_{\text{eis,nuk}}$ für alle untersuchten Aerosoltypen aus Vergleichs- und Übersichtsgründen noch einmal zusammengestellt – in gleicher Weise wie schon zuvor in den Abbildungen 3.6, 3.8 und 3.10.

Bei der Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ von der relativen Eisfeuchte bei Eisnukleation $RH_{\text{eis,nuk}}$ (rechte Bilder in Abbildung 3.11) ist ein klarer Zusammenhang von zunehmenden Konzentrationen bei höheren kritischen Eiseinsatzfeuchten nur für SA-Aerosol zu beobachten. Für die SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosole ist die Datenbasis zu gering, um dafür klare Aussagen machen zu können. ATD-, SD-, SOOT- und AS-Aerosole generieren Eiskristalle in einem relativ engen Bereich von RH_{eis} .

Für die homogenen Gefrierexperimente mit SA- und AS-Aerosol ist eine deutliche Zunahme von $N_{\text{eis,max}}$ mit abnehmender Temperatur und steigender Kühlrate festzustellen (linkes und rechtes Bild der oberen Reihe in Abbildung 3.11). Die absoluten Anzahlkonzentrationen $N_{\text{eis,max}}$ stimmen gut mit der Parametrisierung von Kärcher and Lohmann (2002a) überein, die wiederum auf der Parametrisierung des homogenen Gefrierprozesses von Koop et al. (2000) basiert. Die Ergebnisse für die homogenen Gefrierexperimente können daher sehr gut mit den Temperatur- bzw. Kühlratenbedingungen in der AIDA erklärt werden und die Aerosolausgangskonzentration zeigt keinen deutlichen Einfluss.

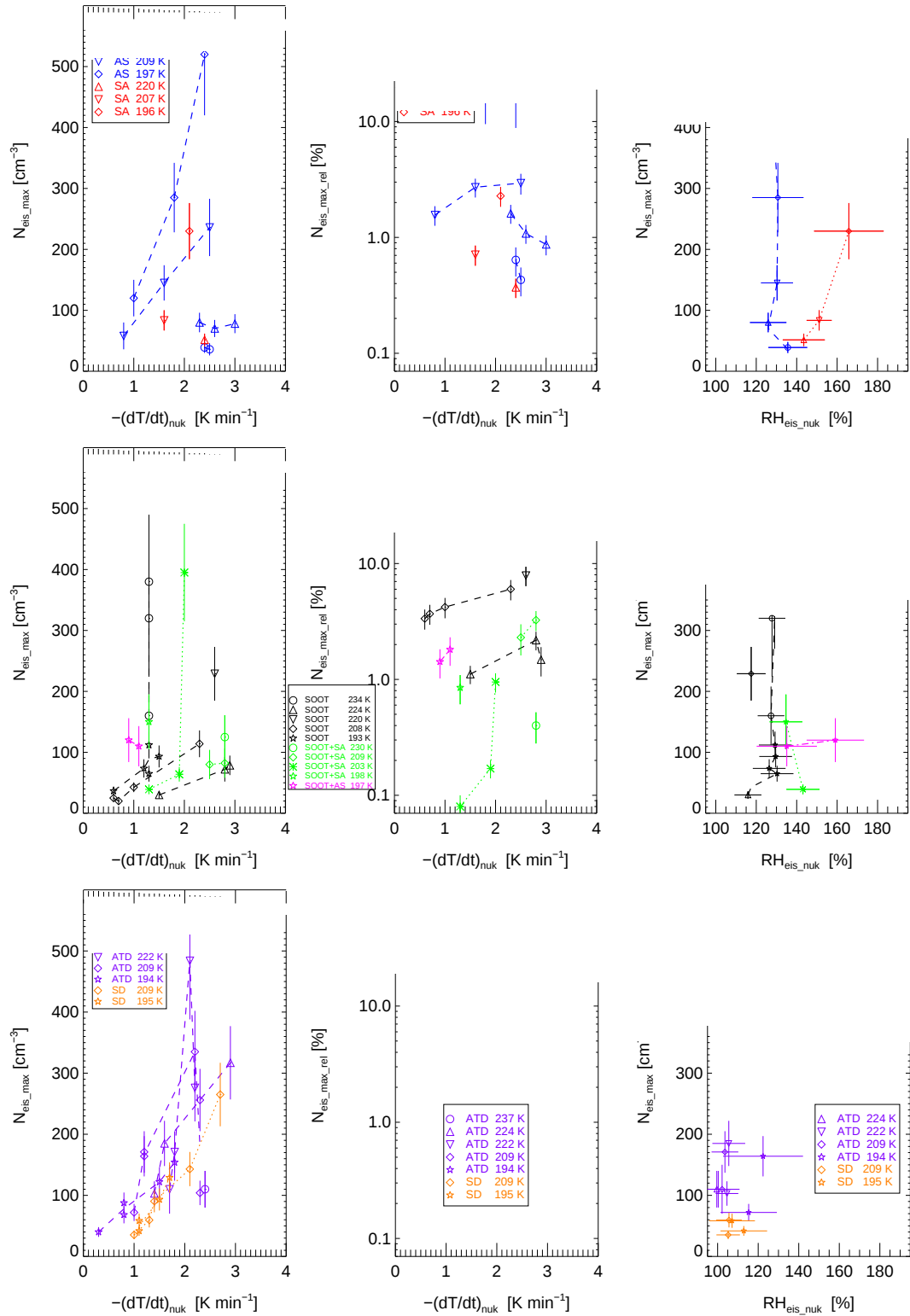


Abbildung 3.11: Wie Abbildungen 3.6 (obere Reihe: SA-Lösungströpfchen, rote Symbole, AS-Lösungströpfchen, blaue Symbole), 3.8 (mittlere Reihe: reine Rußpartikel, schwarze Symbole, SOOT, SA-beschichtete Rußpartikel, grüne Symbole, SOOT+SA, AS-beschichtete Rußpartikel, pinke Symbole, SOOT+AS) und 3.10 (untere Reihe: Arizona Test Dust, violette Symbole, ATD und Saharastaub, orangene Symbole, SD

Für die heterogenen Gefrierexperimente mit Rußaerosol ist keine eindeutige Zunahme der Eiskristallkonzentrationen mit sinkender Temperatur zu sehen (linkes und rechtes Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.11). Für die SOOT-Experimente zeigt sich außerdem, dass die gleichen Anzahlkonzentrationen $N_{\text{eis,max}}$ sowohl durch abnehmende Temperaturen als auch durch höhere Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ erreicht werden können (linkes Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.11). Ein deutlicher Einfluss der Aerosolausgangskonzentration auf $N_{\text{eis,max}}$ ist aufgrund der Verläufe von $N_{\text{eis,max}}$ und $N_{\text{eis,max,rel}}$ (linkes und mittleres Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.11) nicht abzuleiten.

Für die heterogenen Gefrierexperimente mit Mineralstaubpartikeln ist dagegen keine Abhängigkeit von $N_{\text{eis,max}}$ von der Temperatur erkennbar (linkes und rechtes Bild der unteren Reihe in Abbildung 3.11). Zudem ist ein Einfluss der Kühlrate $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ auf höhere Eiskristallkonzentrationen nur für SD-Partikel zu sehen. Für ATD-Partikel steigt zwar $N_{\text{eis,max}}$ mit höheren Kühlraten, $N_{\text{eis,max,rel}}$ bleibt dagegen annähernd konstant (linkes und mittleres Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.11). Dies weist auf einen Einfluss der Aerosolausgangskonzentration hin. Da außerdem, trotz der hohen Prozentsätze gefrorener ATD-Partikel nicht die in absoluten Zahlen höchsten Werte für $N_{\text{eis,max}}$ aller untersuchten Aerosoltypen generiert werden, deutet dies auf eine Limitierung durch die geringeren Werte für $N_{\text{aero,nuk}}$ im Vergleich zu den anderen Aerosoltypen hin.

Die unterschiedliche Gefrier-effizienz der verschiedenen Aerosoltypen hinsichtlich $N_{\text{eis,max,rel}}$ ist in den jeweils mittleren Bildern von Abbildung 3.11 gut zu erkennen. Die Eisnukleationseffizienz steigt von den SA-Lösungströpfchen über die beschichteten Rußpartikel (SOOT+SA und SOOT+AS), AS-Lösungströpfchen, reinen Rußpartikel (SOOT) zu den Mineralstaubpartikeln (SD und ATD) an, wobei die ATD-Partikel klar die höchsten prozentualen Anteile von Eiskristallen an der Aerosolausgangskonzentration erreichen. Eine Beschichtung der reinen Rußpartikel vermindert die Gefrier-effizienz. Ein ähnliches Verhalten wurde schon in Kapitel 3.2 für die höheren Eiseinsatzfeuchten $RH_{\text{eis,nuk}}$ der SOOT+SA und SOOT+AS-Aerosole gegenüber den SOOT-Aerosolen gefunden.

Für $N_{\text{eis,max,rel}}$ ist für alle untersuchten Aerosoltypen allerdings keine klare Zunahme mit höheren Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ zu sehen. Entweder liegen zu wenige Datensätze vor, die Werte für $N_{\text{eis,max,rel}}$ liegen bei höheren Kühlraten sogar geringer (im Falle von AS-Aerosol) oder $N_{\text{eis,max,rel}}$ verhält sich annähernd indifferent zu veränderten Kühlraten $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ (SOOT-Partikel bei 193 K und ATD-Partikel generell). Am deutlichsten ist der Einfluss der Kühlrate noch bei den SD-Partikeln zu sehen.

Die Zunahme der Gefrier-effizienz mit abnehmenden Temperaturen ist für die homogenen Gefrierexperimente mit SA- und AS-Aerosol gut zu erkennen. Für die heterogenen Gefrierexperimente ergibt sich keine eindeutige, entsprechende Abhängigkeit. Am deutlichsten ist sie noch für SOOT- und SD-Partikel zu beobachten.

Relevanz für atmosphärische Prozess

Wie schon zuvor in Kapitel 3.2.3 erwähnt, können für die Rußpartikelkonzentration in der oberen Troposphäre Werte zwischen etwa 0.1 und 1.0 cm^{-3} angenommen werden (Kärcher and Schumann, 2003). Die absoluten Werte für die durch reine Rußpartikel generierten Eiskristalle sollten in der AIDA daher höher liegen als es in der realen Atmosphäre der Fall wäre. Eine Beschichtung der Rußpartikel mit Schwefelsäure bzw. mit Ammoniumsulfat bewirkt zudem eine deutliche Verringerung der Eiskernkeimungs-effizienz und hat dadurch wiederum einen Einfluss auf die Cirruswolkenbildung. Diese setzt erst bei tieferen Temperaturen ein und die Eiskristallanzahl bleibt geringer als bei reinen Rußpartikeln. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Strahlungseigenschaften der Cirren.

Kärcher and Lohmann (2003) stellen mit ihrer mikrophysikalischen Parametrisierung der Cirruswolkenbildung fest, dass der Volumenanteil eines ungelösten Kerns in einem Aerosolpartikel (bzw. die Mächtigkeit der Beschichtung) nur dann einen Einfluss auf das Gefrierverhalten zeigt, wenn der Kern so klein ist (bzw. die Beschichtung hoch genug), dass der Gefriermechanismus nicht mehr von dem ungelösten Kern beeinflusst ist, und damit homogenes Gefrieren (bei entsprechend hohen Eiseinsatzfeuchten $RH_{\text{eis,nuk}}$) vorliegt. Dieser Übergang ist demnach nicht fließend, sondern macht sich erst ab einer minimalen Größe des ungelösten Kerns bemerkbar. Die AIDA-Experimente mit beschichteten Rußpartikeln passen gut in dieses Schema, da sie mit ihrer Eiskernkeimungs-effizienz besser mit den homogen gefrierenden SA- und AS-Aerosolen übereinstimmen als mit den heterogen gefrierenden reinen Rußpartikeln. In der Parametrisierung von Kärcher and Lohmann (2003) generieren zudem sehr schwach beschichtete heterogene Eiskeime (mit einer kritischen Eiseinsatzfeuchte von 100 - 110 %) eine Eiskristallkonzentration von etwa $20 - 40 \text{ cm}^{-3}$. Dies gilt bei einer Temperatur von 210 K und einer Auftriebsgeschwindigkeit von 0.5 m s^{-1} (entspricht einer Kühlrate von etwa -0.48 K min^{-1}). Dies fügt sich gut in den Verlauf von $N_{\text{eis,max}}$ gegen $(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$ für die AIDA-Experimente mit Mineralstaubpartikeln, aber auch für SOOT-Partikel ein (Abbildung 3.11, linke Bilder der mittleren und unteren Reihe). Eine sehr schwache Beschichtung scheint daher die Eigenschaften des heterogenen Keims nicht stark zu beeinflussen.

DeMott et al. (2003a) beobachteten während Feldmessungen Konzentrationen heterogener Eiskeime, die höchstwahrscheinlich Mineralstaubpartikel waren, zwischen 0.01 und 1.0 cm^{-3} . Cziczo et al. (2004) fanden in Residuen von Eiskristallen aus Cirruswolken in einer von Saharastaub beeinflussten Luftschicht einen dominanten Einfluss von reinen bzw. nur schwach beschichteten Mineralstaubpartikeln. Die in der AIDA ermittelten Ergebnisse legen nahe, dass die Anzahlkonzentration der durch Mineralstaubpartikel (vor allem ATD-Partikel) gebildeten Eiskristalle eine Abhängigkeit von der Aerosolausgangskonzentration aufweist. Einträge von Mineralstaub in die obere Troposphäre können daher einen deutlichen Einfluss auf die Anzahl und damit auch auf die Größe von Eiskristallen in Cirruswolken haben und damit wiederum einen indirekten Einfluss auf das Klima, indem die optischen Eigenschaften der Cirruswolken beeinflusst werden. Zudem zeigt die hohe Eiskernkeimungs-effizienz bei niedrigen Eisübersättigungen, dass sich Cirruswolken durch den Einfluss von Mineralstaubpartikeln schon bei deut-

lich höheren Temperaturen bilden können als im Fall einer Bildung der Cirruswolken über den homogenen Gefriermechanismus.

Kärcher and Lohmann (2003) finden einen starken Aerosoleffekt, wenn sie bei gemäßigten Auftriebsgeschwindigkeiten um 0.1 m s^{-1} (entspricht Kühlraten um -0.1 K min^{-1}) in ihrem mikrophysikalischen Modell homogen und heterogen gefrierende Aerosole in externer Mischung berücksichtigen (siehe Abbildung 1.7 in Kapitel 1.4.2). Ist dabei neben einem homogen gefrierenden Aerosoltyp ein zweiter, effizienter Aerosoltyp mit einer kritischen Eiseinsatzfeuchte deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle vorhanden, kann das letztlich zur Bildung einer geringeren Anzahlkonzentration von Eiskristallen führen. Die effizienteren, heterogenen Eiskeime gefrieren früher (d. h. bei höherer Temperatur) und bauen durch ihr anschließendes Größenwachstum die Eisübersättigung schon ab, bevor die homogene Gefrierschwelle erreicht wurde. Dies verhindert die Nukleation weiterer Eiskristalle über den homogenen Gefriermechanismus. Für die ATD-Mineralstaubpartikeln ist neben einer hohen Eisnukleations-effizienz zusätzlich eine Abhängigkeit von der Aerosolkonzentration nicht auszuschließen. Ob daher letztlich tatsächlich weniger oder nicht sogar mehr (aufgrund der hohen Eisnukleations-effizienz) Eiskristalle entstehen können, bedarf weiteren Untersuchungen.

3.4 Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken

Im vorliegenden Kapitel wird der Eiswassergehalt der in den Kapiteln 3.2 und 3.3 vorgestellten AIDA-Experimente diskutiert. Als charakteristische Vergleichsgröße dient der maximale Eiswassergehalt $IWC_{\max}$ der einzelnen Experimente. Die direkt aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ermittelten Werte ($IWC_{\max, \text{tot-gas}}$) werden mit den aus den FTIR-Spektren abgeleiteten Werten ($IWC_{\max, \text{ftir}}$) verglichen.

Die Werte für $IWC_{\max}$ sind wesentlich von der Kammer beeinflusst (Wasserflüsse von der Wand, Randbedingungen der Experimente wie z. B. die Pumprate oder Andauer der eisgesättigten Bedingungen nach Eisnukleation, siehe Kapitel 2.3.3 und 2.3.4) und eignen sich daher auch zum Vergleich der einzelnen AIDA-Experimente und deren Dynamik. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die reale Atmosphäre wird ebenfalls diskutiert. Um die Dynamik der auftretenden Wasserflüsse zu beschreiben, wird neben der Temperaturabhängigkeit von $IWC_{\max}$ auch die Abhängigkeit von der eingestellten Pumprate $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ gezeigt. Des weiteren wird das Verhältnis von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ zu dem maximalen potentiellen Eiswassergehalt ($IWC_{\max, \text{pot}}$, siehe Kapitel 2.3.4) in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Ebenso wird der Verlauf des Anteils von der eisbedeckten Wand nachgelieferten Wassers an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt.

Die zuvor genannten Parameter werden zur besseren Vergleichbarkeit in einem gemeinsamen Kapitel für die homogenen und heterogenen Gefrierexperimente dargestellt und zusammenhängend diskutiert. Dafür folgen zunächst die Übersichtstabellen mit den Ergebnissen und darauf die graphische Darstellung mit der Beschreibung und Diskussion.

3.4.1 Experimente zum homogenen und heterogenen Gefrierprozess

Der maximale Eiswassergehalt für die einzelnen Experimente, abgeleitet aus den Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ($IWC_{\max, \text{tot-gas}}$) und aus den FTIR-Spektren ($IWC_{\max, \text{ftir}}$) ist für die homogenen Gefrierexperimente mit SA- und AS-Lösungströpfchen in Tabelle 3.8 auf Seite 86 aufgelistet. Neben den ID-Nummern sind außerdem die H_2O -Mischungsverhältnisse zu Beginn der Experimente, die Pumpraten zum Zeitpunkt der Eisnukleation $(dp/dt)_{\text{nuk}}$, die jeweiligen Anteile des „Wandwassers“ bzw. des aus der originären Gasphase stammenden Wassers an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ sowie der maximale potentielle Eiswassergehalt $IWC_{\max, \text{pot}}$ aufgeführt.

Die entsprechenden Werte für die einzelnen Experimente mit den heterogenen Eiskeimen sind in den Tabellen 3.9 (SOOT sowie SOOT+AS und SOOT+SA, Seite 87) und Tabelle 3.10 (ATD und SD, Seite 88) in gleicher Weise aufgelistet.

Das Muster der ID-Nummern wurde schon zuvor beschrieben (siehe bei Tabelle 3.2 auf Seite 52). In den Anhangkapiteln C.1 (homogene Gefrierexperimente) und C.2 (heterogene Gefrierexperimente) sind die Tabellen C.2 (SA, AS), C.7 (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS) und C.8 (ATD, SD) mit Angaben zu einem eventuellen Aerosolwassergehalt und zur maximalen Eis-

oberflächenkonzentration zu finden. Gleichfalls befinden sich dort die Tabellen C.3 (SA, AS), C.9 (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS) und C.10 (ATD, SD) mit den Fehlern bzw. Unsicherheiten der Gesamt- bzw. Gasphasenwassermessungen.

Tabelle 3.8: Maximaler Eiswassergehalt – sowohl direkt aus Gesamt- und Gasphasenwassermessungen ($IWC_{\max, \text{tot-gas}}$) als auch aus FTIR-Spektren ($IWC_{\max, \text{ftir}}$) abgeleitet – für homogene AIDA-Eisnukleationsexperimente mit SA- und AS-Lösungströpfchen; außerdem: H_2O -Mischungsverhältnis zu Beginn des Experiments ($\mu_{H_2O, \text{start}}$), Pumprate zum Zeitpunkt der Eisnukleation ($(dp/dt)_{\text{nuk}}$), Anteile des „Wandwassers“ (IWC_{wand}) bzw. der originären Gasphase (IWC_{gas}) an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ sowie maximaler potentieller Eiswassergehalt ($IWC_{\max, \text{pot}}$); Bestimmung $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ aus FISH-TDL-Messungen

Exp.-ID	$\mu_{H_2O, \text{start}}$ [ppmv]	$(dp/dt)_{\text{nuk}}$ [hPa min ⁻¹]	$IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ [ppmv]	$IWC_{\max, \text{ftir}}$ [ppmv]	IWC_{wand} [%]	IWC_{gas} [%]	$IWC_{\max, \text{pot}}$ [ppmv]
Ergebnisse für die Experimente mit Schwefelsäure-Lösungströpfchen (SA)							
IN02_24_A1	41.1	-45.9	27.9 ± 1.95	26.7 ± 1.4	32.3	67.7	21.9
IN02_29_A1	8.41	-40.9	7.32 ± 0.66	7.22 ± 0.3	45.5	54.5	4.72
IN02_34_A1	1.53	-43.2	1.61 ± 0.19	1.35 ± 0.07	63.7	36.3	0.92
Ergebnisse für die Experimente mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (AS)							
IN02_26_A2	39.9	-44.9	30.3 ± 2.0	31.8 ± 0.5	35.3	64.7	21.6
IN02_27_A3	39.9	-40.7	29.6 ± 2.0	– –	33.5	66.5	21.2
IN02_30_A1	8.47	-47.8	7.64 ± 0.70	8.84 ± 0.28	46.9	53.1	4.72
IN02_31_A2	7.94	-35.8	7.96 ± 0.72	7.81 ± 0.40	52.4	47.6	4.32
IN02_32_A3	7.93	-20.1	4.41 ± 0.40	– –	51.3	48.7	2.21
IN02_35_A1	1.47	-48.9	1.43 ± 0.17	1.38 ± 0.07	59.0	41.0	0.89
IN02_36_A2	1.52	-37.9	1.53 ± 0.18	1.34 ± 0.07	64.7	35.3	0.82
IN02_37_A3	1.53	-22.9	1.44 ± 0.22	– –	67.7	32.3	0.66

Tabelle 3.9: Wie Tabelle 3.8, jedoch für reine Rußpartikel (SOOT), SA-beschichtete Rußpartikel (SOOT+SA) und AS-beschichtete Rußpartikel (SOOT+AS); Bestimmung $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ aus: ♠ FISH-TDL; ♣ aus PAS-TDL.

Exp.-ID	$\mu_{\text{H}_2\text{O}, \text{start}}$ [ppmv]	$(dp/dt)_{\text{nuk}}$ [hPa min ⁻¹]	$IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ [ppmv]	$IWC_{\max, \text{ftir}}$ [ppmv]	IWC_{wand} [%]	IWC_{gas} [%]	$IWC_{\max, \text{pot}}$ [ppmv]
Ergebnisse für die Experimente mit reinen Rußpartikeln (SOOT)							
IN02_62_A1	226.6	-30.5	♣ 78.8 ± 3.9	--	11.5	88.5	63.9
IN02_145_A2	36.5	-43.3	--	35.1 ± 0.3	--	--	--
IN03_27_A1	51.3	-50.3	♠ 31.8 ± 1.6	--	30.5	69.5	25.7
IN03_28_A2	50.4	-49.6	♠ 30.5 ± 1.5	--	28.5	71.5	24.9
IN03_29_A3	50.1	-28.1	♠ 23.0 ± 2.3	--	40.8	59.2	17.4
IN03_30_A1	6.91	-44.4	♠ 5.06 ± 0.26	--	36.8	63.2	3.38
IN03_32_A3	6.73	-25.5	♠ 4.00 ± 0.21	--	56.5	43.5	2.08
IN03_33_A4	6.56	-24.5	♠ 2.52 ± 0.20	--	73.8	26.2	1.02
IN03_34_A5	6.59	-21.3	♠ 3.00 ± 0.30	--	60.3	39.7	1.55
IN03_45_A2	0.74	-32.9	♠ 0.51 ± 0.10	--	68.2	31.8	0.37
IN03_46_A3	0.75	-31.0	♠ 0.49 ± 0.10	--	63.6	34.4	0.34
IN03_47_A4	0.80	-29.7	♠ 0.43 ± 0.10	--	61.4	38.6	0.38
IN03_48_A5	0.77	-19.2	♠ 0.34 ± 0.10	--	79.2	20.8	0.25
IN02_164_A1	0.21	-30.4	♠ 0.15 ± 0.10	0.26 ± 0.02	90.0	10.0	0.10
IN02_165_A2	0.21	-31.0	♠ 0.18 ± 0.10	--	88.6	11.4	0.10
IN02_166_A3	0.21	-25.1	♠ 0.16 ± 0.10	--	87.6	12.4	0.08
Ergebnisse für die Experimente mit SA-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+SA)							
IN02_39_A1	131.9	-52.7	♠ 96.7 ± 5.5	--	19.1	80.9	67.0
IN02_13_A1	9.49	-49.8	♣ 7.23 ± 1.44	--	45.0	55.0	5.96
IN02_14_A2	9.59	-49.2	♣ 6.89 ± 1.38	8.16 ± 0.26	35.7	64.3	6.32
IN02_49_A1	3.34	-33.6	♠ 1.73 ± 0.20	1.47 ± 0.04	60.7	39.3	1.57
IN02_50_A2	3.44	-44.2	♣ 3.66 ± 0.73	1.82 ± 0.23	68.3	31.7	1.97
IN02_51_A1	4.48	-46.1	♠ 4.16 ± 0.33	4.52 ± 0.19	50.5	49.5	2.64
IN02_152_A1	1.66	-27.7	♠ 1.02 ± 0.11	--	57.8	42.2	0.82
IN02_153_A2	1.66	-34.2	♠ 1.07 ± 0.11	--	54.2	45.8	0.93
IN02_158_A1	0.22	-25.6	♠ 0.10 ± 0.10	--	95.0	5.0	0.11
IN02_159_A2	0.19	-33.0	♠ 0.10 ± 0.10	--	90.0	10.0	0.10
Ergebnisse für die Experimente mit AS-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+AS)							
IN02_154_A1	1.68	-23.6	♠ 0.93 ± 0.10	--	57.0	43.0	0.85
IN02_155_A2	1.63	-28.2	♠ 1.33 ± 0.14	--	73.7	26.3	0.81
IN02_160_A1	0.22	-25.6	♠ 0.10 ± 0.10	--	88.9	11.1	0.12
IN02_161_A2	0.25	-31.5	♠ 0.15 ± 0.10	--	90.0	10.0	0.15

Tabelle 3.10: Wie Tabelle 3.8, jedoch für Arizona Test Dust (ATD) und Saharastaub (SD); Bestimmung $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ aus: ♠ FISH-TDL; ♣ aus PAS-TDL.

Exp.-ID	$\mu\text{H}_2\text{O}_{\text{start}}$ [ppmv]	$(dp/dt)_{\text{nuk}}$ [hPa min ⁻¹]	$IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ [ppmv]	$IWC_{\max, \text{ftr}}$ [ppmv]	IWC_{wand} [%]	IWC_{gas} [%]	$IWC_{\max, \text{pot}}$ [ppmv]
Ergebnisse für die Experimente mit Arizona Test Dust (ATD)							
IN02_67_A1	213.9	-39.7	♣ 77.5 ± 3.9	--	12.0	88.0	66.1
IN03_1_A1	45.6	-48.9	♠ 25.7 ± 1.3	--	28.8	71.2	20.7
IN03_2_A2	45.4	-26.5	♠ 19.1 ± 1.0	24.6 ± 1.4	41.3	58.7	12.5
IN03_3_A3	53.9	-20.4	♠ 18.5 ± 1.8	--	36.7	63.3	12.1
IN02_147_A1	37.4	-35.9	♠ 35.9 ± 2.6	35.7 ± 2.9	52.1	47.9	15.2
IN02_148_A2	37.9	-37.3	♠ 31.1 ± 2.2	36.4 ± 2.7	48.4	51.6	15.5
IN02_149_A3	37.8	-31.4	♠ 29.1 ± 2.1	35.0 ± 2.3	44.4	55.6	13.4
IN02_150_A4	38.3	-30.2	♠ 29.1 ± 2.1	35.8 ± 2.0	55.4	44.6	13.9
IN03_5_A2	6.43	-42.6	♠ 4.31 ± 0.43	--	41.3	58.7	3.01
IN03_6_A3	6.30	-29.5	♠ 3.89 ± 0.20	--	59.1	40.9	1.78
IN03_7_A4	6.12	-26.2	♠ 3.54 ± 0.18	4.30 ± 0.16	55.9	44.1	1.68
IN03_8_A5	6.27	-46.7	♠ 4.13 ± 0.21	--	35.4	64.6	3.00
IN03_9_A6	7.37	-19.0	♠ 3.50 ± 0.20	--	55.7	44.3	1.74
IN03_21_A1	0.76	-35.3	♠ 0.40 ± 0.10	0.67 ± 0.04	57.2	42.8	0.35
IN03_22_A2	0.83	-30.9	♠ 0.38 ± 0.10	--	63.2	36.8	0.36
IN03_23_A3	0.84	-23.0	♠ 0.40 ± 0.10	--	75.0	25.0	0.31
IN03_24_A4	0.86	-20.3	♠ 0.35 ± 0.20	--	71.4	28.6	0.28
IN03_25_A5	0.87	-14.4	♠ 0.28 ± 0.15	--	76.8	23.2	0.21
Ergebnisse für die Experimente mit Saharastaub (SD)							
IN03_10_A1	6.17	-46.5	♠ 4.58 ± 0.23	--	40.4	59.6	3.15
IN03_11_A2	6.25	-38.0	♠ 4.46 ± 0.22	--	46.2	53.8	2.76
IN03_12_A3	6.29	-25.8	♠ 3.87 ± 0.19	--	58.9	41.1	2.07
IN03_13_A4	6.29	-26.4	♠ 3.65 ± 0.20	--	56.7	43.3	2.00
IN03_14_A5	6.29	-21.3	♠ 2.98 ± 0.15	--	66.1	33.9	1.50
IN03_15_A6	7.46	-14.7	♠ 2.36 ± 0.23	--	66.1	33.9	1.33
IN03_16_A1	0.84	-34.5	♠ 0.48 ± 0.10	--	64.7	35.3	0.36
IN03_17_A2	0.85	-33.7	♠ 0.32 ± 0.10	--	56.8	43.4	0.37
IN03_18_A3	0.88	-24.9	♠ 0.34 ± 0.10	--	62.8	37.2	0.29
IN03_19_A4	0.88	-25.9	♠ 0.30 ± 0.10	--	70.0	30.0	0.31
IN03_20_A5	0.86	-20.5	♠ 0.26 ± 0.15	--	76.9	23.1	0.27

Die Ergebnisse für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ werden in Abhängigkeit von der Pumprate bei Eisnukleation in der Abbildung 3.12 (linke Bilder) für alle untersuchten Temperaturniveaus dargestellt. Die Pumprate wurde an Stelle der Kühlrate bei Eisnukleation ausgewählt, weil die nahezu konstante Pumprate an der AIDA durch ihren starken Einfluss auf die Temperaturabsenkung wesentlich die Zeitdauer beeinflusst, während der die relative Eisfeuchte $\geq 100\%$ ist und die Eiskristalle wachsen können. Die Kühlrate dagegen verändert sich über die Dauer des Pumpvorgangs (siehe Kapitel 2.3.3). Die Kühlrate bei Eisnukleation hat zwar einen starken Einfluss auf die Anzahlkonzentration der Eiskristalle (siehe voriges Kapitel 3.3), die Größe der Eiskristalle stellt sich jedoch über die Anzahlkonzentration und das verfügbare Wasser ein (siehe ebenfalls Kapitel 3.3), so dass der Effekt auf den resultierenden Eiswassergehalt gering sein sollte.

Des weiteren werden in der Abbildung der Anteil des von der Wand nachgelieferten Wassers IWC_{wand} (mittlere Bilder) an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ sowie das Verhältnis zwischen $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{pot}}$ (rechte Bilder) in Abhängigkeit von der Temperatur (Gastemperatur zum Zeitpunkt der Eisnukleation, $T_{\text{gas_nuk}}$) gezeigt. In die Abbildung wurden nur Punkte mit vergleichbaren Werten (d. h., jeweils für SA und AS, SOOT, SOOT+SA und SOOT+AS bzw. ATD und SD) von $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ eingezeichnet.

Die Ergebnisse für die SA- und AS-Aerosole befinden sich in der obersten Reihe, diejenigen für SOOT-, SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol in der mittleren Reihe und diejenigen für ATD- und SD-Partikel in der untersten Reihe.

SA- und AS-Lösungströpfchen – Beschreibung der Ergebnisse

Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von etwa 220 bis etwa 196 K. Für den Eiswassergehalt fehlen im Vergleich zu den vorigen Kapiteln 3.2 und 3.3 die Experimente bei etwa 230 K und das AS-Experiment IN02_25_A2 bei 220 K, da hierfür keine Messungen mit dem TDL-Gerät vorliegen. Da nur Punkte mit vergleichbaren Werten von $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ eingezeichnet sind, fehlen die AS-Experimente IN02_32_A3 (209 K) und IN02_37_A3 (198 K) in Abbildung 3.12.

Hinsichtlich der Abhängigkeit von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ von $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ (oberstes linkes Bild in Abb. 3.12) ist gut zu erkennen, dass der maximale Eiswassergehalt innerhalb der jeweiligen Temperaturniveaus annähernd konstant bleibt und nur bei den schwächsten eingestellten Pumpraten geringer wird. Zwischen AS- und SA-Aerosol zeigt sich kein signifikanter Unterschied bezüglich $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$. Gleichzeitig ist die Zunahme von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ mit zunehmender Temperatur gut zu sehen. Während bei 197 K etwa 1.5 ppmv erreicht werden, sind es bei 220 K schon etwa 30 ppmv. Die Übereinstimmung zwischen $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ ist sehr gut (s. Tab. 3.8) mit Abweichungen zwischen 1.4 % und 19.3 %.

Im obersten mittleren Bild von Abbildung 3.12 erkennt man, dass mit abnehmender Temperatur der Anteil des von der eisbedeckten Wand nachgelieferten Wassers (IWC_{wand}) am gemessenen maximalen Eiswassergehalt $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ zunimmt. Beträgt dieser Anteil bei 220 K etwa ein Drittel, steigt er bei 197 K schon auf knapp zwei Drittel. Dabei liegen die Anteile der AS-Experimente tendenziell über denen der SA-Experimente.

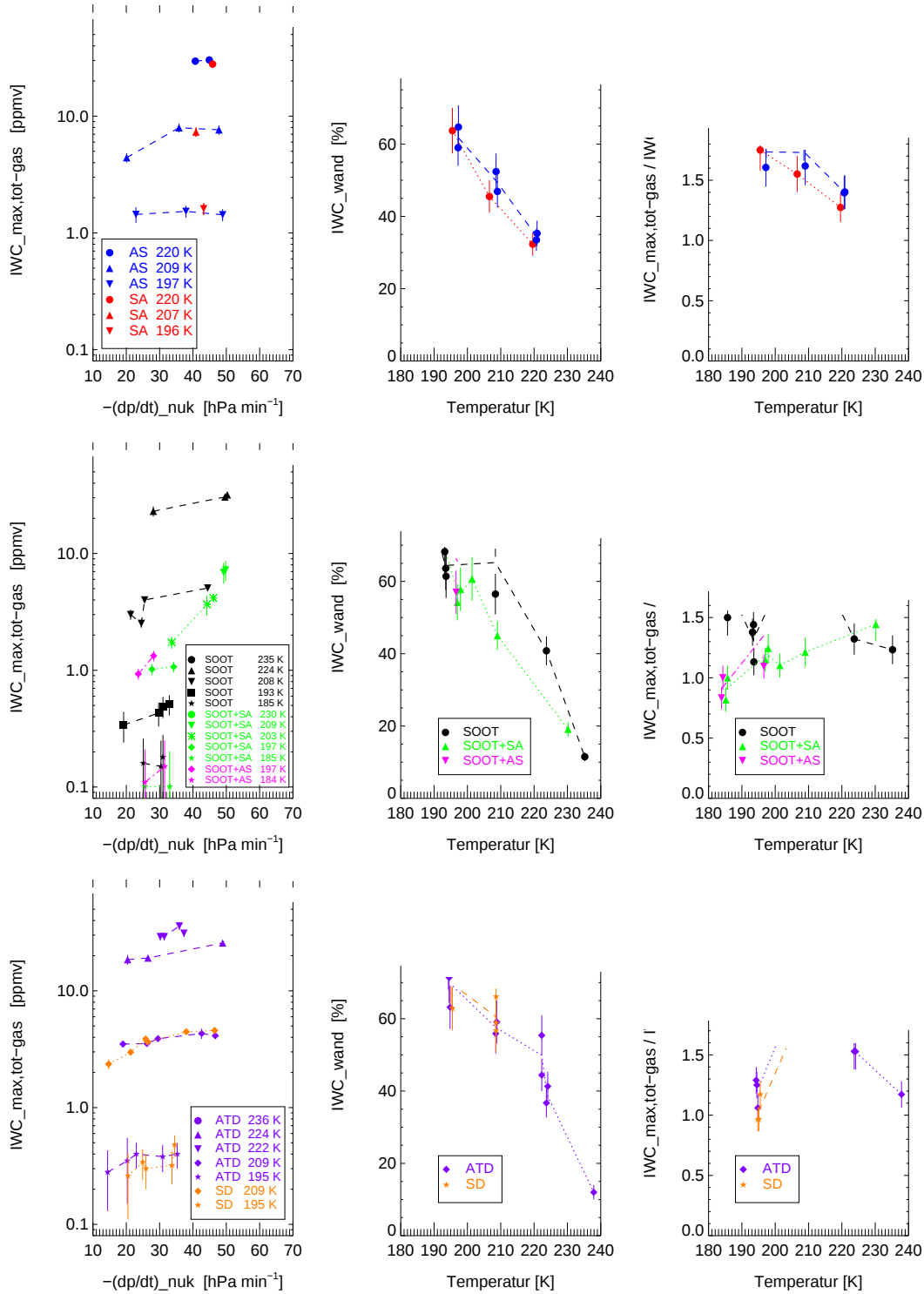


Abbildung 3.12: Eiswassergehalt $IWC_{max,tot-gas}$ in Abhängigkeit der Pumprate $(dp/dt)_{nuk}$ (**linke Bilder**), IWC_{wand} in Abhängigkeit von $T_{gas,nuk}$ (**mittlere Bilder**) und Verhältnis $IWC_{max,tot-gas} / IWC_{max,pot}$ in Abhängigkeit von $T_{gas,nuk}$ (**rechte Bilder**); **obere Reihe**: Schwefelsäure- (rote Symbole, SA) und Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (blaue Symbole, AS); **mittlere Reihe**: reine Rußpartikel (schwarze Symbole, SOOT), SA-beschichtete Rußpartikel (grüne Symbole, SOOT+SA), AS-beschichtete Rußpartikel (pinke Symbole, SOOT+AS); **untere Reihe**: Arizona Test Dust (violette Symbole, ATD) und Saharastaub (orangene Symbole, SD)

Bezüglich des Verhältnisses $IWC_{\max, \text{tot-gas}} / IWC_{\max, \text{pot}}$ (oberstes rechtes Bild) ist für die SA-Experimente ein Anstieg mit abnehmender Temperatur zu sehen. Bei den AS-Experimenten ist kein derart klarer Anstieg zu sehen. Wie bei den Anteilen des „Wandwassers“ zeigt sich auch hier eine leichte Tendenz zu höheren Werten für die AS-Experimente. Übersteigt $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ den potentiellen maximalen Eiswassergehalt bei 220 K in der AIDA um etwa ein Drittel, liegt $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ bei 209 bzw. bei 197 K schon über die Hälfte bis zu mehr als drei Viertel über dem potentiellen maximalen Wert.

SA- und AS-Lösungströpfchen – Unsicherheiten bei der Bestimmung des Eiswassergehalts

Die Unsicherheiten für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ ergeben sich aus den jeweiligen Fehlern der Gesamt- bzw. Gasphasenwassermessungen und aus der zeitlichen Unsicherheit für die Bestimmung von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ (siehe Anhang C.1). Der direkt gemessene maximale Eiswassergehalt wird dabei meistens in einem Intervall von 30 - 90 s nach Pumpstopp erreicht. Der angegebene Wert ergibt sich aus einem Mittelwert über 10 - 20 s. Bezüglich der aus den FTIR-Spektren ermittelten Werte von $IWC_{\max, \text{ftir}}$ sollten neben der niedrigen zeitlichen Auflösung von 40 s noch die Unsicherheiten der bei der Auswertung der FTIR-Spektren zugrundeliegenden optischen Konstanten (siehe Kapitel 2.1.4) berücksichtigt werden. Allerdings ist festzustellen, dass die Zeitpunkte für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ sehr gut übereinstimmen (bei maximalen Abweichungen von 25 s).

Bei den jeweils letzten Eiskondensationsexperimenten eines Tages (IN02_27_A3, IN02_32_A3 und IN02_37_A3) kommt hinzu, dass die AIDA-Kammer vollständig evakuiert wird, um sie für die Experimente des folgenden Tages vorzubereiten. Dies bedeutet, dass der Eiswassergehalt im Vergleich zu den anderen Experimenten viel länger ansteigen kann, da durch die länger anhaltende Druck- und dadurch Temperaturabsenkung RH_{eis} ebenfalls länger $\geq 100 \%$ bleibt. Um daher zu einem vergleichbaren Wert zu gelangen, wird ein Zeitpunkt etwa 30 - 90 s nach dem Minimum des gemessenen Gasphasenwassersignals (was meistens mit dem Zeitpunkt des Pumpstopps zusammenfällt) gewählt, wobei zusätzlich der Druck auf etwa 800 hPa wie bei den anderen Experimenten gefallen sein sollte. Die dadurch leicht erhöhte Unsicherheit ist in den angegebenen Werten berücksichtigt.

Hinsichtlich der generellen Werte von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ und deren Differenzen müssen auch die Unsicherheiten bezüglich des Aerosolwassergehalts und die Sammeleffizienz der Gesamtwasserprobenahmeleitung berücksichtigt werden. Während der Aerosolwassergehalt bei Temperaturen ≥ 200 K vernachlässigt werden kann gegenüber dem Eiswassergehalt (s. Tab. C.2), liegt er bei den tieferen Temperaturen im Größenordnungsbereich der Fehler der Wassermessungen und muss auf alle Fälle abgezogen werden (was jedoch sowieso bei allen Experimenten gemacht wurde). Die Sammeleffizienz der Gesamtwasserprobenahmeleitung sinkt oberhalb eines Durchmessers von $7 \mu\text{m}$ unter 100% . Nur bei den Experimenten ≥ 220 K (die mittleren Durchmesser der entsprechenden Experimente liegen bei etwa $9 \mu\text{m}$; siehe Tabelle 3.5 auf Seite 65) sollte daher ein nicht zu vernachlässigender Anteil von Eiskristallen nicht mehr ge-

sammelt werden, weshalb $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ den tatsächlichen Eiswassergehalt und damit auch den Wert von $IWC_{\max, \text{ftir}}$ tendenziell unterschätzen sollte. Eine genaue Abschätzung dieses Einflusses ist jedoch nicht möglich. Allerdings ist bei den Zeitreihenverläufen der dabei vorliegenden Gesamtwassermessungen (FISH, MBW 373 und PAS) kein Absinken des Gesamtwassersignals während der Eisaktivierung zu beobachten, was der Fall wäre, wenn eine hohe Anzahl der größeren Eiskristalle von der Probenahmeleitung nicht mehr gesammelt würden. Zudem stimmen $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ gut überein.

Reine und beschichtete Rußpartikel – Beschreibung der Ergebnisse

Der untersuchte Temperaturbereich für SOOT-, SOOT+SA- und SOOT+AS-Aerosol erstreckt sich von etwa 238 bis etwa 185 K. Bei den Experimenten mit Rußpartikeln liegen nur für wenige Experimente auch Ergebnisse von dem FTIR-Extinktions Spektrometer für $IWC_{\max, \text{ftir}}$ vor. Bei vier der dreißig Rußexperimente liegen zudem keine FISH-Messungen vor, weshalb in diesen Fällen auf die Gesamtwassermessungen des photoakustischen Geräts (PAS, siehe Kapitel 2.1.1) zurückgegriffen wird. Bei den SOOT-Experimenten liegen für das Experiment IN02_145_A2 leider keine Gasphasenwassermessungen vor, weshalb kein Wert für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ angegeben werden kann. Allerdings liegt für dieses Experiment ein Wert für $IWC_{\max, \text{ftir}}$ vor.

Um in Abbildung 3.12 (mittleres und rechtes Bild der mittleren Reihe) einen größeren Temperaturbereich abbilden zu können, wurden noch die beiden Experimente IN02_13_A1 (bei 209 K) und IN02_39_A1 (230 K) mit allerdings höheren Pumpraten gegenüber den anderen Datenpunkten hinzugenommen.

Hinsichtlich der Abhängigkeit von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ von $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ (linkes Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.12) ist gut zu erkennen, dass $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ innerhalb der jeweiligen Temperaturniveaus bei allen drei Aerosoltypen tendenziell mit stärkeren Pumpraten ansteigt. Ein direkter Vergleich der Werte von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ zwischen den drei Aerosoltypen bei gleicher Temperatur ist jedoch nur für die niedrigste Temperaturstufe (185 K) bzw. zwischen SOOT+SA und SOOT+AS bei 197 K und zwischen SOOT bei 208 K und SOOT+SA bei 209 K möglich. Während bei 197 K die Übereinstimmung zwischen SOOT+SA und SOOT+AS sehr gut ist, liegt $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ bei SOOT+SA und 209 K höher als bei SOOT und 208 K. Dabei sollte jedoch die leicht höhere Temperatur und Pumprate des SOOT+SA-Experiments berücksichtigt werden (siehe auch Diskussion). Bei den Experimenten bei 185 K liegen die Werte aller Aerosoltypen nahe beieinander, wobei die SOOT-Aerosole tendenziell höhere Werte aufweisen. Neben den generellen Unsicherheiten für die Werte von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ muss hier allerdings berücksichtigt werden, dass die Geräte für die Wassermessungen dabei am Detektionslimit messen.

Die Zunahme von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ mit zunehmender Temperatur ist in Abbildung 3.12 (mittlere Reihe, linkes Bild) gut zu sehen. Wurden bei 193 K zwischen 0.3 und 0.5 ppmv detektiert, sind bei 224 K schon etwa 30 ppmv und bei 230 K (SOOT+SA) 97 ppmv bzw. bei 235 K (SOOT) 80 ppmv Eiswasser detektiert worden.

Die Übereinstimmung zwischen $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ ist nicht mehr so gut (s. Tab. 3.9) wie bei den homogenen Gefrierexperimenten. Die Abweichungen liegen zwischen 8 und 18 %, erreichen in zwei Fällen jedoch deutlich höhere Werte (IN02_164_A1, 73 % und IN02_50_A2, 100 %; siehe Diskussion).

Der zunehmende Wandeinfluss auf $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ mit abnehmender Temperatur für die Ruß-aerosolexperimente ist sehr gut im mittleren Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.12 zu erkennen. Macht dieser Einfluss zwischen 230 und 235 K 10 - 20 % aus, steigt er bei etwa 195 K schon auf etwa 60 % und bei 185 K sogar auf 90 %. Dabei zeigt sich zwischen den drei Aerosoltypen kein deutlicher Unterschied. Allerdings liegt der Datenpunkt für das SOOT-Experiment IN03_33_A4 (208 K) mit 74 % deutlich oberhalb des tendenziellen Anstiegs von IWC_{wand} .

Bezüglich des Verhältnisses $IWC_{\max, \text{tot-gas}} / IWC_{\max, \text{pot}}$ (rechtes Bild der mittleren Reihe in Abbildung 3.12) ist für die SOOT-Experimente kein stetiges Verhalten mit abnehmender Temperatur zu beobachten. Übersteigt $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ bei 235 K $IWC_{\max, \text{pot}}$ um etwa ein Viertel, bei 224 K um ein Drittel und bei 208 K sogar um das Doppelte, fällt das Verhältnis zu 193 K allerdings wieder, um zur tiefsten Temperatur wiederum anzusteigen. Bei den SOOT+SA-Experimenten zeigt das Verhältnis $IWC_{\max, \text{tot-gas}} / IWC_{\max, \text{pot}}$ eine stetige Abnahme mit sinkender Temperatur, wobei $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ bei 230 K $IWC_{\max, \text{pot}}$ noch knapp um die Hälfte übersteigt. Bei 185 K erreicht $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ jedoch nicht mehr den maximalen potentiellen Eiswassergehalt. Für die Experimente mit SOOT+AS-Aerosol gilt ähnliches: Übersteigt $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ bei 197 K $IWC_{\max, \text{pot}}$ noch deutlich, sinkt das Verhältnis bei 185 K wie bei den SOOT+SA-Experimenten auf Werte ≤ 1 . Dabei sollte beachtet werden, dass gerade bei der tiefsten untersuchten Temperatur der Wandeinfluss auf $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ mit 90 % sehr hoch ist.

Reine und beschichtete Rußpartikel – Unsicherheiten bei der Bestimmung des Eiswassergehalts

Die angegebenen Unsicherheiten für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ ergeben sich wie bei den homogenen Gefrierexperimenten aus den Fehlern der Gesamt- bzw. Gasphasenwassermessungen und aus der zeitlichen Unsicherheit für die Bestimmung von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ (siehe Anhang C.2). Für die Unsicherheiten der zeitlichen Bestimmung von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und den generellen Unsicherheiten von $IWC_{\max, \text{ftir}}$ gelten die gleichen Aussagen wie sie bei der entsprechenden Diskussion der homogenen Gefrierexperimente gemacht wurden. Die zeitliche Übereinstimmung von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ ist mit Abweichungen von 5 - 70 s wiederum sehr gut.

Die Unsicherheiten bezüglich des Aerosolwassergehalts müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Während bei den Experimenten mit reinen Rußaerosolen kein Aerosolwassergehalt vorhanden ist, da trockene Rußpartikel eingeleitet wurden und die Eisnukleationsexperimente weit unterhalb der Wassersättigung verliefen, kann der Aerosolwassergehalt für die SOOT+SA-Experimente entsprechend der Angaben in Möhler et al. (2004b) größtenteils vernachlässigt werden. Bei den SOOT+AS-Experimenten, die alle unterhalb 200 K liegen, erreicht er allerdings Größenordnungen, die im Bereich der Fehler der Wassermessungen liegen, weshalb er auf alle Fälle abgezogen werden muss.

Allerdings zeigt sich bei dem SOOT+SA-Experiment IN02_50_A2 bei 202 K ein deutlich höherer Wert von $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ (3.66 ppmv) gegenüber $IWC_{\max, \text{ftir}}$ (1.82 ppmv). Dabei sollte die sehr hohe Aerosolausgangskonzentration an beschichteten Rußpartikeln (etwa 38000 cm^{-3}) beachtet werden, was die Unsicherheit für den Aerosolwassergehalt erhöht. Zudem besteht aufgrund des vollständigen Abpumpens eine zusätzliche Unsicherheit für den Maximalwert des Eiswassergehalts. Des weiteren kommt hinzu, dass für dieses Experiment Gesamtwasserwerte des PAS-Gerätes verwendet wurden, das eine schlechtere zeitliche Auflösung (ca. 0.1 Hz) und bei den betreffenden niedrigen H_2O -Mischungsverhältnissen einen höheren Fehler (20 - 40 %, siehe Kapitel 2.1.1) gegenüber dem ansonsten verwendeten FISH-Instrument besitzt. Allerdings ist dieser Fehler nicht so hoch, dass er diese 100-prozentige Abweichung erklären könnte. Die Abweichung dürfte daher eher auf die Unsicherheiten bezüglich des Aerosolwassergehalts und der Bestimmung des genauen Zeitpunktes für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ zurückzuführen sein.

Bei den übrigen drei Experimenten, bei denen PAS-Werte verwendet wurden (IN02_62_A1, IN02_13_A1 und IN02_14_A2), liegen die H_2O -Mischungsverhältnisse höher. Da der Fehler des PAS-Gerätes entsprechend abnimmt (auf 5 - 10 %), ergibt sich aus der Verwendung dieser Daten keine besonders erhöhte Unsicherheit.

Eine mögliche Unterschätzung des Gesamtwassers aufgrund der verringerten Sammeleffizienz der Gesamtwasserprobenahmeleitung für Eiskristalle mit einem Durchmesser $\geq 7 \mu\text{m}$ muss wiederum für die Experimente bei Temperaturen oberhalb etwa 220 K in Betracht gezogen werden. Bei den betreffenden SOOT-Experimenten bei etwa 220 K (IN03_27 bis IN03_29 und IN02_145_A2) liegen die gemessenen mittleren maximalen Durchmesser $d_{\text{eis, max}}$ (siehe Tabelle 3.6 auf Seite 70) zwischen 5 und $7 \mu\text{m}$, weshalb der wahre Eiswassergehalt in der AIDA unterschätzt werden könnte. Bei den beiden Experimenten $\geq 230 \text{ K}$ (SOOT: IN02_62_A1 und SOOT+SA: IN02_39_A1) dürfte die Unterschätzung deutlicher sein. Für diese beiden Experimente liegen allerdings keine Daten für $d_{\text{eis, max}}$ und für $IWC_{\max, \text{ftir}}$ vor. Bei den Zeitreihenverläufen der vorliegenden Gesamtwassermessungen (FISH, MBW 373 und PAS) für alle vorgenannten Experimente ist jedoch kein Absinken des Gesamtwassersignals während der Eisaktivierung zu beobachten, was der Fall wäre, wenn eine hohe Anzahl der größeren Eiskristalle von der Probenahmeleitung nicht mehr gesammelt würden.

Bei den beiden Experimenten $\geq 230 \text{ K}$ fällt weiterhin auf, dass $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ für das SOOT-Experiment IN02_62_A1 mit 78.8 ppmv trotz höherer Temperatur (235 K) niedriger liegt als das SOOT+SA-Experiment IN02_39_A1 bei 230 K mit 96.7 ppmv. Dies dürfte auf die deutlich höhere Pumprate und damit deutlich stärkere Temperaturabsenkung in der AIDA für das Experiment IN02_39_A1 zurückzuführen sein.

Bei den Experimenten bei den tiefsten Temperaturen um 185 K sollte berücksichtigt werden, dass die Werte für $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ nahe des Detektionslimits der Wassermessungen liegen. Da dieses für das FISH-Instrument bei etwa 0.20 ppmv liegt (für das TDL-Gerät allerdings deutlich niedriger, siehe Kapitel 2.1.1), muss für die angegebenen Werte zwischen 0.10 und 0.20 ppmv eine erhöhte Unsicherheit angenommen werden. Die hohe Differenz von 73 % zwischen $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ bei dem SOOT-Experiment IN02_164_A1 (0.15 zu 0.26 ppmv) muss vor diesem Hintergrund gesehen werden.

Bei dem Verlauf von IWC_{wand} mit der Temperatur fällt in Abbildung 3.12 (mittleres Bild, mittlere Reihe) der Datenpunkt für das SOOT-Experiment IN03_33_A4 (208 K) auf. IWC_{wand} liegt mit etwa 74 % deutlich oberhalb des tendenziellen Anstiegs mit der Temperatur und dem vergleichbaren Datenpunkt des SOOT-Experiments IN03_32_A3 (56.5 %). Da die beiden Experimente sehr ähnliche Werte für die Pumprate $(dp/dt)_{nuk}$ (s. Tab. 3.9) und auch für die Eisoberflächenkonzentration (s. Tab. C.7) aufweisen, zeigen die Datenpunkte anscheinend die Breite des möglichen Bereichs für den Wandeinfluss auf.

Die starke Abweichung des Verhältnisses $IWC_{max,tot-gas} / IWC_{max,pot}$ bei etwa 208 K zwischen den SOOT-Werten und dem SOOT+SA-Wert (IN02_13_A1) kann leider nicht genau geklärt werden, da für das SOOT+SA-Experiment keine Eisoberflächenkonzentration bestimmt werden konnte. Allerdings wurde dieses SOOT+SA-Experiment mit einer stärkeren Pumprate als die anderen dargestellten Rußexperimente durchgeführt, weshalb die Expansionskühlung, und damit die Eisübersättigung, im Vergleich zu den anderen Experimenten verhältnismäßig kürzer andauerte.

ATD- und SD-Mineralstaubpartikel – Beschreibung der Ergebnisse

Bei den Experimenten mit Mineralstaubpartikeln liegen nur für einige ATD-Experimente auch Ergebnisse für $IWC_{max,ftir}$ vor. Alle Werte für $IWC_{max,tot-gas}$ wurden aus den Messungen des FISH- bzw. des TDL-Instruments ermittelt, mit Ausnahme des Experiments IN02_67_A1, bei dem Messungen des PAS-Geräts verwendet wurden, da keine entsprechenden FISH-Messungen vorliegen. Um einen größeren Temperaturbereich abbilden zu können, wird auch der ATD-Datenpunkt bei 238 K in Abbildung 3.12 eingezeichnet, obwohl die entsprechende Pumprate höher liegt als bei den anderen Mineralstaubexperimenten.

Der Eiswassergehalt $IWC_{max,tot-gas}$ (linkes Bild der untersten Reihe in Abbildung 3.12) zeigt innerhalb der jeweiligen Temperaturniveaus nur eine geringe Abhängigkeit von $(dp/dt)_{nuk}$ – nur bei den schwächsten eingestellten Pumpraten wird $IWC_{max,tot-gas}$ geringer. Zwischen ATD- und SD-Aerosol zeigt sich kein signifikanter Unterschied bezüglich $IWC_{max,tot-gas}$. Die Zunahme von $IWC_{max,tot-gas}$ mit zunehmender Temperatur ist gut zu sehen. Während bei 195 K $IWC_{max,tot-gas}$ etwa 0.30 bis 0.40 ppmv beträgt, sind es bei 222 bzw. 224 K etwa 20 - 30 ppmv und bei 238 K etwa 78 ppmv.

Bei den Werten für $IWC_{max,tot-gas}$ fallen die ATD-Werte für 222 bzw. 224 K auf, weil bei vergleichbaren Pumpraten bei der niedrigeren Temperatur die höheren Werte gemessen werden. Dies könnte durch die unterschiedlichen Werte für die Anzahlkonzentration entstandener Eiskristalle und deren Größe verursacht sein. Hinsichtlich der Eisoberflächenkonzentrationen (s. Tab. C.8) ergibt sich, dass die Werte bei 222 K zwischen 15600 und 30400 $\mu m^2 cm^{-3}$ liegen, während sie bei 224 K zwischen 4600 und 17700 $\mu m^2 cm^{-3}$ liegen. Eine höhere Eisoberflächenkonzentration fördert eine stärkere Wasseraufnahme (siehe auch nachfolgende Diskussion der Ergebnisse zum Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken).

Die Übereinstimmung zwischen $IWC_{max,tot-gas}$ und $IWC_{max,ftir}$ ist gut (s. Tab. 3.10). Die Abweichungen betragen zwischen 0.6 % (IN02_147_A1) und 28.8 % (IN03_2_A2). Bei dem

Experiment IN03_21_A1 ist die Abweichung mit 67.5 % jedoch sehr hoch, wobei allerdings der sehr niedrige Wert nahe des Detektionslimits berücksichtigt werden sollte.

Der Anstieg von IWC_{wand} mit abnehmender Temperatur ist sehr gut im mittleren Bild der untersten Reihe in Abbildung 3.12 zu erkennen. Macht IWC_{wand} bei 238 K etwa 12 % aus, steigt er über 40 - 50 % bei 222 - 224 K auf etwa 70 % bei 195 K. Zwischen den beiden Arten von Mineralstaub zeigt sich dabei kein Unterschied.

Das Verhältnis $IWC_{max,tot-gas} / IWC_{max,pot}$ (rechtes Bild der untersten Reihe in Abbildung 3.12) zeigt für die Mineralstaubexperimente mit abnehmender Temperatur einen Kurvenverlauf von zuerst steigenden und dann wieder sinkenden Werten. Übersteigt $IWC_{max,tot-gas}$ bei 238 K $IWC_{max,pot}$ um etwa 20 %, liegt $IWC_{max,tot-gas} / IWC_{max,pot}$ bei 224 K bei 1.5 bzw. bei 222 und 209 K bei 2.1, um bei 195 K allerdings auf Werte nur noch knapp über 1 zu sinken. Auch für diese Aerosoltypen sollte beachtet werden, dass gerade bei der tiefsten untersuchten Temperatur der Wandeinfluss auf $IWC_{max,tot-gas}$ mit etwa 70 % sehr hoch ist. Hinsichtlich des relativen Verlaufs des Verhältnisses mit der Temperatur zeigt sich kein Unterschied zwischen den beiden Mineralstaubtypen. Jedoch liegen die Werte für die SD-Aerosole tendenziell unter denen der ATD-Aerosole. Die Werte für die maximale Eisoberflächenkonzentrationen bzw. für die Pump-raten zeigen jedoch keinen deutlichen Unterschied. Daher sollte der Unterschied hauptsächlich auf die Unsicherheiten für $IWC_{max,tot-gas}$ zurückzuführen sein.

ATD- und SD-Mineralstaubpartikel – Unsicherheiten bei der Bestimmung des Eiswassergehalts

Die angegebenen Unsicherheiten für $IWC_{max,tot-gas}$ ergeben sich wie bei den zuvor behandelten Gefrierexperimenten aus den jeweiligen Fehlern der Gesamt- bzw. Gasphasenwassermessungen und aus der zeitlichen Unsicherheit für die Bestimmung von $IWC_{max,tot-gas}$ (siehe Anhang C.2). Für die Unsicherheiten der zeitlichen Bestimmung von $IWC_{max,tot-gas}$ und den generellen Unsicherheiten von $IWC_{max,ftir}$ gelten die gleichen Aussagen wie sie bei der entsprechenden Diskussion der homogenen Gefrierexperimente gemacht wurden. Die zeitliche Übereinstimmung von $IWC_{max,tot-gas}$ und $IWC_{max,ftir}$ ist mit Abweichungen von 2 - 28 s wiederum sehr gut.

Ein eventueller Aerosolwassergehalts muss nicht berücksichtigt werden, da die Experimente mit trockenen Mineralstaubpartikeln weit unterhalb der Wassersättigung durchgeführt wurden.

Bei dem einen Experiment, bei dem die Gesamtwasserwerte des PAS-Geräts verwendet wurden (IN02_67_A1), liegt das H_2O -Mischungsverhältnis bei Werten, bei denen der Fehler des PAS-Gerätes 5 - 10 % beträgt, weshalb sich aus der Verwendung dieser Daten keine besonders erhöhte Unsicherheit ergibt.

Eine mögliche Unterschätzung des Gesamtwassers aufgrund der verringerten Sammeleffizienz der Gesamtwasserprobenahmeleitung für Eiskristalle mit einem Durchmesser $\geq 7 \mu m$ muss wiederum für die Experimente bei Temperaturen oberhalb etwa 220 K in Betracht gezogen werden. Bei den betreffenden ATD-Experimenten bei etwa 222 K (IN02_147 bis IN02_150) und bei etwa 224 K (IN03_1 bis IN03_3) liegen die gemessenen mittleren maximalen Durchmesser $d_{eis,max}$ (siehe Tabelle 3.7 auf Seite 77) zwischen 3 und $7 \mu m$, weshalb der wahre Eiswassergehalt

in der AIDA unterschätzt werden könnte. Die niedrigeren Werte für $IWC_{\max_tot-gas}$ gegenüber $IWC_{\max_ftir}$ bei diesen Experimenten könnte auf diesen Umstand zurückzuführen sein. Bei dem ATD-Experiment (IN02_67_A1) bei 238 K dürfte die Unterschätzung deutlicher sein. Für dieses Experiment liegen jedoch keine Daten für $d_{eis,max}$ für $IWC_{\max_ftir}$ vor. Allerdings ist bei dem entsprechenden Verlauf der Zeitreihen der dabei vorliegenden Gesamtwassermessungen (PAS und MBW 373) kein Absinken des Gesamtwassersignals während der Eisaktivierung zu beobachten, was der Fall wäre, wenn eine hohe Anzahl der größeren Eiskristalle von der Probenahmeleitung nicht mehr gesammelt würden.

Bei den Ergebnissen für $IWC_{\max_tot-gas}$ bei 195 K sollte wiederum beachtet werden, dass die gemessenen H_2O -Mischungsverhältnisse zwar noch deutlich über, aber nahe des Detektionslimits liegen. Die Unsicherheiten für $IWC_{\max_tot-gas}$ sind daher entsprechend größer. Die hohe Differenz von 67.5 % zwischen $IWC_{\max_tot-gas}$ und $IWC_{\max_ftir}$ bei dem ATD-Experiment IN03_21_A1 (0.40 zu 0.67 ppmv) muss vor diesem Hintergrund gesehen werden.

3.4.2 Diskussion der Ergebnisse zum homogenen und heterogenen Gefrierprozess

Der generelle Anstieg des maximalen Eiswassergehalts mit der Temperatur ist auf das höhere Angebot verfügbaren Wassers bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Mit steigender Temperatur nimmt gemäß Gleichung 2.6 in Kapitel 2.2.3 der Sättigungspartialdruck des Wasserdampfs exponentiell zu.

Dass sich nur eine schwache Abhängigkeit des maximalen Eiswassergehalts von der Pump-rate zeigt, lässt sich auf einen ausgleichenden Effekt zwischen der Anzahlkonzentration gebildeter Eiskristalle und deren Größe zurückführen. Werden bei einem Experiment bei schwächerer Pumprate und daher niedrigerer Kühlrate weniger Eiskristalle generiert, erreichen diese bei dem gleichbleibendem Wasserangebot jedoch größere Durchmesser (umgekehrt gilt entsprechendes für mehr Eiskristalle). Entsprechend kann auch erklärt werden, dass sich zwischen den einzelnen Aerosoltypen in Abbildung 3.12 nur leichte Unterschiede hinsichtlich $IWC_{\max_tot-gas}$ zeigen. Die im Vergleich zu den Experimenten der gleichen Temperaturniveaus niedrigeren Werte für $IWC_{\max_tot-gas}$ bei schwächeren Pumpraten sollten vor allem aufgrund der dadurch schwächeren Temperaturabsenkung und des folglich geringeren Gradienten von dem Wasserdampfpartialdruck der eisbedeckten Wände zu demjenigen des Gasvolumens verursacht sein, wodurch sich die Wasserflüsse von den eisbedeckten Wänden in das Gasvolumen abschwächen.

Der zunehmende Anteil des von der eisbedeckten Wand nachgelieferten Wassers an dem Wert von $IWC_{\max_tot-gas}$ mit abnehmender Temperatur könnte damit erklärt werden, dass einerseits bei den tieferen Temperaturen weniger Wasserdampf in der originären Gasphase verfügbar ist. Andererseits nimmt aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen der Temperatur und des Sättigungspartialdrucks gerade bei tieferen Temperaturen der Gradient des Partialdrucks von den temperierten eisbedeckten Wänden zur kälteren Gasphase überproportional zu. Zusätzlich ist die entstehende Eisoberflächenkonzentration geringer (siehe Tabellen C.2, C.7 und C.8 in Anhang C.1 und C.2) und die Wasseraufnahme ist durch die niedrige Temperatur

verlangsamt (Jensen and Toon, 1994; Pruppacher and Klett, 1997). Dadurch gewinnt die stetige Wassernachlieferung von den eisbedeckten Wänden an Einfluss.

Zusätzlich zeigen bei den tiefsten untersuchten Temperaturen (die SOOT-, SOOT+SA und SOOT+AS-Experimente bei etwa 188 K) die entsprechenden Zeitreihenverläufe dieser Experimente, dass das Gasphasenwassersignal sich nicht messbar verändert, während das Gesamtwassersignal signifikant ansteigt. Dies bedeutet, dass bei diesen tiefen Temperaturen das von den eisbedeckten Wänden nachgelieferte Wasser anscheinend größtenteils gleich von den Eiskristallen aufgenommen wird, während bei den hohen Temperaturen ein Großteil des nachgelieferten Wassers anscheinend die reduzierte Gasphase wieder auffüllt. Wie allerdings im Kapitel 2.3.4 zu der Dynamik der Wasserflüsse erwähnt, kann mit den hier vorgestellten Messungen nicht exakt unterschieden werden, ob das von den eisbedeckten Wänden nachgelieferte Wasser in der Gasphase verbleibt und die Eiskristalle nur mittels des originären Gasphasenwasser wachsen, oder zu welchem Anteil sich „Wandwasser“ in den Eiskristallen wiederfindet. Nur in der Nettosumme ist eine Bilanzierung bezüglich des Wandeinflusses möglich. Eine genauere Klärung der exakten Wasserflüsse dürfte nur mit einem detaillierten Prozessmodell möglich sein.

Tendenziell höhere Anteile des „Wandwassers“ an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ unter vergleichbaren Bedingungen, wie sie etwa bei den AS- im Vergleich zu den SA-Experimenten und bei den ATD-Experimenten bei 222 gegenüber denjenigen bei 224 K zu sehen sind, könnten durch unterschiedliche Werte für die Eisoberflächenkonzentration $\text{Area}_{\text{eis}, \max}$ zu erklären sein (siehe Tabellen C.2 und C.8). Für das AS-Experiment IN02_26_A2 bei 220 K liegt der Wert bei etwa $14000 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$, während der Wert für das entsprechende SA-Experiment IN02_24_A1 bei etwa $9900 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ liegt. Entsprechend verhalten sich die Werte bei 209 K (11000 bzw. $9000 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ der AS-Experimente gegenüber 6300 bei den SA-Experimenten) und bei 197 K (4400 bzw. $3600 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ gegenüber $3400 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$). Die ATD-Experimente bei 222 K zeigen ebenso deutlich höhere Eisoberflächenkonzentrationen (15600 bis $30400 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$) gegenüber den ATD-Experimenten bei 224 K (4600 und $17700 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$). Aufgrund der höheren Eisoberflächenkonzentrationen kann die Wasseraufnahme schneller verlaufen, weshalb letztlich auch mehr von der Wand nachgeliefertes Wasser von den Eiskristallen aufgenommen werden kann.

Dass $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ den potentiellen maximalen Eiswassergehalt $IWC_{\max, \text{pot}}$ mit abnehmender Temperatur zunehmend übersteigt, ist auf die gleichen Gründe wie für den ansteigenden Anteil des von der Wand nachgelieferten Wassers an $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ zurückzuführen. Dass das Verhältnis $IWC_{\max, \text{tot-gas}} / IWC_{\max, \text{pot}}$ bei Temperaturen unter 200 K für die SOOT-Experimente zunächst und für die SOOT+SA- und SOOT+AS-Experimente stetig auf Werte nahe 1 fällt, während der Wandeinfluss stark ansteigt (für die AIDA-Experimente mit Mineralstaubpartikeln ist dies noch deutlicher zu sehen), könnte darauf zurückzuführen sein, dass die verfügbare Menge an Wasserdampf sehr gering ist, die entstehende Eisoberflächenkonzentration ebenfalls sehr gering ist, und dass weiterhin die Wasseraufnahme durch die niedrige Temperatur stark verlangsamt ist (Jensen and Toon, 1994; Pruppacher and Klett, 1997). Dadurch wird gerade der potentielle maximale Eiswassergehalt erreicht. Hinsichtlich der wieder ansteigenden Werte für die SOOT-Experimente bei 185 K sollte die erhöhte Unsicherheit wegen der Messungen nahe

des Detektionslimits berücksichtigt werden. Bei den hohen Temperaturen ist dagegen die Eisoberflächenkonzentration anscheinend hoch genug, dass die Wasseraufnahme effektiv genug ist, um die bestehende Eisübersättigung schneller abzubauen und die Wasseraufnahme damit zu beenden, womit $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ den potentiellen Wert $IWC_{\max, \text{pot}}$ ebenfalls nicht so stark überschreitet.

Die Eiswassergehalte $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ sind für alle untersuchten Aerosoltypen in Abhängigkeit von der Temperatur $T_{\text{gas, nuk}}$ in Abbildung 3.13 zusammengestellt. Dabei sind nur diejenigen Datenpunkte eingezeichnet, die auch vergleichbare Werte für die Pumprate $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ aufweisen (etwa -2 K min^{-1}). Die Orientierung erfolgt dabei an den entsprechenden Werten für die homogenen Gefrierexperimente mit SA-Aerosol.

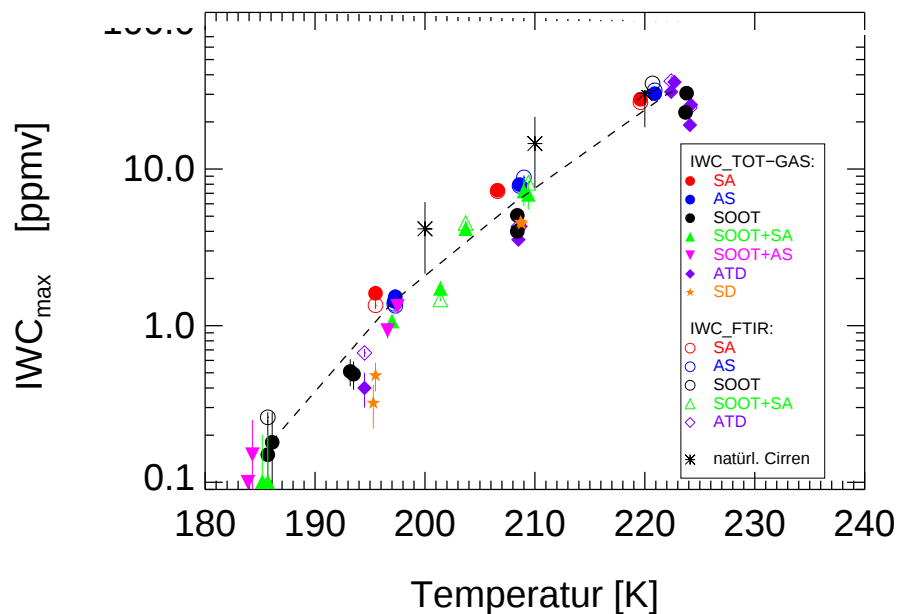


Abbildung 3.13: Maximale Eiswassergehalte $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ (gefüllte Symbole) und $IWC_{\max, \text{ftir}}$ (leere Symbole) in Abhängigkeit der Temperatur für alle untersuchten Aerosoltypen: Schwefelsäure- (rote Symbole, SA) bzw. Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (blaue Symbole, AS), reine Rußpartikel (schwarze Symbole, SOOT), SA-beschichtete Rußpartikel (grüne Symbole, SOOT+SA), AS-beschichtete Rußpartikel (pinke Symbole, SOOT+AS), Arizona Test Dust (violette Symbole, ATD) und Saharastaub (orangene Symbole, SD); alle Datenpunkte sind für vergleichbare Werte $(dp/dt)_{\text{nuk}}$ (etwa -2 K min^{-1}); zusätzlich sind Vergleichswerte von natürlichen Cirren eingezeichnet (Oxford University Press, 2002)

Neben der zu erwartenden Zunahme von $IWC_{\max}$ mit zunehmender Temperatur zeigt sich kein deutlicher Unterschied zwischen den sieben verschiedenen untersuchten Aerosoltypen. Nur die Experimente für die reinen Rußpartikel (schwarze Symbole) und die Mineralstaubpartikel (violette und orangene Symbole) weisen bei den Experimenten bei etwa 195, 209 und 224 K tendenziell leicht niedrigere Werte für $IWC_{\max}$ auf.

Leichte Unterschiede zwischen den Aerosoltypen bezüglich $IWC_{\max}$ bei vergleichbaren Temperaturen können auf eine unterschiedliche Anzahlkonzentration von Eiskristalle und deren

mittlere Größe (d. h. der Eisoberflächenkonzentration) und auf eine leicht unterschiedliche Wassernachlieferung von den eisbedeckten Wänden und Wasseraufnahme auf die Eiskristalle zurückgeführt werden. Größere Unterschiede, wie sie bei den genannten Experimenten mit den trockenen heterogenen Eiskeimen auftreten, lassen sich damit jedoch alleine nicht erklären. Der starke Wandeinfluss sollte bei vergleichbaren Kühlraten zu annähernd gleichen Eiswassergehalten führen, wobei eine geringere (höhere) Anzahlkonzentration von Eiskristallen durch ein stärkeres (schwächeres) Größenwachstum ausgeglichen wird. Die niedrigeren Werte für $IWC_{\max}$ lassen sich dadurch erklären, dass die kritischen relativen Eisfeuchten für die Eisnukleation bei diesen heterogenen Eiskeimen deutlich niedriger liegen als bei den anderen Aerosoltypen. Durch das Größenwachstum der Eiskristalle wird die niedrige Eisübersättigung abgebaut und daher früher eisuntersättigte Bedingungen erreicht, die ein weiteres Eiskristallwachstum beenden.

Die gute Übereinstimmung von $IWC_{\max}$ zwischen den Aerosoltypen betont den starken Einfluss der Wasserflüsse von der eisbedeckten Wand, wie er in den vorigen Kapiteln zum Eiswassergehalt beschrieben wurde. Die Übereinstimmung der Eiswassergehalte zeigt ebenfalls, dass der Einfluss des jeweiligen Aerosoltyps nach der Eisnukleation endet und für das dynamische Wachstum der Eiskristalle kaum noch eine Rolle spielt. Dies wird vielmehr durch die thermodynamischen Bedingungen für den Wassertransport und die Wasseraufnahme gesteuert.

Aus der Abbildung ist ebenfalls zu entnehmen, dass $IWC_{\max, \text{tot-gas}}$ sehr gut mit $IWC_{\max, \text{fir}}$ übereinstimmt. Größere prozentuale Abweichungen zeigen sich nur bei Eiswassergehalten unterhalb 1 ppmv, bei denen die generellen Unsicherheiten für die Wassermessungen jedoch ebenfalls höher liegen.

Die in der AIDA gemessenen maximalen Eiswassergehalte stimmen in der Größenordnung gut mit Daten verschiedener Feldmessungen überein (siehe Abbildung 3.13 Oxford University Press (2002)). Im nächsten Kapitel 3.5 erfolgt ein Vergleich der AIDA-Eiswolken mit natürlichen Cirren.

3.5 Vergleich AIDA-Eiswolken mit natürlichen Cirren

Bei der Anzahlkonzentration und der Größe der Eiskristalle sowie des Eiswassergehalts der AIDA-Eiswolken müssen bezüglich ihrer Übertragbarkeit auf die reale Atmosphäre die Randbedingungen in der AIDA berücksichtigt werden. Dies betrifft die hohen Aerosolausgangskonzentrationen ($500 - 50000 \text{ cm}^{-3}$), die relativ hohen Kühlraten – die mit Werten von etwa -0.5 bis -3.0 K min^{-1} mehr die starken Abkühlungsprozesse in Leewellenwolken oder bei starker Konvektion widerspiegeln als langsameren Hebungsprozesse wie z. B. bei Warmfronten – und die Wassernachlieferung von den temperierten, eisbedeckten Kammerwänden.

Trotz der hohen Anteile von den eisbedeckten Kammerwänden nachgelieferten Wassers (IWC_{wand}) am maximalen Eiswassergehalt (siehe Kapitel 3.4) stimmen die in der AIDA gemessenen Eiswassergehalte in der Größenordnung gut mit Literaturdaten für den Eiswassergehalt natürlicher Cirren überein (siehe Abbildung 3.13), obwohl die Anfangswerte des H_2O -Mischungsverhältnisses bei der Entstehung der AIDA-Eiswolken bzw. natürlicher Eiswolken sehr unterschiedlich ist. Während in der AIDA zu Beginn der Eisnukleationsexperimente die H_2O -Mischungsverhältnisse aufgrund der Kontrolle des Sättigungspartialdrucks durch die eisbedeckten Wände knapp unter der Eissättigung liegen, kann in der realen Atmosphäre das H_2O -Mischungsverhältnis bis zur Wassersättigung ansteigen. Das heisst, dass in der AIDA die entsprechende Menge Wasserdampf für das Größenwachstum der Eiskristalle erst durch die Nachlieferung von den eisbedeckten Wänden erreicht wird. Dazu passt, dass der Eiswassergehalt in der AIDA bei Temperaturen unterhalb 220 K tendenziell unter den in der Atmosphäre gemessenen Werten liegt. Mit abnehmender Temperatur steigt IWC_{wand} (siehe Kapitel 3.4), d. h. der für das Größenwachstum der Eiskristalle nötige Wasserdampf muss zuerst von den eisbedeckten Wänden in die Gasphase und von dort zu den Eiskristallen gelangen. Ein Unterschied zwischen den AIDA-Eiswolken und natürlichen Cirren hinsichtlich des Eiswassergehalts läge damit zu Beginn der Eiswolkenbildung, wenn in der Atmosphäre die frisch gebildeten Eiskristalle aufgrund des zunächst höheren Wasserangebots schneller wachsen könnten. Hinzu kommt, dass bei den AIDA-Experimenten spätestens nach 5 - 15 Minuten (Pumpstopp) die Temperatur wieder ansteigt und die Eisübersättigung dadurch abgebaut wird.

Andererseits kann es bei vergleichbar hohen Kühlraten wie in der AIDA (etwa -2 K min^{-1}) auch in der Atmosphäre der Fall sein, dass ein Luftpaket mit vergleichbaren H_2O -Ausgangswerten bis zur kritischen Eiseinsatzfeuchte abgekühlt wird. Wie sich die Werte für den Eiswassergehalt dabei vergleichen würden, könnte nur geklärt werden, wenn man den Einfluss der eisbedeckten Kammerwände mit einem kinetischen Modell herausrechnen würde. Dies ist mit den vorliegenden Daten allein nicht möglich, da das von den eisbedeckten Wänden nachgelieferte Wasser zuerst in die Gasphase der AIDA-Kammer gelangt und von dort zu den Eisoberflächen transportiert und ein Teil während des Pumpvorgangs mitabgepumpt wird. Da die Wassermessgeräte nicht speziell „Wandwasser“ bzw. originäres Gasphasenwasser messen, können die detaillierten Wasserflüsse nur mit einem entsprechenden Modell geklärt werden. Die vorliegenden Messungen geben daher nur einen Eindruck der Größenordnung des Wandeinflusses auf den Eiswassergehalt.

Entsprechend hat die Wassernachlieferung von den eisbedeckten Wänden auch einen Einfluss auf die Größe der AIDA-Eiskristalle. Allerdings bleiben die AIDA-Eiskristalle mit etwa $2 - 9 \mu\text{m}$ Durchmesser deutlich kleiner als Eiskristalle im Mittel in natürlichen Cirren (etwa $200 \mu\text{m}$, siehe Kapitel 1.1). Dies liegt wiederum an den deutlich höheren Eiskristallkonzentrationen in der AIDA (etwa $20 - 500 \text{ cm}^{-3}$) im Vergleich zu natürlichen Cirren (im Mittel etwa $0.1 - 1 \text{ cm}^{-3}$, siehe Kapitel 1.1). Dabei sind allerdings die hohen Kühlraten während der AIDA-Experimente zu beachten.

Die hohen Eiskristallkonzentrationen können für die homogenen Gefrierexperimente in der AIDA mit der Parametrisierung von Kärcher and Lohmann (2002a) (basierend auf Koop et al. (2000)) mit den entsprechenden Temperatur- und Kühlratenbedingungen erklärt werden (siehe Kapitel 3.3.1). Dies bedeutet, dass auch in der realen Atmosphäre bei hohen Kühlraten die Eiskristalle anfangs ähnlich klein wie in der AIDA sein können. Die Übereinstimmung mit der Parametrisierung zeigt zudem, dass die hohen Aerosolaustragskonzentrationen in der AIDA die Anzahl der Eiskristalle nicht wesentlich beeinflusst. Allerdings ergibt das detaillierte Prozessmodell von Kärcher and Lohmann (2002a) bei diesen hohen Kühlraten etwas höhere Werte für die Eiskristallkonzentration gegenüber der einfachen Parametrisierung. Außerdem bekommt bei diesen Kühlraten auch die Aerosolgrößenverteilung einen zunehmenden Einfluss, wobei Kärcher and Lohmann (2002a) einen leichten indirekten Aerosoleffekt nicht ausschließen. Zudem hat die dynamische Variabilität verschiedenskaliger Auftriebsprozesse einen starken Einfluss auf die mikrophysikalischen Eigenschaften von Cirruswolken (Kärcher and Ström, 2003). Zusätzliche Prozessstudien mit den an der AIDA gewonnenen Daten würden daher helfen, die Einflüsse von Temperatur, Kühlrate bei Eisnukleation, Aerosoltyp und Aerosolgrößenverteilung auf die Anzahl der produzierten Eiskristalle besser zu verstehen.

Für die heterogen gebildeten AIDA-Eiswolken sollte die Eiskristallkonzentration in natürlichen Cirren, die auf heterogene Eiskeime zurückgeführt werden kann, normalerweise niedriger als in der AIDA liegen, da die normale Hintergrundkonzentration heterogen gefrierender Aerosolpartikel in der oberen Troposphäre (ohne Belastung durch Abgase, Waldbrände, Staubstürme) zumeist unterhalb der AIDA-Konzentrationen liegt. Messungen der Anzahlkonzentration heterogener Eiskeime in der Atmosphäre (DeMott et al., 2003a) ergeben mit $0.1 - 1.0 \text{ cm}^{-3}$ deutlich niedrigere Werte als sie bei den AIDA-Experimenten detektiert werden. Die Konzentration heterogen gefrierender Aerosolpartikel kann in der oberen Troposphäre Werte zwischen $0.1 - 10 \text{ cm}^{-3}$ erreichen (Kärcher and Schumann, 2003; Minikin et al., 2003). Parametrisierungen von Kärcher and Lohmann (2003) zeigen, dass das Vorhandensein heterogener Eiskeime mit Gefrierfeuchten deutlich unterhalb der homogenen Gefrierfeuchten zu geringeren Eiskristallkonzentrationen in Cirren führen kann (siehe Kapitel 1.4.2). Da die AIDA-Experimente mit heterogenen Eiskeimen keine klare Abhängigkeit der Eiskristallkonzentration von Temperatur und Kühlrate zeigen und für ATD-Mineralstaubpartikel sich außerdem ein Einfluss der Aerosolaustragskonzentration nicht ausschließen lässt (siehe Kapitel 3.3.2), sind weitere Feld- und Labormessungen sowie eine Weiterentwicklung mikrophysikalischer Prozessmodelle nötig, um den Einfluss heterogen gefrierender Aerosole auf Eiswolken sicher einschätzen zu können.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

An der großen Aerosolkammer AIDA des Forschungszentrums Karlsruhe wurden Laborexperimente zur homogenen und heterogenen Bildung von Eiswolken bei Temperaturen zwischen 238 und 185 K mit verschiedenen Aerosoltypen durchgeführt. In der Aerosolkammer wurden hierfür dynamische Wolkenprozesse durch eine kontrollierte Druck- und Temperaturabsenkung simuliert. Die homogene Eisnukleation wurde anhand der Gefrierprozesse von reinen Schwefelsäure- (SA) und Ammoniumsulfat- (AS) Lösungströpfchen untersucht. Als Eiskeime für die heterogene Eisnukleation dienten reine Rußpartikel (SOOT) eines Graphitfunkengenerators (10 % Gehalt organischer Kohlenstoff) sowie die gleiche Art von Rußpartikeln, jedoch mit Schwefelsäure bzw. Ammoniumsulfat beschichtet (SOOT+SA, SOOT+AS) und schließlich zwei Arten von Mineralstaubpartikeln (Arizona Test Dust, ATD bzw. Saharastaub, SD). Der mittlere Durchmesser aller verwendeten Aerosoltypen lag jeweils deutlich unter 1 μm .

Die in dieser Arbeit vorgestellte Analyse der Bildung und der Eigenschaften der Eiswolken beinhaltet Ergebnisse bezüglich der Gefrierfeuchte, des Eiswassergehalts sowie der Anzahl und Größe der Eiskristalle der AIDA-Eiswolken. Dabei wurden die Abhängigkeiten dieser Parameter von der Temperatur, der Kühlrate und dem jeweiligen Aerosoltyp untersucht. Damit stehen umfassende Laborstudien zur Verfügung, die die Gefriereffizienz und somit den Einfluss auf die Mikrophysik der Eiswolken (d. h. die potentielle Klimawirksamkeit) verschiedener atmosphärisch relevanter Aerosoltypen unter Bedingungen der oberen Troposphäre untersuchen.

Für den homogenen Gefrierprozess mit SA-Aerosol konnte bezüglich der Gefrierfeuchten die Parametrisierung der homogenen Eisnukleationsraten nach Koop et al. (2000) durch die AIDA-Experimente bestätigt werden. Es ist eine klare Zunahme der Gefrierfeuchten mit abnehmenden Temperaturen zu beobachten (139 - 166 % bei 236 - 196 K). Dies bestätigt auch frühere AIDA-Messungen mit dem gleichen SA-Aerosoltyp (Möhler et al., 2003). Die AS-Aerosole erzeugten Eiskristalle deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle (115 - 136 %). Dies kann auf das Vorhandensein (mikro-) kristallinen Ammoniumsulfats und damit heterogener Effekte hindeuten.

Für den heterogenen Gefrierprozess im Temperaturbereich 235 - 185 K zeigen die Gefrierschwellen reiner Ruß- und Mineralstaubpartikel nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Die Gefrierfeuchten liegen dabei deutlich unterhalb der homogenen Gefrierschwelle, wobei die Mineralstaubpartikel bei niedrigeren Werten gefrieren (100 - 120 %) als die Rußpartikel (111 - 134 %). Eine Beschichtung der Rußpartikel mit Schwefelsäure bzw. Ammoniumsulfat ändert den Gefriermechanismus vom Depositionsgefrieren der reinen heterogenen Eiskeime zum Immersionsgefrieren. Unabhängig von der Art der Beschichtung wird die Gefrierfeuchte wieder auf Werte leicht unterhalb der homogenen Gefrierschwelle erhöht (ansteigend von 126 auf 160 % bei Temperaturen von 230 - 185 K).

Die niedrigen kritischen Eiseinsatzfeuchten für Mineralstaub- und reine Rußpartikel mit einem geringen Anteil organischen Kohlenstoffs zeigen deren Potential, Cirruswolken schon bei deutlich höheren Temperaturen zu initiieren als bei einer rein homogenen Eisnukleation. Ein erhöhter Anteil dieser Aerosole könnte daher zu mehr Cirruswolken führen.

Die Anzahl der Eiskristalle der AIDA-Eiswolken $N_{\text{eis,max}}$ steigt mit abnehmender Temperatur und steigender Kühlrate bei den homogenen Gefrierexperimenten mit SA- und AS-Aerosol. Die absoluten Anzahlkonzentrationen ($40 - 500 \text{ cm}^{-3}$) stimmen gut mit der Parametrisierung von Kärcher und Lohmann (2002a) überein, die wiederum auf der Parametrisierung des homogenen Gefrierprozesses von Koop et al. (2000) basiert. Entsprechend der Annahmen dieser Parametrisierung zeigt sich bei den homogenen Gefrierexperimenten auch kein deutlicher Einfluss der Aerosolausgangskonzentration auf die Eiskristallzahl. Die gute Nachvollziehbarkeit der homogenen AIDA-Eiswolken mit der Parametrisierung von Kärcher and Lohmann (2002a) erlaubt den Schluss, dass die AIDA-Eiswolken mit natürlichen Cirren vergleichbar sind.

Für die heterogenen Gefrierexperimente ist keine (Mineralstaubpartikel) bzw. keine eindeutige (Rußaerosole) Erhöhung der Eiskristallkonzentrationen mit sinkender Temperatur festzustellen ($20 - 500 \text{ cm}^{-3}$). Zunehmende Eiskristallzahlen mit steigender Kühlrate zeigen sich nur für SOOT- und SD-Partikel.

Bezüglich der Größe $d_{\text{eis,max}}$ der Eiskristalle der AIDA-Eiswolken ist eine Zunahme mit steigender Temperatur (d. h. bei steigender Menge verfügbarem Wasserdampf – der H_2O -Sättigungspartialdruck steigt mit zunehmender Temperatur exponentiell an) für alle untersuchten Aerosoltypen klar zu erkennen. Bei veränderter Kühlrate verhält sich $d_{\text{eis,max}}$ umgekehrt zu $N_{\text{eis,max}}$: nimmt $N_{\text{eis,max}}$ zu, sinkt $d_{\text{eis,max}}$ und umgekehrt.

Der Eiswassergehalt IWC_{max} der AIDA-Eiswolken nimmt für alle Aerosoltypen gleichermaßen mit der Temperatur zu (von 0.2 ppmv bei 185 K auf 80 ppmv bei 235 K). Dies ist hauptsächlich auf den steigenden Sättigungspartialdruck des Wasserdampfes bei steigenden Temperaturen zurückzuführen. Wie die Ergebnisse für $d_{\text{eis,max}}$ der AIDA-Eiskristalle zeigen, wird eine geringere (höhere) Anzahlkonzentration von Eiskristallen durch ein stärkeres (schwächeres) Größenwachstum ausgeglichen. Die Übereinstimmung der Eiswassergehalte für die sieben untersuchten Aerosoltypen zeigt, dass der Einfluss des jeweiligen Aerosoltyps nach der Eisnukleation

endet und das dynamische Wachstum der Eiskristalle vielmehr durch die thermodynamischen Bedingungen für den Wassertransport und die Wasseraufnahme gesteuert wird.

Anhand der AIDA-Experimente konnte auch gezeigt werden, dass der direkt gemessene Eiswassergehalt (aus simultanen Gesamt- und Gasphasenwassermessungen) sehr gut mit dem aus FTIR-Spektren abgeleiteten Eiswassergehalt übereinstimmt (Abweichungen von 0.6 - 29 %). Größere prozentuale Abweichungen (etwa 70 %) zeigen sich nur bei Eiswassergehalten unterhalb 1 ppmv, bei denen die Fehler für die Wassermessungen jedoch ebenfalls höher liegen.

Die Gefrierereffizienz $N_{\text{eis,max,rel}}$, d. h. der Anteil eisbildender Aerosole an der Aerosolausgangskonzentration steigt für die untersuchten Aerosoltypen in der Reihenfolge SA- ($\approx 1.4\%$), SOOT+SA- und SOOT+AS- (beide $\approx 1.7\%$), AS- ($\approx 10\%$) und SOOT-Aerosol ($\approx 16\%$) zu den Mineralstaubpartikeln SD ($\approx 37\%$) und ATD ($\approx 70\%$) an. Dies bedeutet, dass die Gefrierereffizienz ausgehend von völlig gelösten, homogen gefrierenden Aerosolen über beschichtete zu reinen, heterogen gefrierenden Aerosolpartikeln zunimmt.

Für die homogenen Gefrierexperimente mit SA- und AS-Aerosol ist eine Zunahme der Eiskernkoeffizienten mit abnehmender Temperatur, jedoch nicht mit zunehmenden Kühlraten festzustellen. Für die heterogenen Gefrierexperimente konnte keine eindeutige Abhängigkeit der Eiskernkoeffizienten von der Temperatur bzw. der Kühlrate beobachtet werden.

Für einen Einfluss der Aerosolausgangskonzentration auf die Zahl der gebildeten Eiskristalle gibt es nur für die ATD-Mineralstaubpartikel Hinweise. Deren Eiskernkoeffizienten zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von Temperatur oder Kühlrate, sondern bleibt zumeist annähernd konstant. Die unterschiedlich hohen gemessenen Eiskristallzahlen in der AIDA können daher auch durch die unterschiedlich hohen Aerosolausgangskonzentrationen der einzelnen Experimente beeinflusst sein. Unterstützt wird dies durch den engen Bereich der Gefrierfeuchte, in der die Mineralstaubpartikel die Eiskristallbildung initiieren.

Durch den Eintrag von reinen Ruß- und Mineralstaubpartikeln in die obere Troposphäre kann es aufgrund deren niedrigen kritischen Eiseinsatzfeuchten zu einer verstärkten Bildung von Cirruswolken kommen. Außerdem kann die höhere Eiskernkoeffizienten dieser heterogenen Eiskeime (vor allem der Mineralstaubpartikel) gegenüber den homogen gefrierenden Aerosolen eine veränderte Anzahlgrößenverteilung der Eiskristalle in den Cirren zur Folge haben. Dies wirkt sich auf die Strahlungseigenschaften und damit die Klimawirksamkeit der Eiskristalle aus.

Eine Beschichtung der Rußpartikel mit Schwefelsäure bzw. mit Ammoniumsulfat bewirkt eine deutliche Verringerung der Eiskernkoeffizienten. Dies ist unabhängig von der Art der Beschichtung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch die Beschichtung der Einfluss des reinen heterogenen Eiskeims vermindert wird. Aufgrund der Beschichtung setzt die Cirruswolkenbildung erst bei tieferen Temperaturen ein und die Eiskristallzahl bleibt geringer als bei reinen Rußpartikeln. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Strahlungseigenschaften der Cirren. Inwiefern dies gleichermaßen für beschichtete Mineralstaubpartikel gilt, muss in weiteren Experimenten geklärt werden.

Parametrisierungen von Kärcher und Lohmann (2003) zeigen, dass effiziente heterogene Eiskeime mit Gefrierfeuchten deutlich unterhalb der homogenen Werte durch ihr Größenwachstum die Eisübersättigung schon abbauen, bevor homogen gefrierende Aerosole Eiskristalle nukleieren können. In der Folge entsteht eine Cirruswolke mit geringerer Eiskristallkonzentration. Da sich für unterschiedliche heterogene Eiskeime in den AIDA-Experimenten auch eine unterschiedliche Eisnukleationseffizienz zeigte und sich zudem für ATD-Mineralstaub eine Abhängigkeit der Eiskristallkonzentration von der Aerosolausgangskonzentration nicht ausschließen lässt, sind weitere Untersuchungen hierzu nötig.

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass die an der AIDA-Kammer durchgeführten Eisnukleationsexperimente zeitlich hoch aufgelöste und genaue Datensätze zur Beschreibung der Thermodynamik des Bildungsmechanismus und des weiteren Wachstums der Eiskristalle während des Lebenszyklus einer Cirruswolke liefern.

Dies ist für die weitere Entwicklung und Validierung von Parametrisierungen der Eisnukleation und der Mikrophysik von Eiswolken in Prozessmodellen notwendig. Solche Parametrisierungen sind wiederum nötig, um mit globalen Klimamodellen den Klimaeinfluss der Cirren abschätzen zu können, insbesondere hinsichtlich eines eventuellen positiven oder negativen Klimaantriebs aufgrund anthropogen bedingter Änderungen der Aerosolzusammensetzung, des Wasserhaushalts und der Dynamik der Atmosphäre.

Entsprechend sind weitere Experimente sinnvoll und geplant, die weitere Aerosoltypen untersuchen (beschichtete Mineralstaubpartikel, weitere Mineralstaubarten, Rußpartikel mit unterschiedlichem Gehalt an organischem Kohlenstoff) bzw. Temperaturlücken schon untersuchter Aerosoltypen schließen. Ebenfalls sollten weitere Experimente mit ammoniumsulfathaltigen Aerosolen (von vollständig gelösten bis trockenen Aerosolen) durchgeführt werden, wobei eine sichere Bestimmung des Phasenzustandes wichtig ist. Hinsichtlich des Einflusses einer Beschichtung der Mineralstaub- bzw. Rußpartikel sollten auch unterschiedliche Beschichtungsmächtigkeiten untersucht werden. Außerdem sollten auch Gefrierexperimente durchgeführt werden, in denen homogene und heterogene Eiskeime in externer Mischung in der AIDA-Kammer vorliegen.

Anhang A

Lyman- α Hygrometer FISH

A.1 Kalibration

Der **Kalibrierstand** für das FISH-Instrument besteht aus zwei Modulen. Eines ist die dynamische Mischeinheit, mit der die verschiedenen Wasserdampf-Mischungsverhältnisse $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ eingestellt werden können. Das andere ist ein präzises Frostpunkt-Hygrometer mit dem die relativen FISH-Messungen quantifiziert werden können. Die Skizze in Abbildung A.1 veranschaulicht den Aufbau des Kalibrierstandes. In Abbildung A.2 ist der Kalibrierstand mit dem DP30 an der AIDA zu sehen.

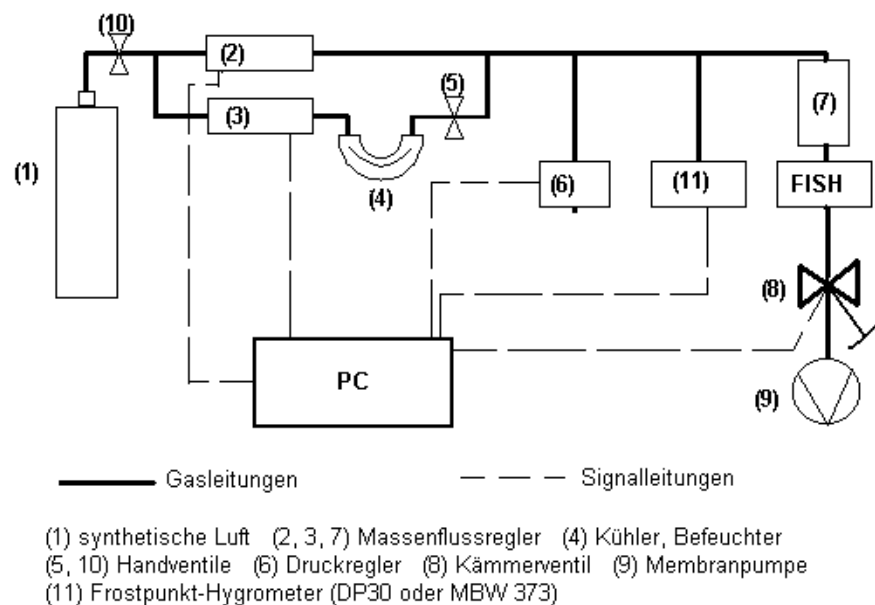


Abbildung A.1: Skizze zur Veranschaulichung des Aufbaus des Kalibrationsstandes; näheres siehe Text

Für den Gasfluss durch den Kalibrierstand wird kommerziell erhältliche synthetische Luft (1) mit $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2 \text{ ppmv}$ verwendet. Der Kalibrationspunkt mit dem niedrigsten Wert für $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ wird gemessen, wenn die synthetische Luft direkt zu den Messinstrumenten fließt, ohne Mischung mit feuchterer Luft. Mit Hilfe eines Massenflussreglers (2) wird der Gesamtfluss in

das System geregelt (10 Sl min^{-1} ⁽¹⁾). Mittels eines weiteren Massenflussreglers (3) kann ein Teil (max. 0.5 Sl min^{-1}) der trockenen Luft abgeteilt und durch einen thermostatisierten Kühler (4) geleitet werden. Diese Luft wird innerhalb des Kühlers durch eine gewendelte Leitung und ein kleines Wasserreservoir geleitet, womit sich, entsprechend der Temperatur des Kühlers, Wasserdampfsättigung einstellt. Der Kühler kann auf Temperaturen zwischen $+2^\circ \text{C}$ und Raumtemperatur eingestellt werden. Oberhalb der Raumtemperatur besteht das Risiko, dass in den Leitungen nach dem Kühler Wasser auskondensiert. Die zwei Leitungen werden nach dem Kühler- und Befeuchtersystem wieder zusammengeleitet. Der resultierende Wert für $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ergibt sich aus dem Verhältnis der Massenflüsse von trockener zu gesättigter Luft.

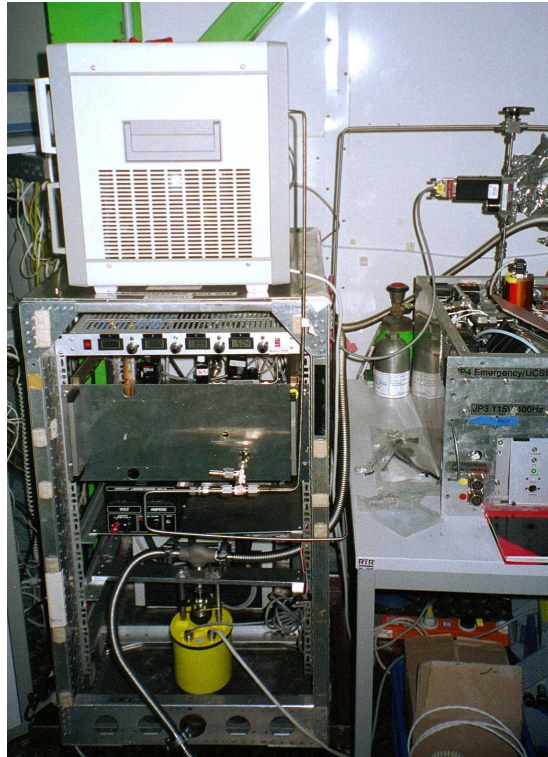


Abbildung A.2: Kalibrierstand für die FISH-Messung an der AIDA; auf dem Rack (links) mit der dynamischen Mischeinheit steht das DP30. Unten ist (in gelb) das regelbare Kämmerventil zu sehen. Rechts im Bild ist zur Hälfte der „Geophysika“-FISH zu sehen.

Da kein Massenflussregler 100-prozentig schließt, ist nach dem Befeuchtersystem und vor der Zusammenleitung mit der trockenen Luft noch ein Handventil (5) angebracht. Die unbeflusste trockene Luft der Gasflasche kann nur gemessen werden, wenn (5) geschlossen ist. In der gesamten Mischeinheit wird durch einen Druckregler (6) ein Absolutdruck von 2000 hPa aufrechterhalten. Die Rohrleitungen bestehen aus innen electropoliertem Edelstahl und für die Verbindungen werden Swagelok® oder vorzugsweise Cajon® -Fittings verwendet. Dies beugt einer Kontamination des Systems durch feuchte Außenluft vor. Die trockene bzw. angefeuchtete Luft wird dann zu den Messinstrumenten geleitet. Das Frostpunkt-Hygrometer besitzt eine eigene Flussregelung (eingestellt auf 0.66 Sl min^{-1}). Vor den FISH ist ein weiterer Massenfluss-

¹Die Einheit Sl min^{-1} gibt den Massenfluss unter Standardbedingungen an ($p_0 = 1000 \text{ hPa}$; $T_0 = 298.15 \text{ K}$).

regler (7) geschaltet, der einen konstanten Fluss von 5 l min^{-1} durch den FISH aufrechterhält. Nach dem FISH ist eine starke Pumpe (9) angeschlossen, die für den nötigen Druckunterschied zwischen Mischeinheit und Messzelle sorgt, damit der Massenflussregler (7) richtig arbeiten kann. Da der FISH bei verschiedenen Luftdrücken in der Messzelle kalibriert wird, ist zwischen dem FISH-Auslass und der Pumpe ein regelbares Kämmerventil (8) eingebaut, womit sich der Messzellendruck im FISH einstellen lässt. Die Messsignale des FISH werden in einem internen Rechner gespeichert. Alle anderen Daten (auch die des Frostpunkt-Hygrometers) werden durch einen zweiten PC aufgenommen, der außerdem die Massenflussregler, den Druckregler und das Kämmerventil steuert. Mit diesem Kalibrierstand lassen sich Mischungsverhältnisse $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ von etwa 0.5 - 1000 ppmv und die nötigen Drücke für die FISH-Messzelle einstellen.

Bei der **Durchführung einer Kalibration** muss beachtet werden, dass die Frostpunkt-Hygrometer pro Feuchtestufe zumindest für 5 Minuten einen stationären Wert für die Frostpunkttemperatur anzeigen bevor die nächste Feuchtestufe kalibriert werden kann. Bei der Einstellung der Druckstufen ist das Kämmerventil zuerst vollständig geöffnet (niedrigste Druckstufe), um dann schrittweise geschlossen zu werden (schrittweise höhere Druckstufen). Nach der höchsten Druckstufe muss wieder bei vollständig offenem Kämmerventil begonnen werden, da sonst Hysterese-Effekte bezüglich des Messzellendrucks auftreten. Für die AIDA-Experimente dieser Arbeit wurden meist 2 oder 3 Druckstufen eingestellt, die den Messzellendrücken während der Experimente entsprachen. Für eine Kalibration mit 6 Feuchtestufen und je 3 Druckstufen werden etwa 3 Stunden benötigt. Hinzu kommt allerdings meist eine Vorlaufzeit von 2-3 Stunden, die nötig ist, damit einerseits die FISH-Lampe mit konstanter Intensität brennt und andererseits das Frostpunkt-Hygrometer die sehr niedrige Frostpunkttemperatur zu Beginn einer Kalibration sicher gefunden hat. Bei der Messkampagne im Sommer 2002 wurden zwölf, bei derjenigen im Sommer 2003 acht Kalibrationen durchgeführt. Der jeweilige Zeitpunkt einer Kalibration hing dabei zum einen von sich ändernden Experimentbedingungen, zum anderen von der Betriebsdauer des FISH ab. Während des Einsatzes an der AIDA wurde der FISH mindestens nach etwa drei Messtagen (nicht Betriebstagen) kalibriert.

Bei der **Auswertung der Kalibration** erfolgt zunächst eine Qualitätskontrolle. Die gesamten FISH-Parameter werden auf ihre Plausibilität und etwaige Störungen (z. B. elektronischer Art) geprüft. Ebenso müssen eventuelle Ausreißer bei den Werten für die Fluoreszenz-Zählrate, die Untergrund-Zählrate und die Strahlungsintensität im Messzellenzentrum entfernt werden. Bei den Frostpunkt-Hygrometern wird die Plausibilität und Störungsfreiheit der Zeitreihen der einzelnen Parameter überprüft. Dieses Vorgehen kann dazu führen, dass einzelne Druckstufen oder Feuchtestufen nicht für die Regression verwendet werden können. Bei Kalibrationen bis zu Werten von $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ ppmv}$ wurden immer mehrere Möglichkeiten für eine Regression durchgerechnet (z. B. nur die Stufen 1 - 200 ppmv oder nur die Stufen 200 - 1000 ppmv), um diejenigen Kalibrationskonstanten zu ermitteln, mit denen die Übereinstimmung der damit berechneten FISH-Werte mit den eingestellten Feuchten am besten ist. Bei Kalibrationen mit vielen Feuchtestufen gibt es viele Kombinationsmöglichkeiten für eine Regression. Aus diesen

Möglichkeiten muss die begründbar beste herausgefunden werden. Die Menge an durchgeführten Kalibrationen macht es nicht sinnvoll, an dieser Stelle eine Auflistung aller möglichen Kalibrationskonstanten zu geben.

Für die **endgültige Bestimmung der Kalibrationskonstanten über die Betriebsdauer** und für die einzelnen Experimente zwischen den Kalibrationen werden zunächst alle Kalibrationen ausgewertet, die mit dem gleichen MgF_2 -Fenster durchgeführt wurden. Um die genauen c_K -Werte für die Betriebszeiten zwischen den Kalibrationen zu ermitteln, wurden die aus den Kalibrationen ermittelten c_K -Werte über die jeweilige aufsummierte Betriebsdauer aufgetragen. Durch diesen zeitlichen Verlauf der c_K -Werte kann dann ein passender Fit gelegt werden. Der passende Fit ist dabei nicht immer gleicher Art. Bei einigen Kalibrationsreihen ist der beste Fit ein linearer, bei anderen ein polynomischer Fit. Mit der entsprechenden Betriebszeit und Betriebsdauer des jeweiligen Experimentes kann dann entsprechend der für das Experiment gültige c_K -Wert ermittelt werden. Als Kontrolle kann man noch den Verlauf der gemessenen I_0 -Werte heranziehen. Zwar ist eine nachlassende Lampenintensität alleine nicht die Ursache für sinkende c_K -Werte, jedoch muss der Trend von gleicher Art sein. Der f_u -Wert dagegen ist nicht durch die Betriebsdauer beeinflusst. Für die einzelnen Experimente wird jeweils der f_u -Wert der aktuellsten Kalibration verwendet.

A.1.1 Einfluss der verschiedenen Frostpunkt-Hygrometer und Kalibrierstände

Da für die Durchführung der Kalibrationen zwei Frostpunkt-Hygrometer und zwei Kalibrierstände verwendet wurden, stellt sich die Frage, ob sich daraus signifikante Unterschiede ergeben, welche die Vergleichbarkeit der jeweiligen Kalibrationen und entsprechend der berechneten FISH-Wasserwerte einschränken. An dieser Stelle soll gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist. Eine Vergleichskalibration des FISH, bei der beide Frostpunkthygrometer an den Jülicher Kalibrierstand angeschlossen waren, ist in Abbildung A.3 dargestellt.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, stimmen beide Frostpunkt-Hygrometer bei der Genauigkeit, der unteren und oberen Messgrenze und der zeitlichen Auflösung überein. Die Steuerung für das Einregeln auf die Frostpunkttemperatur ist beim MBW 373 anders als beim DP30, was sich allerdings nicht auf die Zeit auswirkt, die benötigt wird, um eine konstante Frostpunkttemperatur zu messen, wie vor allem bei den niedrigen Mischungsverhältnissen in Abbildung A.3 zu sehen ist. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Geräten besteht darin, dass sie unterschiedliche Gleichungen für die Umrechnung der Frostpunkttemperatur in den zugehörigen Wasserdampf-Sättigungspartialdruck ($e_{\text{sat,eis}}$) verwenden (siehe Kapitel 2.2.3). Da für diese Arbeit die gemessenen Frostpunkttemperaturen alle mit den Sättigungspartialdrücken nach Marti and Mauersberger (1993) umgerechnet werden, fällt dieser Unterschied weg. Bei den Kalibrationen wurden beide Geräte immer bei 2000 hPa Absolutdruck in ihrer Messzelle betrieben.

Aus dem Vergleich beider Frostpunkt-Hygrometer in Abbildung A.3 ist zu erkennen, dass

beide Geräte sehr gut übereinstimmen. Die Abweichungen betragen $< 3\%$. Allerdings misst das MBW 373 eine systematisch leicht höhere Frostpunkttemperatur. Aus der dargestellten Vergleichskalibration lassen sich auch die jeweiligen Kalibrationskonstanten f_{u_DP30} und c_{K_DP30} bzw. f_{u_MBW373} und c_{K_MBW373} ermitteln. Die so ermittelten Werte betragen $f_{u_DP30} = 1.74$ bzw. $f_{u_MBW373} = 1.78$ und $c_{K_DP30} = 0.00080$ bzw. $c_{K_MBW373} = 0.0081$. Die prozentualen Abweichungen liegen mit 2.3% für f_u bzw. mit 1.3% für c_K unter den generellen Fehlern für diese Konstanten und dem generellen Fehler für die FISH-Messungen (siehe Kapitel 2.2.4).

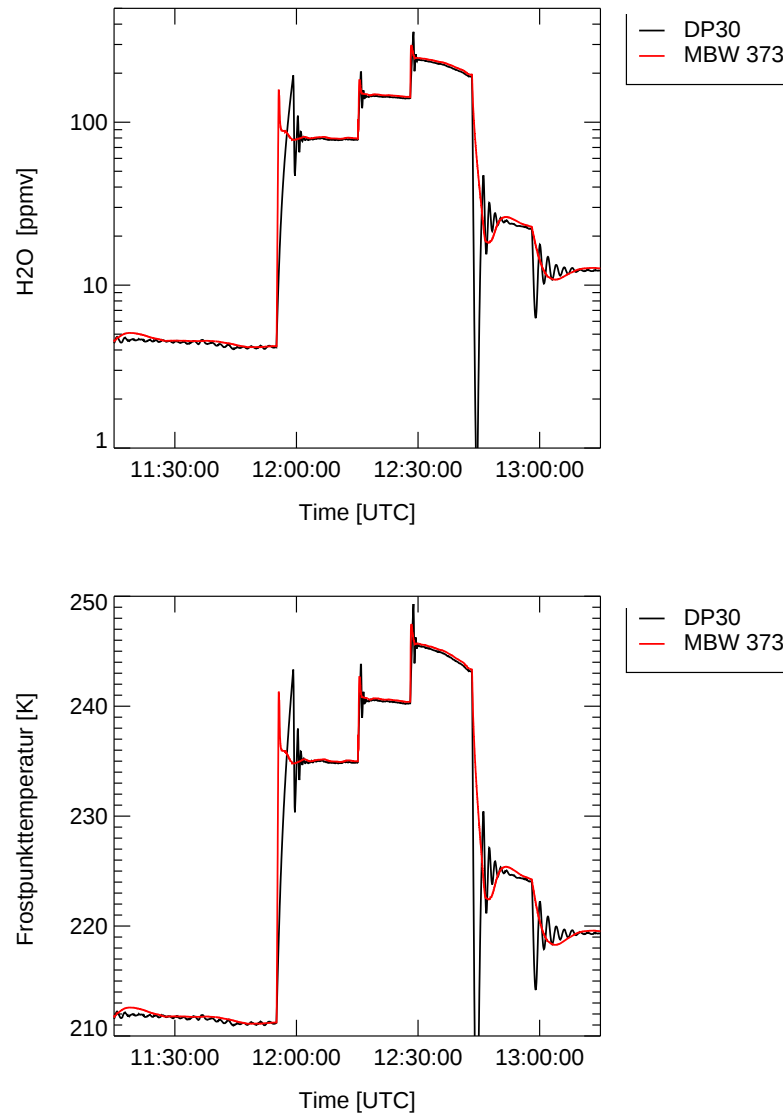


Abbildung A.3: Vergleichsmessung von DP30 (schwarze Linie) und MBW 373 (rote Linie) am Jülicher Kalibrationsstand; Dargestellt sind die simultanen Messungen des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses (oben) und der Frostpunkttemperatur (unten). Das Mischungsverhältnis wurde für beide Geräte entsprechend Marti and Mauersberger (1993) aus der jeweiligen Frostpunkttemperatur berechnet.

Der Kalibrierstand an der AIDA ist konstruktionsgleich zu dem Jülicher Modell und auch die Fluss- und Druckeinstellungen sind bei den Kalibrationen die gleichen. Es fehlt zwar noch ein Vergleich beider Frostpunkt-Hygrometer mit dem Kalibrierstand an der AIDA, dennoch kann

aus den aufgeführten Argumenten gesagt werden, dass eventuelle Abweichungen aufgrund der beiden Kalibrierstände gegenüber den Gesamtfehlern der Kalibration und der FISH-Messung zu vernachlässigen sind. Eine Einschränkung der Vergleichbarkeit der Kalibrationen und der jeweiligen FISH-Messungen durch die Verwendung zweier Frostpunkt-Hygrometer und zweier Kalibrierstände kann daher ausgeschlossen werden.

A.2 Installation, Probenahme und Spezielles bezüglich der Auswertung der Datensätze an der AIDA

Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, besteht an der AIDA die Möglichkeit, die Schlüssigkeit der gemessenen Wasserwerte durch den Vergleich der Geräte untereinander einerseits und durch den Vergleich der Werte mit Sollwerten (nahezu eisgesättigte Bedingungen vor Experimentstart) andererseits, zu überprüfen. Sind dabei Abweichungen festzustellen, die nicht mit den generellen Messfehlern erklärt werden können, muss nach anderen Ursachen gesucht werden, was entweder zu einer befriedigenden Korrektur, einer eingeschränkten Verwendbarkeit oder dem Verwerfen des jeweiligen Datensatzes führt. Diejenigen Experimente, die in dieser Arbeit diskutiert werden und davon betroffen sind, sind in den Anhangkapiteln C.1.2 und C.2.2 bei der Auflistung der Fehler der Gesamt- und Eiswassermessungen speziell gekennzeichnet und die daraus resultierende Unsicherheit wird beschrieben. An dieser Stelle soll kurz das generelle Vorgehen beschrieben werden.

Zuerst ist zu überprüfen, ob das generelle Niveau aller Wassermessungen mit den Sollwerten bezüglich der Eisfeuchte übereinstimmt. Liegen die Wasserwerte vor Experimentbeginn deutlich über der Eissättigung, kann das an einem Leck an der AIDA-Kammer liegen oder, wenn nur die Gesamtwassermessungen betroffen sind, an einem Leck in deren Messleitungen. Im ersten Fall wäre auch das Aerosolsystem in der AIDA betroffen und dessen Reinheit nicht mehr gewährleistet. Solange das eventuelle Leck in den Messleitungen nicht quantifizierbar ist, können weder die absoluten noch die relativen Wasserwerte verwertet werden. Ergeben alle Wassermessungen trotz ausreichender Vorlaufzeit vor geplantem Experimentstart eine Eissättigung deutlich geringer als etwa 75 %, bedeutet das, dass entweder insgesamt zuwenig Wasser in der AIDA ist, oder dass die Innenwände nicht gleichmäßig, sondern nur punktuell mit Eis bedeckt sind. Im ersten Fall kann gar keine ausreichende Eisfeuchte erreicht werden, im anderen Fall würde die Einstellung eines Gleichgewichts sehr lange dauern.

Weichen nur die FISH-Messungen deutlich nach oben oder nach unten von den Sollwerten (Eisfeuchte, Vergleich mit den anderen Messgeräten) ab, wird wie folgt verfahren. Zunächst wird noch einmal überprüft, ob bei den entsprechenden Kalibrationsauswertungen (sowohl die einzelnen als auch über die Gesamtbetriebsdauer) eventuelle Unstimmigkeiten oder Ausreißer übersehen wurden. Dies ist in der Regel aufgrund der aufwändigen Auswertung nicht der Fall. Als nächstes werden bei den betreffenden Messdateien nochmals alle Geräteparameter auf eventuelle Unregelmäßigkeiten geprüft. Dies betrifft vor allem den Verlauf der Strahlungsintensität im Messzellenzentrum I_0 und des Untergrundsignals N_u .

Unregelmäßigkeiten im I_0 -Signal gegenüber den vorhergehenden oder nachfolgenden Messdateien können leichte Änderungen des c_K -Werts rechtfertigen: Sowohl die Lampenintensität als auch der c_K -Wert nimmt über die Betriebsdauer ab. Zwar ist eine nachlassende Lampenintensität alleine nicht die Ursache für sinkende c_K -Werte (siehe Kapitel 2.2.2), jedoch muss der Trend von gleicher Art sein. Das heisst, bei gleichen Messzellendrücken und Wasserkonzentrationen im FISH sollte bei aufeinanderfolgenden Kalibrationen der c_K -Wert nicht sinken, wenn die entsprechenden I_0 -Werte steigen. Vorausgesetzt, die Messzellendrücke und die Wasserkonzentrationen im FISH sind vergleichbar, kann man nun die I_0 -Werte verschiedener Messdateien vergleichen, um herauszufinden, ob der c_K -Wert eventuell leicht korrigiert werden kann. Wie stark der c_K -Wert korrigiert werden kann, ist allerdings nicht sicher quantifizierbar, da I_0 und c_K nicht linear und unmittelbar miteinander zusammenhängen. In den Fällen, in denen ein solcher Korrekturbedarf festgestellt wurde, wurde der c_K -Wert daher nur um den 1σ -Fehler des c_K -Werts entsprechend korrigiert. Eine solche Korrektur war jedoch nur in sehr wenigen Fällen nötig bzw. möglich, da einerseits Unregelmäßigkeiten im I_0 -Signal der Messdateien meist dazu führten, dass dieser Zeitraum von vornherein gänzlich verworfen wurde. Andererseits wird eine direkte Vergleichsmöglichkeit der I_0 -Werte verschiedener Messdateien durch wechselnde Wasserkonzentrationen erschwert.

Hinsichtlich des Verlaufs des N_u -Signals sind zwei Dinge zu überprüfen. Einmal muss sichergestellt sein, dass kein Leck im Lampengaskreislauf existiert. Ein solches Leck würde zu zusätzlicher Verunreinigung des Gasgemisches führen, was ein deutlich erhöhtes Untergrundsignal zur Folge hat bzw. eine Änderung der Plasmaeigenschaften nach sich zieht, wodurch die gesamte Kalibration in diesem Fall nicht mehr stimmt oder die Lampe sogar ausgeht. Der weitaus häufigere Fall ist jedoch, dass N_u zu Beginn der FISH-Messung noch nicht konstant ist und noch im Abfallen begriffen ist. Dies betrifft etwa den Zeitraum von einer Stunde nach Zünden der Lampe. Daher wurde und wird der FISH immer mindestens eine Stunde vor Beginn der eigentlichen Messungen in Betrieb genommen. Es kann jedoch vorkommen, dass N_u zu Beginn der Messungen noch nicht soweit gesunken ist wie erwartet. In diesem Fall wird durch den f_u -Wert der Untergrund zu stark korrigiert (bei den Kalibrationen wurde auf konstante Untergrundwerte geachtet). Gerade bei sehr niedrigen Mischungsverhältnissen, bei denen die Untergrundkorrektur von großer Bedeutung ist, ist die Überprüfung dieses Sachverhalts daher wichtig. Wie auch im Falle des c_K -Werts, wurde der f_u -Wert nur im Rahmen seines Fehlers korrigiert.

Stimmen die Gesamtwasser-Messungen des FISH nach diesen Korrekturen immer noch nicht hinreichend mit den Sollwerten überein, bleibt nur die Konsequenz, dass die FISH-Werte in diesem Fall nicht für die Absolutmessung des Wasserdampf-Mischungsverhältnisses verwendet werden können. Können Lecks sowie Sammelverluste der Probenahmelanze ausgeschlossen werden, ist der relative Verlauf der FISH-Messungen jedoch nicht betroffen und kann für Auswertungen speziell des Eiswassergehalts herangezogen werden.

In der Abbildung A.4 ist eine erfolgreiche Nachkorrektur der FISH-Wasserwerte illustriert. Im oberen Teil liegen die mit dem FISH gemessenen Werte (rot) sowohl deutlich unter den Werten aller anderen Instrumente als auch unterhalb der Solleisfeuchte. Der entsprechende f_u -

Wert für die FISH-Umrechnung betrug 1.17. Bei diesem Experiment war das Untergrundsignal noch nicht so stark abgefallen wie normalerweise erwartet. Daher wurde entsprechend der oben genannten Aussagen der f_u -Wert leicht nach unten korrigiert (auf 1.13). Der c_K -Wert blieb unverändert. Das Ergebnis ist im unteren Teil von Abbildung A.4 zu sehen. Die FISH-Werte stimmen nun gut mit den anderen Messwerten überein. Ebenfalls lässt sich aus Abbildung A.4 ersehen, dass diese Korrektur nur die absoluten Werte betrifft, nicht aber den relativen Verlauf.

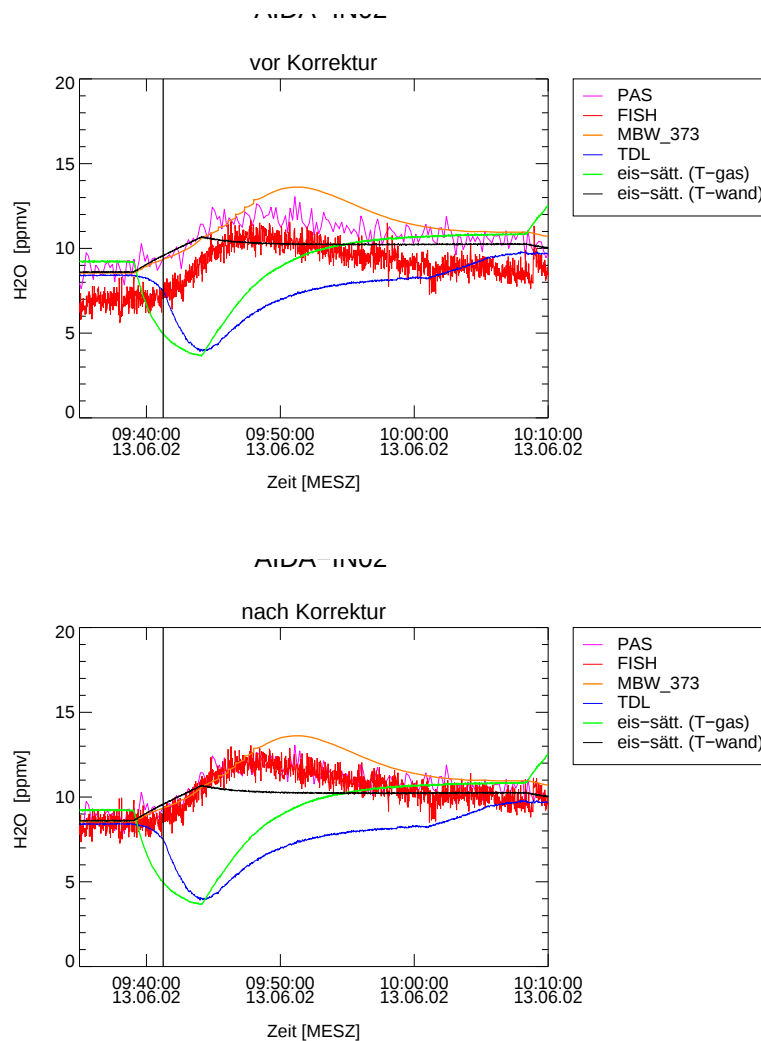


Abbildung A.4: Beispiel einer Nachkorrektur für die FISH-Wasserwerte für ein Eiskondensationsexperiment mit Schwefelsäureaerosol bei 212 K; oben: Umrechnung der FISH-Werte mit $f_u = 1.17$; Unten: Umrechnung der FISH-Werte mit $f_u = 1.13$; dargestellt sind auch die Messreihen von MBW 373 (orange), PAS (rosa) (beide Gesamtwasser), TDL (blau) (Gasphasenkonzentration) und der Eissättigungswerte bezüglich der Gas- (grün) bzw. der Wandtemperatur (schwarz)

Die Schlüssigkeit der Datensätze von Gesamtwasser und Gasphasenwasser ist wichtig für die Bestimmung des Eisswassergehalts. Ist die Differenz zwischen Gesamtwasser (FISH) und Gasphasenwasser (TDL) größer als sich mit einem eventuellen Aerosolwassergehalt erklären lässt oder ergibt die TDL-Messung sogar höhere Werte als die FISH-Messung, muss entsprechend den vorigen Absätzen verfahren werden. Bleibt die Unstimmigkeit bestehen, können zur

Bestimmung des Eiswassergehaltes nur die relativen Verläufe verwendet werden. Sofern es die Messungen mit dem FISH betrifft, lassen die Auswertungen der Kalibrationen und aller Geräteparameter keine weitere Datenkorrektur zu. Bei den TDL-Messungen besteht die Möglichkeit, dass sich weitere Korrekturen ergeben können, da die Daten-Evaluierung für dieses Gerät noch nicht endgültig abgeschlossen ist.

Zur Bestimmung des Eiswassergehalts wurde in diesen Fällen wie folgt verfahren: Als Referenzwert wurde jeweils der Mittelwert des FISH- bzw. TDL-Signals über einen kurzen, stationären Zeitraum (in der Regel 3 min) unmittelbar vor Pumpbeginn gebildet. Der jeweilige Betrag der Änderung der nachfolgenden Gesamt- bzw. Gasphasenwassersignale zu diesen Referenzwerten ergibt addiert den Eiswassergehalt. Die Anteile des originären Gasphasenwassers bzw. des „Wandwassers“ zum Eiswassergehalt können, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, analog bestimmt werden. Generell ist noch zu beachten, dass im Falle eines Ansteigens des TDL-Signals bzw. eines Sinkens des FISH-Signals nach Pumpbeginn, dieses Vorgehen verfälschte Werte liefert und stattdessen die wenigen, unmittelbaren Werte vor der letzten Abnahme (TDL) bzw. dem Ansteigen (FISH) als Referenzwerte genommen werden müssen.

Anhang B

Die Aerosolkammer AIDA

B.1 Technik der Expansionskühlung

Die Erzeugung der Eisbedeckung der Innenwände der AIDA und der nahezu eisgesättigten Bedingungen in der Kammer geschieht auf folgende Art und Weise. Nachdem die Wände auf 273 K gekühlt wurden, wird die Kammer auf 0.01 hPa evakuiert und mehrere Male auf 5 hPa befüllt und wieder auf 0.01 hPa evakuiert, um damit eine möglichst saubere, partikel-freie Luft zu erreichen. Danach wird deionisiertes Wasser in der Kammer verdampft bis ein Partialdruck von 3 hPa erreicht ist. Anschließend wird die Kammer mit trockener, synthetischer Luft auf Atmosphärendruck befüllt. Die synthetische Luft durchfließt ein Filtersystem, um einer eventuellen Verunreinigung des Kammervolumens vorzubeugen. Dadurch kann die Hintergrund-Aerosolkonzentration auf Werte $< 5 \text{ cm}^{-3}$ reduziert werden. Die befüllte Kammer wird langsam (-2 bis -4 K h^{-1}) bis zur gewünschten Experimenttemperatur abgekühlt. Der Wasserpartialdruck von 3 hPa entspricht einer Frostpunktemperatur von etwa 265 K. Sobald die AIDA-Wandtemperatur diese Temperatur unterschreitet, schlägt sich Wasserdampf auf den Wänden als eine dünne Beschichtung nieder. Ist die Zieltemperatur erreicht, wird diese, sowie der Druck, konstant gehalten, und im Kammervolumen stellt sich ein Gleichgewicht der relativen Feuchte bezüglich Eis (RH_{eis}) zwischen den eisbedeckten Wänden und dem Kammervolumen ein, mit RH_{eis} im Kammervolumen von etwa 90 %. Die niedrigeren Werte für RH_{eis} im Kammervolumen beruhen auf den im Kapitel 2.1.1 genannten Wärmequellen im Innern der AIDA-Kammer.

Am Ende einer Versuchsreihe eines Tages bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Aerosoltyp wird die Kammer abgepumpt und mehrmals „gespült“, indem auf etwa 5 hPa wiederbefüllt und anschließend wieder abgepumpt wird, um die restlichen Aerosolpartikel aus der Kammer zu entfernen. Hinsichtlich des Drucks, bis zu dem absolut abgepumpt wird, muss beachtet werden, dass der entsprechende Wert für den Sättigungsdampfdruck bezüglich Eis bei der gegebenen Temperatur nicht unterschritten wird, weil ansonsten das Eis von den Kammerwänden verdampfen würde und ein neues, aufwändiges Befeuchten der Kammer nötig wäre. Nach dem Reinigen kann die Kammer wieder auf etwa 1000 hPa mit reiner, trockener, synthetischer Luft

befüllt werden und eine weitere Versuchsreihe kann mit derselben oder einer niedrigeren Temperatur und dem gleichen oder einem anderen Aerosoltyp gestartet werden. Über mehrere Tage hinweg wird üblicherweise mit der höchsten Versuchstemperatur begonnen und man senkt die Temperatur tagesweise ab. Da man bei jeder Eiskondensation mit dem Abpumpen auch immer etwas Wasser mitabpumpt, bleibt dadurch für die niedrigeren Temperaturen noch ausreichend Wasser als Eis auf den Kammerwänden.

B.2 Aerosolherzeugung

In diesem Anhangkapitel erfolgt die ausführlichere Beschreibung der Generierung und Einleitung der einzelnen, in dieser Arbeit untersuchten Aerosoltypen. Zunächst werden die homogen gefrierenden Aerosoltypen (Schwefelsäure- bzw. Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen) und danach die heterogenen Eiskeime (Mineralstaub, Ruß, beschichteter Ruß) beschrieben.

Die **Schwefelsäure- (H_2SO_4) Aerosole (SA)** werden außerhalb der AIDA-Kammer generiert (s. Abb. 2.1), indem synthetische Luft bei einem Fluss von 7 l min^{-1} bei 120°C über ein Reservoir mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und dadurch gesättigt wird. Anschließend wird der gesättigte Luftstrom kontinuierlich abgekühlt, wodurch ab der kritischen Übersättigung konzentrierte, binäre Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen nukleieren. Bevor die Aerosole über eine Edelstahl-Rohrverbindung in die AIDA-Kammer eingeleitet werden, wird ihre Konzentration und Größenverteilung mit einem Kondensationskernzähler (CNC3022, TSI) und einem „Scanning Mobility Particle Sizer“ (SMPS, TSI) gemessen. Wenn die Konzentration und die Größenverteilung im gewünschten Bereich liegen, kann das Aerosol über Edelstahlleitungen in das Kammervolumen eingeleitet werden.

Um die für homogene Eiskondensationen benötigten, vollständig gelösten (deliqueszenten) **Ammoniumsulfat- ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) Lösungströpfchen (AS)** zu erhalten, wurden die unterkühlten Schwefelsäure-Lösungströpfchen durch die Zugabe von gasförmigem Ammoniak in situ neutralisiert. Um eine komplette Neutralisierung sicherzustellen, wurde Ammoniak in leichtem Überschuss zur Kammer zugegeben, bis in den FTIR-Spektren die typischen Absorptionslinien des gasförmigen Ammoniak sichtbar wurden (siehe Abbildung B.1, rechter Teil). Den Erkenntnissen von Hung et al. (2002) und Zuberi et al. (2001) zufolge ist bei Eiskondensationsexperimenten mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen die exakte Phase des Aerosols, d. h. der Dissoziationsgrad von AS im Lösungströpfchen ein entscheidender Parameter.

Aus dem beispielhaften Infrarot-Spektrum des verwendeten Ammoniumsulfat-Aerosols in Abbildung B.1 lässt sich die Gegenwart von kondensiertem Wasser erkennen, nämlich anhand des Auftretens der spektralen Schulter bei etwa 3400 cm^{-1} (Cziczo and Abbatt, 1999). Dennoch lässt sich aus den FTIR-Spektren das Vorhandensein von festem Ammoniumsulfat nicht ausschließen. Hung et al. (2002) zufolge ist bei vollständig gelösten Tröpfchen der Sulfatpeak bei 1100 cm^{-1} symmetrisch, während bei Gegenwart von kristallinem Ammoniumsulfat bei

Temperaturen unterhalb von 223 K mehrere spektrale Schultern beim Sulfatpeak zu sehen sein sollten, die auf den ferroelektrischen Übergang zu Ammoniumsulfat zurückzuführen sind. Aufgrund des geringen Signal-Rausch Verhältnisses ist es jedoch unmöglich, spektrale Details der Form des Sulfatpeaks bei 1100 cm^{-1} oder des Ammoniumpeaks bei 1420 cm^{-1} (siehe Abbildung B.1, rechter Teil) klar zu identifizieren, wie es von Hung et al. (2002) demonstriert wurde, um kleine Mengen kristallinen Ammoniumsulfats zu erkennen.

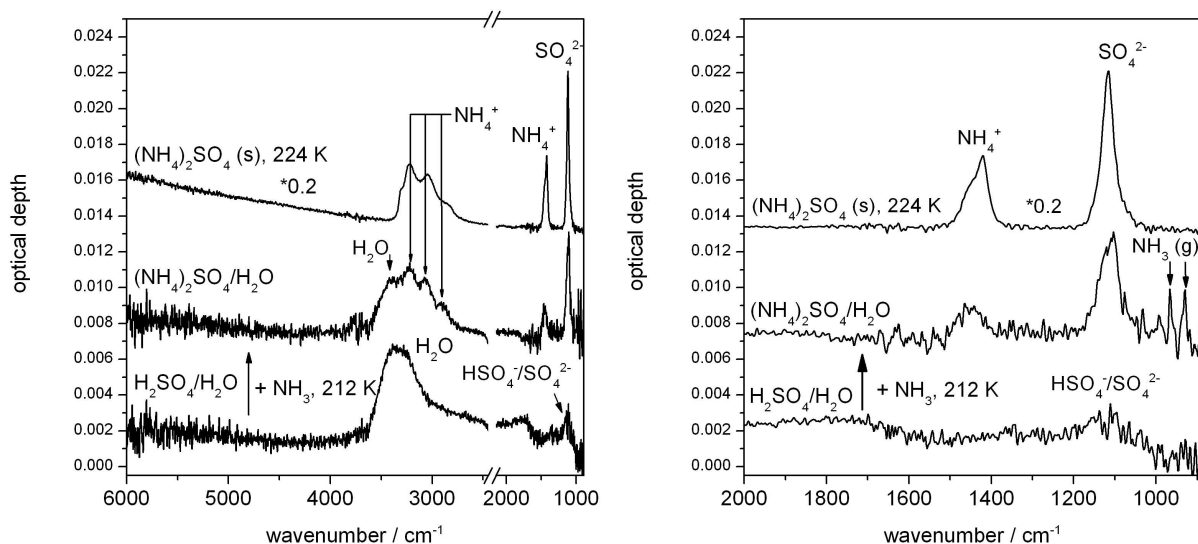


Abbildung B.1: FTIR-Spektrum während der in situ Neutralisierung von unterkühlten Schwefelsäure-Lösungströpfchen durch die Zugabe von gasförmigem Ammoniak bei einer Temperatur von 212 K; links: komplettes Spektrum; rechts: Zoom in den Bereich $2000 - 900\text{ cm}^{-1}$ Wellenzahlen; Zur anschaulicheren Darstellung sind die Spektren um Offsets verschoben dargestellt. Ein Referenzspektrum kristalliner Ammoniumsulfatpartikel (oberstes Spektrum, bei 224 K der AIDA-Kammer zugefügt) ist zum Vergleich eingezeichnet. Quelle: R. Wagner, pers. Mitt.

Colberg et al. (2003) entwickelten ein Modell, um den Phasenzustand von Ammoniumsulfat in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte vorherzusagen. Die Effloreszenz-Feuchte bezüglich Wasser, ab der sich kristallines Ammoniumsulfat innerhalb deliqueszenter Aerosolpartikel bildet, liegt entsprechend den Temperaturbedingungen der hier vorgestellten Experimente zwischen etwa 35 % (235 K) und 40 % (185 K). Während der Neutralisierung der unterkühlten Schwefelsäure-Lösungströpfchen lag RH im Kammervolumen jeweils konstant bei etwa 64 % (Experimente bei 235 K), 58 % (225 K), 52 % (212 K) und 49 % (200 K).

Insgesamt lässt sich damit festhalten, dass sich aus den FTIR-Spektren ein klarer Beweis für die Anwesenheit kondensierten Wassers ergibt, die Gegenwart von geringen Mengen kristallinen Ammoniumsulfats sich jedoch nicht definitiv ausschließen lässt. Da die Neutralisierung allerdings mit flüssigen Schwefelsäure-Lösungströpfchen bei einer relativen Feuchte deutlich über der Effloreszenzfeuchte (d. h. die Feuchte, bei der ein Übergang von vollständig gelösten zu kristallinen Aerosolen beginnt; siehe Colberg et al. (2003)) durchgeführt wurde, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von vollständig gelösten Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen ausgegangen werden. Allerdings verbleibt eine Unsicherheit, vor allem bei der zweiten bzw. dritten

Eisaktivierung mit dem gleichen Aerosol, welches dann Zyklen der Abkühlung und Erwärmung (siehe Kapitel 2.1.2), und damit auch von hoher und niedriger (minimal $RH = 29\%$) relativer Feuchte durchlaufen hat.

Reine Ruß-Aerosole (SOOT) werden mit Hilfe eines Graphitfunkengenerators (GfG1000, Palas) außerhalb der Kammer produziert und dienen als Ersatz für Rußpartikel aus Verbrennungsvorgängen. Die Rußpartikel entstehen dabei durch die Funkenentladung zwischen reinen Graphit-Elektroden. Vor der Einleitung in die AIDA-Kammer wird die Größenverteilung mit einem „Differential Mobility Particle Analyser“ (DMPS, TSI) gemessen.

Die Ruß-Aerosole bestehen aus Agglomeraten kleiner, primärer Rußpartikel mit Durchmessern von nur wenigen Nanometern und enthalten einen geringen Anteil (etwa 10 %) organischen Kohlenstoffs. Detaillierte Angaben zur Morphologie, chemischen Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften wurden während früherer Experimente an der AIDA von Saathoff et al. (2003) und Schnaiter et al. (2003) beschrieben.

Ähnlich dem Verfahren zur Generierung der Schwefelsäure-Lösungströpfchen wurden die **mit Schwefelsäure beschichteten Ruß-Aerosole (SOOT+SA)** hergestellt. Dies geschah außerhalb der AIDA-Kammer, womit letztlich eine interne Mischung des Aerosols vorlag. Die Rußpartikel wurden bei Temperaturen zwischen 320 und 370 K mit einem Luftstrom gemischt, der mit Schwefelsäure gesättigt war. Anschließend wurde der Luftstrom abgekühlt, wobei Schwefelsäuredampf auf den Rußoberflächen kondensierte. Die Fluss- und Abkühlungsraten wurden so geregelt, dass eine Nukleation reiner Schwefelsäuretröpfchen vermieden wurde.

Mit Ammoniumsulfat beschichtete Ruß-Aerosole (SOOT+AS) wurden wiederum analog zu Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen hergestellt. Zum Kammervolumen und dem schon vorhandenen, mit Schwefelsäure beschichteten Ruß-Aerosol wurde Ammoniak zugegeben, wodurch die Schwefelsäurebeschichtung vollständig neutralisiert wurde.

Die beiden Typen von **Mineralstaub** werden generiert, indem eine Probe von „Arizona Test Dust“ (ATD, Powder Technology Inc., USA) bzw. eine Probe des aus der Sahara stammenden und bei Kairo gesammelten Mineralstaubs (SD) in einem sogenannten Bürstengenerator zerstreut wird. Das Aerosol wird durch eine Düse geleitet und vor der Einleitung in die AIDA-Kammer die Anzahlkonzentration und die Größenverteilung gemessen. Für die ATD-Partikel liegt eine Analyse der Herstellerfirma vor. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der weiteren Mineralstaubpartikel wird in Kooperation zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und der Universität Jena durchgeführt.

Anhang C

Durchgeführte Eiskristallisationsexperimente

C.1 Experimente zum homogenen Gefrierprozess: Details zu den einzelnen Experimenten

C.1.1 Übersicht der einzelnen Experiment-Parameter

In der folgenden Tabelle C.1 sind alle diejenigen Parameter zur Charakterisierung der einzelnen Experimente aufgeführt, die den zeitlichen Ablauf und die genauen Zeitpunkte einzelner Parameter der einzelnen Experimente beschreiben. Dies umfasst neben den genauen Werten für die Gastemperatur und den Druck zu Beginn der Experimente auch die eingestellte Pumpleistung, die genaue Zeit für den Pumpbeginn, den detektierten Eiseinsatz, den Pumpstopp, des aus den FTIR-Spektren abgeleiteten Maximums der Eiskristallanzahlkonzentration und des mittleren Durchmessers der Eiskristalle und des Maximums des direkt gemessenen (Gesamt-Gasphasenwasser) bzw. des aus den FTIR-Spektren abgeleiteten Eiswassergehalts. Der Zeitpunkt des detektierten Eiseinsatzes wurde dabei für alle hier aufgeführten homogenen Gefrierexperimente mit Hilfe des optischen Partikelzählers PCS2000 (siehe Kapitel 2.1.4) festgelegt.

Auf die in der Tabelle C.1 angegebenen speziellen Besonderheiten einzelner Experimente wird nachfolgend kurz eingegangen.

#Evak.AIDA: Bei dem letzten Eiskristallisationsexperiment eines Tages gibt es üblicherweise keinen Pumpstopp bei 800 hPa. Das bedeutet, dass die Kammer vollständig evakuiert und „gespült“ wird, um die Kammer für die Experimente des folgenden Tages vorzubereiten (siehe Kapitel 2.1.2 und Anhang B.1). Dies bedeutet eine leicht erhöhte Unsicherheit bezüglich der Messwerte für den maximalen Eiswassergehalt IWC_{max} (siehe auch die Diskussionen zu den Ergebnissen für den Eiswassergehalt in Kapitel 3.4).

Für die Experimente **IN02_20 - IN02_22** liegen keine Messungen der Gasphasenkonzentration des Wasserdampfes vor. Daher können für IWC_{max} keine direkt gemessenen Werte (FISH-TDL) angegeben werden.

#TDL, FTIR IN02_25_A1: Bei diesem Experiment liegen Werte für das Gasphasenwasser bzw. FTIR-Spektren nur für den Anfang des Eiskristallisationsexperiments vor, weshalb sich keine Werte für IWC_{max} angeben lassen.

#**TDL IN02_31_A2**: Bei diesem Experiment zeigten die Messwerte des TDL-Instruments einen nicht plausiblen Anstieg kurz vor Beginn des Experiments, weshalb diese Werte nicht verwendet werden konnten, um die relative Eisfeuchte auszurechnen. In diesem Fall wurden die Messwerte des FISH-Instruments verwendet, wobei der Aerosolwassergehalt berücksichtigt wurde. Solange dieser bekannt ist (siehe Kapitel 2.1.4), können bis zum Zeitpunkt des Eiseinsatzes die um diesen Anteil korrigierten Gesamtwasserwerte verwendet werden, um die Eisfeuchte auszurechnen. Um in diesem Fall den Eiswassergehalt bestimmen zu können, wurde entsprechend dem in Anhang A.2 geschilderten Verfahren vorgegangen.

#**CNC IN02_35_A1, IN02_36_A2 und IN02_37_A3**: In den ersten beiden genannten Fällen sind die Werte der Aerosolgesamtkonzentration (N_{aero}) sehr unsicher (mindestens $\pm 50\%$), im letzteren Fall liegen gar keine Werte für N_{aero} vor.

In der folgenden Tabelle C.2 werden zusätzliche Parameter für die nähere Beschreibung der Ergebnisse zum Eiswassergehalt aufgeführt. Dies umfasst die jeweilige Temperatur zum Zeitpunkt des detektierten Maximums des Eiswassergehalts, Angaben zum Aerosolwassergehalt und zur maximalen Eisoberfläche. Die Werte für die maximale Eisoberflächenkonzentration wurden aus den mittels FTIR-Spektren abgeleiteten Ergebnissen errechnet.

Tabelle C.2: Aerosolwassergehalt $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$, maximale Eisoberflächenkonzentration $\text{Area}_{\text{eis,max}}$ und Gastemperatur zum Zeitpunkt des direkt gemessenen ($T_{\text{iwc,max,tot-gas}}$) bzw. des aus den FTIR-Spektren ($T_{\text{iwc,max,ftir}}$) abgeleiteten maximalen IWC für die Experimente mit Schwefelsäure- bzw. mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen; Bestimmung $\text{Area}_{\text{eis,max}}$ aus FTIR-Daten

Exp.-ID	$T_{\text{iwc,max,tot-gas}}$ [K]	$T_{\text{iwc,max,ftir}}$ [K]	$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$ [ppmv]	$\text{Area}_{\text{eis,max}}$ [$\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$]
Ergebnisse für die Experimente mit Schwefelsäure-Lösungströpfchen (SA)				
IN02_24_A1	216.6	215.9	0.35	9880
IN02_29_A1	205.6	205.1	0.13	6317
IN02_34_A1	195.0	195.1	0.12	3398
Ergebnisse für die Experimente mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (AS)				
IN02_26_A2	215.8	215.6	0.3	14161
IN02_27_A3	214.9	--	0.3	--
IN02_30_A1	204.2	205.0	0.12	11064
IN02_31_A2	206.2	205.6	0.12	8962
IN02_32_A3	207.3	--	0.12	--
IN02_35_A1	194.4	194.1	0.11	4369
IN02_36_A2	193.7	194.0	0.11	3611
IN02_37_A3	194.6	--	0.11	--

Für die Experimente **IN02_20 - IN02_22** liegen keine Ergebnisse für den Eiswassergehalt vor, weshalb sie nicht speziell aufgelistet sind. Der Aerosolwassergehalt für diese Experimente wird jedoch auf 0.45 ppmv abgeschätzt.

C.1.2 Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen

In der folgenden Tabelle C.3 werden die Fehler und Unsicherheiten der Messungen des Gesamtwassers und des Eiswassergehalts für die homogenen Gefrierexperimente zusammengefasst. Dies umfasst die Angabe der Genauigkeit und der Präzision der FISH-Messungen für alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente. Zusätzlich ist angegeben, ob eine nachträgliche Korrektur der Messwerte nötig war aufgrund von Unstimmigkeiten mit der Sollfeuchte in der AIDA bzw. weil die Wassermessungen zu Beginn der Experimente nicht übereinstimmten (siehe auch Kapitel 2.2.5).

Dabei wird ein Flag nach folgendem Muster vergeben: es war keine Nachkorrektur nötig (0); die Nachkorrektur war erfolgreich, d. h. die Unstimmigkeit konnte behoben und die Messungen anschließend ohne Einschränkung verwendet werden (1); eine Nachkorrektur wurde zwar durchgeführt, die Messungen können aber nur eingeschränkt, mit einem größeren Fehler verwendet werden (2); die Messungen mussten verworfen werden (3). Ebenfalls wird angegeben, weshalb diese Nachkorrektur nötig wurde. Dies wird in den folgenden Abschnitten kurz erläutert. Soweit Messungen mit dem FISH-Instrument betroffen sind, ist das entsprechende Vorgehen in solchen Fällen in dem Anhangskapitel A.2 beschrieben.

Des weiteren werden in der Tabelle der Vollständigkeit halber noch einmal alle weiteren Unsicherheiten bezüglich der Wassermessungen der einzelnen Experimente kurz angegeben. Dies betrifft in erster Linie die vollständige Evakuierung der AIDA-Kammer bei dem letzten Eisaktivierungsexperiment eines Tages (Erläuterungen dazu siehe oben).

Die Gründe für die nicht vorliegenden Messwerte der Experimente **IN02_20 - IN02_22** wurden zuvor schon erwähnt. Bei den Experimenten **IN02_29, IN02_30, IN02_34 und IN02_35** war das Untergrundsignal des FISH-Instruments noch deutlich im Absinken begriffen, weshalb eine leichte Nachkorrektur der Kalibrationskonstanten nötig war (näheres dazu im Anhangskapitel A.2).

Bei dem Experiment **IN02_31** zeigten die Messwerte des TDL-Instruments wie schon oben erwähnt einen nicht plausiblen Anstieg kurz vor Beginn des Experiments, weshalb in diesem Fall der Eiswassergehalt nicht durch einfache Subtraktion des Gasphasenwassers vom Gesamtwasser erhalten werden konnte. In diesem Fall wurde entsprechend dem Anhangskapitel A.2 verfahren, um Werte für den Eiswassergehalt zu ermitteln.

Tabelle C.3: Fehler und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Schwefelsäure- bzw. mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen. Für die Messungen mit dem FISH-Instrument ist für jedes Experiment die 1σ -Genauigkeit, die 1σ -Präzision und der jeweilige Mittelwert $\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$ des H_2O -Mischungsverhältnisses angegeben. Zusätzlich sind Flags für eine eventuell nötige Nachkorrektur der Messwerte mit kurzer Angabe des Grundes, sowie weitere Unsicherheiten bezüglich der Wassermessungen in der AIDA während der einzelnen Experimente aufgeführt (Erläuterung siehe Text).

Exp.-ID	FISH-Gesamtwasser-Messungen			Nachkorrektur		sonstige
	$\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$ [ppmv]	Genauigkeit [%]	Präzision [%]	Flag	Grund	Unsicherheiten
Ergebnisse für die Experimente mit Schwefelsäure-Lösungströpfchen (SA)						
IN02_20_A1	169.6	5.5	0.6	0	--	kein IWC
IN02_24_A1	40.8	13.5	1.3	0	--	--
IN02_29_A1	8.35	9.1	5.4	1	FISH	--
IN02_34_A1	1.72	11.9	14.4	1	FISH	--
Ergebnisse für die Experimente mit Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen (AS)						
IN02_21_A1	169.6	5.5	0.6	0	--	kein IWC
IN02_22_A2	169.6	5.5	0.6	0	--	kein IWC
IN02_25_A1	40.2	13.5	1.1	0	--	--
IN02_26_A2	40.2	13.5	1.2	0	--	--
IN02_27_A3	40.2	13.5	1.2	0	--	Evak.AIDA
IN02_30_A1	8.46	9.1	3.7	1	FISH	--
IN02_31_A2	7.93	9.1	3.3	1	TDL	TDL
IN02_32_A3	7.91	9.1	3.4	0	--	Evak.AIDA
IN02_35_A1	1.46	11.9	14.8	1	FISH	--
IN02_36_A2	1.46	11.9	14.8	0	--	--
IN02_37_A3	1.60	11.9	12.3	0	--	Evak.AIDA

C.2 Experimente zum heterogenen Gefrierprozess: Details zu den einzelnen Experimenten

C.2.1 Übersicht der einzelnen Experiment-Parameter

In den folgenden drei Tabellen sind für die Experimente mit reinen Rußpartikeln (Tab. C.4), mit beschichteten Rußpartikeln (Tab. C.5) und mit Mineralstaubpartikeln (Tab. C.6) alle diejenigen Parameter zur Charakterisierung der einzelnen Experimente aufgeführt, die den zeitlichen Ablauf und die genauen Zeitpunkte einzelner Parameter der einzelnen Experimente beschreiben. Dies umfasst neben den genauen Werten für die Gastemperatur und den Druck zu Beginn eines Experiments auch die eingestellte Pumpleistung, die genaue Zeit für den Pumpbeginn, den detektierten Eiseinsatz, den Pumpstopp, des aus den FTIR-Spektren abgeleiteten Maximums der Eiskristallanzahlkonzentration und des mittleren Durchmessers der Eiskristalle und des Maximums des direkt gemessenen (Gesamt - Gasphasenwasser) bzw. des aus den FTIR-Spektren abgeleiteten Eiswassergehalts. Der Zeitpunkt des detektierten Eiseinsatzes wurde für die aufgeführten heterogenen Gefrierexperimente zum Teil mit Hilfe des optischen Partikelzählers PCS2000 (siehe Kapitel 2.1.4) bzw. mit Hilfe der Depolarisationsmessungen (siehe Kapitel 2.1.1) festgelegt, was jeweils speziell gekennzeichnet ist. Weiterhin sind spezielle Besonderheiten einzelner Experimente angegeben, auf die nachfolgend kurz eingegangen wird.

Experimente mit reinen Rußpartikeln – SOOT

#Evak.AIDA: Bei dem letzten Eiskristallisationsexperiment eines Tages gibt es üblicherweise keinen Pumpstopp bei 800 hPa. Das bedeutet, dass die Kammer vollständig evakuiert und „gespült“ wird, um die Kammer für die Experimente des folgenden Tages vorzubereiten (siehe Kapitel 2.1.2 und Anhang B.1). Dies bedeutet eine leicht erhöhte Unsicherheit bezüglich der Messwerte für den maximalen Eiswassergehalt IWC_{max} (siehe auch die Diskussionen zu den Ergebnissen für den Eiswassergehalt in Kapitel 3.4).

Bei den Experimenten **IN02_62, IN02_63 und IN02_65** muss berücksichtigt werden, dass die Eiskristalle in diesen Fällen zu Größen anwachsen können, für die die Sammeleffizienz der Probenahmeleitung für das Gesamtwasser unter 100 % sinkt. Dies macht sich z. T. auch in einem deutlichen Absinken des Gesamtwassersignals während der Eisaktivierung bemerkbar. Während bei dem Experiment IN02_62 kein solches Absinken beobachtbar ist, ist dies jedoch für die anderen beiden Experimente der Fall. Dadurch kann kein zuverlässiger Wert für den Eiswassergehalt mehr angegeben werden.

Bei dem Experiment **IN02_145** liegen keine Messungen der Gasphasenkonzentration des Wasserdampfs vor, weshalb keine direkt gemessenen Werte angegeben werden können.

Bei den Experimenten **IN03_27 und IN03_29** müssen für die Messwerte des WELAS-Gerätes für die Anzahlkonzentration und die Größe der Eiskristalle höhere Unsicherheiten berücksichtigt werden. Während im Fall des Experiments IN03_27 Messwerte für die Anzahlkonzentration der Eiskristalle für die ersten unmittelbaren 5 Minuten fehlen, der Messwert mithin

Exp.-ID		Pumpleistung [%]	Pumpbeginn [hh:mm:ss]	t_{nuk} [s]	Pumpstopp [hh:mm:ss]
IN02_63_A2		P2 70 / 30	15:25:00	$\dagger 132 \pm 5$	15:41:15
	226.0	1006.4			
	211.0	1008.2			
IN03_34_A5		P2 50 / 60	17:00:00	$\ddagger 150 \pm 20$	#Evak.AIDA
	195.3	1005.4			
IN03_46_A3		P2 70	13:00:00	$\dagger 85 \pm 20$	13:08:10
	195.8	1001.7			
IN02_164_A1		P2 80	10:00:00	$\dagger 110 \pm 20$	10:07:40
	188.7	1005.9			

Tabelle C.4: Weitere Parameter zur Charakterisierung der heterogenen Gefrierexperimente mit reinen Rußpartikeln

den wahren Wert unterschätzen kann, sind im Fall des Experiments IN03_29 die Größenmessungen aufgrund unrealistisch hoher Werte nicht verwendbar.

Bei dem Experiment **IN03_44** fiel der Sekundenlogger der AIDA-Kammer, der die Temperaturen, Druck und andere Parameter aufzeichnet, während der Eisaktivierung größtenteils aus. Daher können die Messwerte für den Eiswassergehalt nicht eindeutig eingeordnet und angegeben werden.

Bei dem Experiment **IN02_164** ist aufgrund der sehr tiefen Temperatur der Eiswassergehalt und die absolute Menge verfügbaren Wasserdampfs so gering, dass aus den FTIR-Spektren zuverlässige Werte nur für den Eiswassergehalt abgeleitet werden können. Wie in Kapitel 2.1.4 erläutert, können in solchen Fällen aus den FTIR-Spektren mehrere Aerosolanzahlgrößenverteilungen mit verschiedenen Werten für N_{eis} und d_{eis} ermittelt werden, die jedoch jeweils sehr gut mit den gemessenen FTIR-Spektren übereinstimmen. Daher ist eine zuverlässige Angabe von Messwerten für N_{eis} und d_{eis} nicht möglich.

Experimente mit beschichteten Rußpartikeln – SOOT+SA, SOOT+AS

Für diese Experimente sind keine zusätzlichen Unsicherheiten zu erwähnen. Die nötigen Anmerkungen werden soweit nötig, schon in den Diskussionen der entsprechenden Ergebniskapitel gemacht. Eine vollständige Evakuierung der AIDA-Kammer ist für die hier vorgestellten Experimente nur bei Experiment IN02_50 der Fall. Es gelten, wie für die zuvor beschriebenen Experimente die entsprechenden Bedingungen und eine erhöhte Unsicherheit für die Angabe des maximalen Wertes für den Eiswassergehalt.

Experimente mit Mineralstaubpartikeln – ATD und SD

#Evak.AIDA: Davon betroffen sind die Experimente IN03_3, IN03_9, IN03_25 (alle ATD), IN03_15 und IN03_20 (beide SD). Es gelten, wie bei den zuvor beschriebenen homogenen Gefrierexperimente die entsprechenden Bedingungen und eine erhöhte Unsicherheit für die Angabe des maximalen Wertes für den Eiswassergehalt.

Bei dem Experiment **IN02_67** muss berücksichtigt werden, dass die Eiskristalle in diesem Fall zu Größen anwachsen können, für die die Sammeleffizienz der Probenahmeleitung für das Gesamtwasser unter 100 % sinkt. Es liegen jedoch keine Messwerte für d_{eis} vor. Allerdings würde sich ein deutlicher Sammelverlust durch ein deutliches Absinken des Gesamtwassersignals während der Eisaktivierung bemerkbar machen. Dies ist jedoch bei diesem Experiment nicht der Fall, weshalb ein Messwert für den maximalen Eiswassergehalt angegeben werden kann, allerdings mit einer höheren Unsicherheit.

Bei dem Experiment **IN03_4** streuen die Messwerte sowohl für das Gesamtwasser- als auch für das Gasphasenwassersignal sehr stark, was eine exakte Angabe eines Wertes für den Eiswassergehalt nicht ermöglicht.

Bei dem Experiment **IN03_21** ist aufgrund der tiefen Temperatur der Eiswassergehalt und die absolute Menge verfügbaren Wasserdampfs so gering, dass aus den FTIR-Spektren zuverlässige Werte nur für den Eiswassergehalt abgeleitet werden können. Wie in Kapitel 2.1.4

Exp.-ID			Pumpleistung [%]	Pumpbeginn [hh:mm:ss]	t _{muk} [s]	Pumpstopp [hh:mm:ss]
IN02_49_A1	211.9	999.6	P2 50 + P1	17:43:00	‡150 ± 30	17:49:45
IN02_152_A1	207.6	1012.8	P2 70	11:40:01	†89 ± 20	11:48:30
IN02_159_A2			P2 90	13:21:00	‡100 ± 10	13:27:45
IN02_154_A1			P2 70	15:30:00	†150 ± 20	15:38:20
IN02_161_A2			P2 90	18:30:00	†175 ± 20	18:39:10

Tabelle C.5: Weitere Parameter zur Charakterisierung der heterogenen Gefrierexperimente mit SA- bzw. AS-beschichteten Rußpartikeln

Tabelle C.6: Weitere Parameter zur Charakterisierung der heterogenen Gefrierexperimente mit Mineralstaubpartikeln

Exp.-ID	Pumpleistung [%]		Pumpbeginn [hh:mm:ss]	t_{nuk} [s]	Pumpstopp [hh:mm:ss]	
IN02_150_A4	225.7	1006.6	P2 60	15:00:00	15:12:25	F 91 ± 10
	223.4	1003.9				F 70 ± 10
IN03_6_A3	211.1	991.2	P2 60	13:00:00	13:09:55	W 299 ± 20
	210.5	1004.7				W 315 ± 20
	196.4	1010.2				W 470 ± 20
IN03_24_A4			P2 50	14:45:00	14:57:57	
Parameter für die Experimente mit Saharastaub (S)						
IN03_13_A4	210.0	999.7	P2 60	14:45:00	14:54:35	W 252 ± 20
	210.0	810.2				--
IN03_16_A1			P2 80	09:30:00	09:37:32	
IN03_20_A5	197.2	1006.7	P2 50	17:10:00	#Evak.AIDA	W 553 ± 20

erläutert, können in solchen Fällen aus den FTIR-Spektren mehrere Aerosolanzahlgrößenverteilungen mit verschiedenen Werten für N_{eis} und d_{eis} ermittelt werden, die jedoch jeweils sehr gut mit den gemessenen FTIR-Spektren übereinstimmen. Daher ist eine zuverlässige Angabe von Messwerten für N_{eis} und d_{eis} nicht möglich und es werden stattdessen Messwerte des WELAS-Gerätes verwendet.

In der folgenden Tabelle C.7 werden zusätzliche Parameter für die nähere Beschreibung der Ergebnisse zum Eiswassergehalt der heterogenen Gefrierexperimente mit reinen bzw. mit beschichteten Rußpartikeln aufgeführt. Dies umfasst die jeweilige Temperatur zum Zeitpunkt des detektierten Maximums des Eiswassergehalts, Angaben zum Aerosolwassergehalt und zur maximalen Eisoberfläche. Die Werte für die maximale Eisoberflächenkonzentration wurden aus den mittels FTIR-Spektren abgeleiteten Ergebnissen bzw. aus den Messwerten des WELAS-Gerätes errechnet. Die entsprechenden Parameter für die Experimente mit den Mineralstaubpartikeln folgen in der Tabelle C.8.

Für die Experimente mit reinen Ruß- bzw. mit Mineralstaubpartikeln muss kein Aerosolwassergehalt berücksichtigt werden, da trockene Ruß- bzw. Mineralstaubpartikel eingeleitet wurden und die Eisaktivierungen jeweils deutlich unterhalb der Wassersättigung verliefen.

Bei den Experimenten mit SA-beschichteten Rußpartikeln kann entsprechend der Angaben von Möhler et al. (2004b) der Aerosolwassergehalt vernachlässigt werden. Entsprechend der Massen- und Volumenkonzentration dieser Experimente ergibt sich ein Aerosolwassergehalt der deutlich unter 0.2 ppmv liegt, womit er auch unter bzw. nahe des Detektionslimits der Gesamtwassermessgeräte liegt. Bei den Experimenten $< 200 \text{ K}$ muss er jedoch berücksichtigt werden, was in den entsprechend hohen Unsicherheiten und Fehler der angegebenen Werte für den Eiswassergehalt zum Ausdruck kommt.

Tabelle C.7: Aerosolwassergehalt $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$, maximale Eisoberflächenkonzentration $\text{Area}_{\text{eis,max}}$ und Gastemperatur zum Zeitpunkt des direkt gemessenen ($T_{\text{iwc,max,tot-gas}}$) bzw. des aus den FTIR-Spektren ($T_{\text{iwc,max,ftir}}$) abgeleiteten maximalen IWC für die Experimente mit reinen und beschichteten Rußpartikeln; Bestimmung $\text{Area}_{\text{eis,max}}$ aus: ^F FTIR-Daten; ^W aus WELAS-Daten.

Exp.-ID	$T_{\text{iwc,max,tot-gas}}$ [K]	$T_{\text{iwc,max,ftir}}$ [K]	$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$ [ppmv]	$\text{Area}_{\text{eis,max}}$ [$\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$]
Ergebnisse für die Experimente mit reinen Rußpartikeln (SOOT)				
IN02_62_A1	234.5	--	--	--
IN02_145_A2	--	215.3	--	^F 26846
IN03_27_A1	218.1	--	--	--
IN03_28_A2	218.0	--	--	^W 6906
IN03_29_A3	220.3	--	--	--
IN03_30_A1	203.7	--	--	^W 1510
IN03_32_A3	206.3	--	--	^W 922
IN03_33_A4	207.8	--	--	^W 833
IN03_34_A5	206.2	--	--	^W 1106
IN03_45_A2	189.4	--	--	^W 332
IN03_46_A3	190.2	--	--	^W 325
IN03_47_A4	190.1	--	--	^W 312
IN03_48_A5	191.6	--	--	^W 272
IN02_164_A1	183.6	183.8	--	--
IN02_165_A2	182.6	--	--	--
IN02_166_A3	183.3	--	--	--
Ergebnisse für die Experimente mit SA-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+SA)				
IN02_39_A1	225.7	--	< 0.2	--
IN02_13_A1	203.7	--	< 0.2	--
IN02_14_A2	203.5	205.4	< 0.2	^F 5325
IN02_49_A1	199.3	200.7	< 0.2	^F 1878
IN02_50_A2	197.6	197.7	< 0.2	^F 2393
IN02_51_A1	199.2	199.4	< 0.2	^F 5316
IN02_152_A1	194.5	--	< 0.2	--
IN02_153_A2	193.8	--	< 0.2	--
IN02_158_A1	182.9	--	< 0.2	--
IN02_159_A2	182.2	--	< 0.2	--
Ergebnisse für die Experimente mit AS-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+AS)				
IN02_154_A1	194.9	--	< 0.2	--
IN02_155_A2	194.2	--	< 0.2	--
IN02_160_A1	182.2	--	< 0.2	--
IN02_161_A2	182.1	--	< 0.2	--

Tabelle C.8: Aerosolwassergehalt $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$, maximale Eisoberflächenkonzentration $\text{Area}_{\text{eis,max}}$ und Gastemperatur zum Zeitpunkt des direkt gemessenen ($T_{\text{iwc,max,tot-gas}}$) bzw. des aus den FTIR-Spektren ($T_{\text{iwc,max,ftir}}$) abgeleiteten maximalen IWC für die Experimente mit Mineralstaubpartikeln; Bestimmung $\text{Area}_{\text{eis,max}}$ aus: ^F FTIR-Daten; ^W aus WELAS-Daten

Exp.-ID	$T_{\text{iwc,max,tot-gas}}$ [K]	$T_{\text{iwc,max,ftir}}$ [K]	$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$ [ppmv]	$\text{Area}_{\text{eis,max}}$ [$\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$]
Ergebnisse für die Experimente mit Arizona Test Dust (ATD)				
IN02_67_A1	233.5	--	--	--
IN03_1_A1	217.7	--	--	^W 7972
IN03_2_A2	220.0	220.2	--	^F 17738
IN03_3_A3	220.6	--	--	^W 4584
IN02_147_A1	216.8	216.9	--	^F 30454
IN02_148_A2	216.8	216.7	--	^F 25243
IN02_149_A3	218.2	218.0	--	^F 18602
IN02_150_A4	217.6	217.9	--	^F 15585
IN03_5_A2	203.7	--	--	^W 3217
IN03_6_A3	205.3	--	--	^W 1859
IN03_7_A4	205.3	205.5	--	^F 5841
IN03_8_A5	203.4	--	--	^W 3430
IN03_9_A6	205.6	--	--	^W 1908
IN03_21_A1	190.7	190.3	--	^W 629
IN03_22_A2	191.9	--	--	^W 580
IN03_23_A3	191.5	--	--	^W 487
IN03_24_A4	193.3	--	--	^W 450
IN03_25_A5	193.2	--	--	^W 283
Ergebnisse für die Experimente mit Saharastaub (SD)				
IN03_10_A1	202.8	--	--	^W 3325
IN03_11_A2	203.5	--	--	^W 2634
IN03_12_A3	205.0	--	--	^W 2025
IN03_13_A4	205.0	--	--	^W 1987
IN03_14_A5	206.0	--	--	^W 1824
IN03_15_A6	206.5	--	--	--
IN03_16_A1	191.0	--	--	^W 634
IN03_17_A2	191.0	--	--	^W 694
IN03_18_A3	192.4	--	--	^W 482
IN03_19_A4	192.0	--	--	^W 410
IN03_20_A5	192.4	--	--	--

C.2.2 Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen

In den folgenden zwei Tabellen sind für die Experimente mit reinen und mit beschichteten Rußpartikeln (SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS, Tab. C.9) und mit Mineralstaubpartikeln (ATD, SD, Tab. C.10) die Fehler und Unsicherheiten der Messungen des Gesamtwassers und des Eiswassergehalts für die heterogenen Gefrierexperimente aufgelistet. Dies umfasst die Angabe der Genauigkeit und der Präzision der FISH-Messungen für alle in dieser Arbeit beschriebenen Experimente. Zusätzlich ist angegeben, ob eine nachträgliche Korrektur der Messwerte nötig war aufgrund von Unstimmigkeiten mit der Sollfeuchte in der AIDA bzw. weil die Wassermessungen zu Beginn der Experimente nicht übereinstimmten (siehe auch Kapitel 2.2.5).

Dabei wird ein Flag nach folgendem Muster vergeben: es war keine Nachkorrektur nötig (0); die Nachkorrektur war erfolgreich, d. h. die Unstimmigkeit konnte behoben und die Messungen anschließend ohne Einschränkung verwendet werden (1); eine Nachkorrektur wurde zwar durchgeführt, die Messungen können aber nur eingeschränkt, mit einem größeren Fehler verwendet werden (2); die Messungen mussten verworfen werden (3). Ebenfalls wird angegeben, weshalb diese Nachkorrektur nötig wurde. Dies wird in den folgenden Abschnitten kurz erläutert. Soweit Messungen mit dem FISH-Instrument betroffen sind, ist das entsprechende Vorgehen in solchen Fällen in dem Anhangskapitel A.2 beschrieben.

Des weiteren werden in den Tabellen der Vollständigkeit halber noch einmal alle weiteren Unsicherheiten bezüglich der Wassermessungen der einzelnen Experimente kurz angegeben. Dies betrifft in erster Linie die vollständige Evakuierung der AIDA-Kammer bei dem letzten Eisaktivierungsexperiment eines Tages (Erläuterungen dazu siehe oben).

Experimente mit reinen und beschichteten Rußpartikeln – SOOT, SOOT+SA, SOOT+AS

Bei den Experimenten **IN03_27**, **IN03_28** und **IN03_29** liegen die Messwerte für das H₂O-Mischungsverhältnisses sowohl von dem FISH-Instrument als auch von dem TDL-Instrument mit etwa 47 ppmv deutlich unterhalb des Sättigungswertes bezüglich der Wandtemperatur der AIDA-Kammer (etwa 52 ppmv) und der entsprechenden Messwerte des MBW 373 Frostpunkt-Hygrometers (etwa 51 ppmv). Die Gründe für dieses Abweichen konnten zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht endgültig geklärt werden, da sich aus den Kalibrationen für das FISH-Instrument bzw. anderen Geräteparametern während des Experimentes keine Hinweise auf Unregelmäßigkeiten ergeben. Daher können die Messwerte dieser Geräte nicht verwendet werden, um die Eisfeuchte zu errechnen. Allerdings kann ein Eiswassergehalt weiterhin ermittelt werden. Solange die Gründe für die relativ hohe Abweichung zwischen den Messinstrumenten und zur Sollfeuchte nicht geklärt sind, gilt jedoch eine höhere Unsicherheit für diese Experimente.

Bei dem Experiment **IN02_39** war das Untergrundsignal des FISH-Instruments noch deutlich im Absinken begriffen, weshalb eine leichte Nachkorrektur der Kalibrationskonstanten nötig war (näheres dazu im Anhangskapitel A.2).

Bei dem Experiment **IN02_50** liegt das PAS-Signal schon vor dem Beginn des Pumpens und damit der Eisaktivierung konstant über dem H₂O-Sättigungsmischungsverhältnis bezüglich

Tabelle C.9: Fehler und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit reinen bzw. mit beschichteten Rußpartikeln. Für die Messungen mit dem FISH-Instrument ist für jedes Experiment die 1σ -Genauigkeit, die 1σ -Präzision und der jeweilige Mittelwert $\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$ des H_2O -Mischungsverhältnisses angegeben. Zusätzlich sind Flags für eine eventuell nötige Nachkorrektur der Messwerte mit kurzer Angabe des Grundes, sowie weitere Unsicherheiten bezüglich der Wassermessungen in der AIDA während der einzelnen Experimente aufgeführt (Erläuterung siehe Text). Wurden statt FISH-Messungen Messwerte des PAS verwendet (♣), ist nur die Genauigkeit angegeben.

Exp.-ID	FISH-Gesamtwasser-Messungen			Nachkorrektur		sonstige
	$\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$ [ppmv]	Genauigkeit [%]	Präzision [%]	Flag	Grund	Unsicherheiten
Ergebnisse für die Experimente mit reinen Rußpartikeln (SOOT)						
IN02_62_A1	♣ 246.7	5 - 10	--	0	--	H ₂ O _{gesamt}
IN02_63_A2	♣ 236.3	5 - 10	--	0	--	H ₂ O _{gesamt}
IN02_65_A4	♣ 210.3	5 - 10	--	0	--	H ₂ O _{gesamt}
IN03_27_A1	47.1	3.5	0.8	2	FISH, TDL	--
IN03_28_A2	47.1	3.5	0.8	2	FISH, TDL	--
IN03_29_A3	47.1	3.5	0.8	2	FISH, TDL	Evak.AIDA
IN02_145_A2	36.6	7.2	0.9	0	--	kein IWC
IN03_30_A1	6.76	5.2	2.4	0	--	--
IN03_32_A3	6.33	5.2	2.3	0	--	--
IN03_33_A4	6.33	5.2	2.3	0	--	--
IN03_34_A5	6.33	5.2	2.3	0	--	Evak.AIDA
IN03_44_A1	0.72	15.8	11.5	0	--	kein IWC
IN03_45_A2	0.72	15.8	11.5	0	--	--
IN03_46_A3	0.72	15.8	11.5	0	--	--
IN03_47_A4	0.77	15.8	7.6	0	--	--
IN03_48_A5	0.73	15.8	10.2	0	--	Evak.AIDA
IN02_164_A1	0.25	14.7	18.1	0	--	--
IN02_165_A2	0.25	14.7	18.1	0	--	--
IN02_166_A3	0.25	14.7	18.1	0	--	--
Ergebnisse für die Experimente mit SA-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+SA)						
IN02_39_A1	135.9	11.4	0.7	1	FISH	--
IN02_13_A1	♣ 10.6	ca. 20	--	0	--	--
IN02_14_A2	♣ 10.5	ca. 20	--	0	--	--
IN02_49_A1	3.46	8.0	5.9	0	--	--
IN02_50_A2	♣ 5.21	ca. 20	--	1	PAS	Evak.AIDA
IN02_51_A1	4.83	8.0	5.2	0	--	--
IN02_152_A1	1.53	10.3	4.7	0	--	--
IN02_153_A2	1.53	10.3	4.7	0	--	--
IN02_158_A1	0.22	14.7	18.6	0	--	--
IN02_159_A2	0.22	14.7	18.6	0	--	--
Ergebnisse für die Experimente mit AS-beschichteten Rußpartikeln (SOOT+AS)						
IN02_154_A1	1.53	10.3	4.5	0	--	--
IN02_155_A2	1.80	10.3	4.1	0	--	--
IN02_160_A1	0.21	14.7	18.8	0	--	--
IN02_161_A2	0.26	14.7	16.1	0	--	--

der Wandtemperatur der AIDA-Kammer, während das TDL-Gerät knapp darunter liegt. Auch durch Abzug des Aerosolwassergehalts bleibt diese Differenz. Der Eiswassergehalt kann daher nur errechnet werden, wenn die relativen Veränderungen der Messwerte von PAS und TDL verwendet werden, statt der absoluten Werte.

Experimente mit Mineralstaubpartikeln – ATD und SD

Bei den Experimenten **IN03_1, IN03_2 und IN03_3** liegen sowohl von dem FISH-Instrument als auch von dem TDL-Instrument die Messwerte für das H₂O-Mischungsverhältnis etwa 8-10 ppmv unterhalb des Sättigungswertes bezüglich der Wandtemperatur der AIDA-Kammer und noch etwa 4-5 ppmv unterhalb der entsprechenden Messwerte des MBW 373 Frostpunkt-Hygrometers. Wie zuvor für die SOOT-Experimente IN03_27 bis IN03_29 konnten die Gründe für dieses Abweichen zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht endgültig geklärt werden, da sich aus den Kalibrationen für das FISH-Instrument bzw. anderen Geräteparametern während des Experimentes keine Hinweise auf Unregelmäßigkeiten ergeben. Daher können die Messwerte dieser Geräte nicht verwendet werden, um die Eisfeuchte zu errechnen. Allerdings kann ein Eiswassergehalt weiterhin ermittelt werden. Solange die Gründe für die relativ hohe Abweichung zwischen den Messinstrumenten und zur Sollfeuchte nicht geklärt sind, gilt jedoch eine höhere Unsicherheit für diese Experimente.

Bei dem Experiment **IN02_67** liegt das PAS-Signal vor dem Beginn des Pumpens und damit der Eisaktivierung knapp unterhalb des H₂O-Sättigungsmischungsverhältnis bezüglich der Wandtemperatur, jedoch konstant etwa 10 ppmv über dem Messwert des TDL-Geräts. Der Eiswassergehalt kann daher nur errechnet werden, wenn die relativen Veränderungen der Messwerte von PAS und TDL verwendet werden, statt der absoluten Werte.

Bei den Experimenten **IN03_4 und IN03_5** war das Untergrundsignal des FISH-Instruments noch deutlich im Absinken begriffen, weshalb eine leichte Nachkorrektur der Kalibrationskonstanten nötig war (näheres dazu im Anhangskapitel A.2). Beim Experiment IN03_4 kommt hinzu, wie schon weiter vorne erwähnt, dass die Messwerte sowohl des FISH- als auch des TDL-Instruments stark streuen, so dass die Unsicherheit für die entsprechenden Wassermessungen stark erhöht ist.

Tabelle C.10: Fehler und Unsicherheiten der Gesamt- und Eiswassermessungen für die AIDA-Eisnukleationsexperimente mit Mineralstaubpartikeln. Für die Messungen mit dem FISH-Instrument ist für jedes Experiment die 1σ -Genauigkeit, die 1σ -Präzision und der jeweilige Mittelwert $\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$ des H_2O -Mischungsverhältnisses angegeben. Zusätzlich sind Flags für eine eventuell nötige Nachkorrektur der Messwerte mit kurzer Angabe des Grundes, sowie weitere Unsicherheiten bezüglich der Wassermessungen in der AIDA während der einzelnen Experimente aufgeführt (Erläuterung siehe Text). Wurden statt FISH-Messungen Messwerte des PAS verwendet (♣), ist nur die Genauigkeit angegeben.

Exp.-ID	FISH-Gesamtwasser-Messungen			Nachkorrektur		sonstige
	$\overline{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$	Genauigkeit	Präzision	Flag	Grund	Unsicherheiten
	[ppmv]	[%]	[%]			
Ergebnisse für die Experimente mit Arizona Test Dust (ATD)						
IN02_67_A1	♣ 220.2	5 - 10	--	1	PAS, TDL	H ₂ O _{gesamt}
IN03_1_A1	42.3	3.6	0.8	2	FISH, TDL	--
IN03_2_A2	42.3	3.6	0.8	2	FISH, TDL	--
IN03_3_A3	42.3	3.6	0.8	2	FISH, TDL	Evak.AIDA
IN02_147_A1	36.4	7.2	0.8	0	--	--
IN02_148_A2	36.4	7.2	0.8	0	--	--
IN02_149_A3	36.7	7.2	0.8	0	--	--
IN02_150_A4	36.7	7.2	0.8	0	--	--
IN03_4_A1	6.52	5.2	2.3	2	FISH	FISH; TDL
IN03_5_A2	6.52	5.2	2.3	1	FISH	--
IN03_6_A3	6.16	5.2	2.4	0	--	--
IN03_7_A4	6.16	5.2	2.4	0	--	--
IN03_8_A5	6.16	5.2	2.4	0	--	--
IN03_9_A6	6.16	5.2	2.4	0	--	Evak.AIDA
IN03_21_A1	0.87	11.1	8.4	0	--	--
IN03_22_A2	0.87	11.1	8.4	0	--	--
IN03_23_A3	0.86	11.1	8.2	0	--	--
IN03_24_A4	0.86	11.1	8.2	0	--	--
IN03_25_A5	0.86	11.1	8.2	0	--	Evak.AIDA
Ergebnisse für die Experimente mit Saharastaub (SD)						
IN03_10_A1	6.24	5.0	2.6	0	--	--
IN03_11_A2	6.24	5.0	2.6	0	--	--
IN03_12_A3	6.25	5.0	2.4	0	--	--
IN03_13_A4	6.25	5.0	2.4	0	--	--
IN03_14_A5	6.25	5.0	2.4	0	--	--
IN03_15_A6	6.25	5.0	2.4	0	--	Evak.AIDA
IN03_16_A1	0.89	11.4	8.1	0	--	--
IN03_17_A2	0.89	11.4	8.1	0	--	--
IN03_18_A3	0.89	11.4	8.1	0	--	--
IN03_19_A4	0.89	11.4	8.1	0	--	--
IN03_20_A5	0.89	11.4	8.1	0	--	Evak.AIDA

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AIDA	Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere Aerosol Interaktion und Dynamik in der Atmosphäre
AS	Ammoniumsulfat-Lösungströpfchen
ATD	Arizona Test Dust Mineralstaubpartikel
CNC	Condensation Nuclei Counter (Kondensationskernzähler)
CRYSTAL-FACE	The Cirrus Regional Study of Tropical Anvils and Cirrus Layers - Florida Area Cirrus Experiment
DEPOL	Depolarisationsmessgerät
DMA	Differential Mobility Analyser
DMPS	Differential Mobility Particle Analyser
DP30	Precision Dew Point Hygrometer (Tau-, Frostpunkt-Hygrometer)
Exp.-ID	Experiment-Identifikationsnummer
FISH	Fast in situ stratospheric hygrometer
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot Extinktions-Spektrometrie
FZJ	Forschungszentrum Jülich in der Helmholtz-Gemeinschaft
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft
GfG1000	Graphitfunkengenerator 1000
ICG-I	Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre I
IMK-AAF	Institut für Meteorologie und Klimaforschung – Atmosphärische Aerosolforschung
IN02	Ice Nucleation campaign 2002
IN03	Ice Nucleation campaign 2003
INCA	I nterhemispheric differences in c irrus properties from a nthropogenic emissions
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LTP-DMA	Low-Temperature and Pressure – Differential Mobility Analyser
MESZ	Mitteleuropäische Sommerzeit
OC	organischer Kohlenstoff
PAS	Photoakustischer Wassersensor
PAZI	P artikel aus Flugzeugtriebwerken und ihr Einfluss auf Kondensstreifen, Z irruswolken und Klima
PCS2000	Particle Counting System 2000
SA	Schwefelsäure-Lösungströpfchen
SD	Sahara dust – Saharastaubpartikel
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOOT	reine Rußpartikel des GfG1000
SOOT+AS	mit Ammoniumsulfat beschichtete Rußpartikel des GfG1000
SOOT+SA	mit Schwefelsäure beschichtete Rußpartikel des GfG1000
TDL(AS)	Tuneable Diode Laser (Absorptions-Spektrometer)
UV-Strahlung	Ultraviolett-Strahlung

Zeichen und Symbole

$\text{Area}_{\text{eis},(\text{max})}$	(maximale) Eisoberflächenkonzentration
c_K	Kalibrationskonstante FISH
c_p	spezifische Wärmekapazität von Luft ($1005 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)
$\overline{c_K}$	Mittelwert c_K aus mehreren Kalibrationen
Δc_K	absoluter Fehler von c_K
δc_K	relativer Fehler von c_K
σc_K	Standardabweichung c_K aus mehreren Kalibrationen
$d_{\text{eis},(\text{max})}$	(maximaler) Median des Durchmessers der Eiskristalle
d_p	Durchmesser von Aerosolpartikeln
$d_{p,m}$	Median des Durchmessers von Aerosolpartikeln
$d_{p,me}$	mobilitätsäquivalenter Durchmesser von Aerosolpartikeln
$(dp/dt)_{\text{nuk}}$	Änderung der Pumprate bei Eisknukleation während AIDA-Eisknukleationsexperimenten (hPa min^{-1})
$(dRH_{\text{eis}}/dt)_{\text{nuk}}$	Änderung der Eisfeuchte bei Eisknukleation während AIDA-Eisknukleationsexperimenten ($\% \text{ min}^{-1}$)
$(dT_{\text{gas}}/dt)_{\text{nuk}}$	Kühlrate bei Eisknukleation während AIDA-Eisknukleationsexperimenten (K min^{-1})
e_{gas}	Wasserdampfpartialdruck der Gasphase (hPa)
$e_{\text{sat,eis}}$	Wasserdampf-Sättigungspartialdruck
$e_{\text{sat,eis,gas}}$	Wasserdampf-Sättigungspartialdruck bezüglich der AIDA-Gastemperatur
$e_{\text{sat,eis,wand}}$	Wasserdampf-Sättigungspartialdruck bezüglich der AIDA-Wandtemperatur
f_u	Kalibrationskonstante FISH zur Korrektur der Untergrundstrahlung
$\overline{f_u}$	Mittelwert f_u aus mehreren Kalibrationen
Δf_u	absoluter Fehler von f_u
δf_u	relativer Fehler von f_u
σf_u	Standardabweichung f_u aus mehreren Kalibrationen
g	Schwerkraftbeschleunigung (9.81 m s^{-1})
I_0	Strahlungsintensität der FISH-Lampe im Messzellenzentrum
IWC	Ice Water Content – Eiswassergehalt (ppmv)
IWC_{gas}	Anteil der originären Gasphase am Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken
IWC_{max}	maximaler Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken
$\text{IWC}_{(\text{max}),\text{ftir}}$	(maximaler), aus FTIR-Spektren abgeleiteter Eiswassergehalt
$\text{IWC}_{(\text{max}),\text{pot}}$	(maximaler), potentieller Eiswassergehalt
$\text{IWC}_{(\text{max}),\text{tot-gas}}$	(maximaler), aus Gesamt- minus Gasphasenwasser berechneter Eiswassergehalt
IWC_{wand}	Anteil der von den eisbedeckten AIDA-Wänden nachgelieferten Wassers am Eiswassergehalt der AIDA-Eiswolken
λ	Wellenlänge der Strahlung (nm)
MgF_2	Magnesium-Fluorid
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserdampfvolumenmischungsverhältnis
$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{aero}}}$	Aerosolwassergehalt (ppmv)
$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{sat,eis}}}$	Sättigungs-Wasserdampfmischungsverhältnis (ppmv)

$\mu_{\text{H}_2\text{O start}}$	Wasserdampfvolumenmischungsverhältnis zu Beginn der AIDA-Eisnukleationsexperimente
$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}$	absoluter Fehler von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$
$\delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}$	relativer Fehler von $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$
n	Stichprobenumfang
N_{aero}	Aerosolgesamtkonzentration (cm^{-3})
$N_{\text{aero,nuk}}$	Aerosolausgangskonzentration bei Eisnukleation während AIDA-Eisnukleationsexperimenten (cm^{-3})
$N_{\text{eis,(max)}}$	(maximale) Anzahlkonzentration Eiskristalle (cm^{-3})
$N_{\text{eis,max,rel}}$	prozentualer Anteil von $N_{\text{eis,(max)}}$ an $N_{\text{aero,nuk}}$
N_{g}	Fluoreszenz-Zählrate des FISH
N_{u}	Untergrund-Zählrate des FISH
p_0	Standarddruck (1000 hPa)
p_{nuk}	Druck bei Eisnukleation während AIDA-Eisnukleationsexperimenten (hPa)
p_{tot}	absoluter Druck (hPa)
ppmv	Volumenmischungsverhältnis (parts per million)
R	Autokovarianz
$\sqrt{\Delta R}$	absolute Präzision
$\sqrt{\delta R}$	relative Präzision
RH	relative Feuchte über einer ebenen Wasserfläche
RH_{eis}	relative Feuchte über einer ebenen Eisoberfläche
$\text{RH}_{\text{eis,nuk}}$	relative Feuchte über einer ebenen Eisoberfläche bei Eisnukleation während AIDA-Eisnukleationsexperimenten
σ_{geo}	geometrische Standardabweichung eines log-normal-Fits an eine gemessene Aerosolgrößenverteilung
T	Temperatur (K)
T_0	Standardtemperatur (298.15 K)
T_{f}	Frostpunkttemperatur (K)
T_{gas}	Gastemperatur (K)
$T_{\text{gas,nuk}}$	Gastemperatur (K) bei Eisnukleation während AIDA-Eisnukleationsexperimenten
T_{wand}	Temperatur der eisbedeckten AIDA-Wände
t_{nuk}	Zeitpunkt der Eisnukleation während AIDA-Eisnukleationsexperimenten
w	Vertikal- (Auftriebs) geschwindigkeit (m s^{-1})

Literaturverzeichnis

- Bertram, A. K., Koop, T., Molina, L. T., and Molina, M. J., Ice formation in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particles, *J. Phys. Chem. A*, 104, 584–588, 2000.
- Beuermann, J., *Einfluss von Transportprozessen auf die Wasserdampfverteilung in der Tropopausenregion*, Ph.D. thesis, Universität Bonn, 2000.
- Bozóki, Z., Szakáll, M., Mohácsi, A., Szabó, G., and Bor, Z., Diode laser based photoacoustic humidity sensors, *Sensors and Actuators*, 91, 219–226, 2003.
- Carslaw, K. S., Clegg, S. L., and Brimblecombe, P., A thermodynamic model of the system $\text{HCL-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, including solubilities of HBr , from $<200\text{ K}$ to 328 K , *J. Phys. Chem.*, 99, 11 557–11 574, 1995.
- Chen, Y. L., Kreidenweis, S. M., McInnes, L. M., Rogers, D. C., and DeMott, P. J., Single particle analyses of ice nucleating aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1391–1394, 1998.
- Chen, Y. L., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Rogers, D. C., and Sherman, D. E., Ice formation by sulfate and sulfuric acid aerosol particles under upper-tropospheric conditions, *J. Atmos. Sci.*, 57, 3752–3766, 2000.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., and Wexler, A. S., 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.*, 102, 2137–2154, 1998.
- Colberg, C. A., Luo, B. P., Wernli, H., Koop, T., and Peter, T., A novel model to predict the physical state of atmospheric $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ aerosol particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 909–924, 2003.
- Cziczo, D. J. and Abbatt, J. P. D., Deliquescence, efflorescence, and supercooling of ammonium sulfate aerosols at low temperatures: Implications for cirrus cloud formation and aerosol phase in the atmosphere, *J. Geophys. Res. (Atmos.)*, 104, 13 781–13 790, 1999.
- Cziczo, D. J., Murphy, D. M., Hudson, P. K., and Thomson, D. S., Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE, *J. Geophys. Res.*, 109, D04 201, doi:10.1029/2003JD004 032, 2004.

- DeMott, P. J., Meyers, M. M., and Cotton, W. R., Parameterization and impact of ice initiation processes relevant to numerical model simulations and cirrus clouds, *J. Atmos. Sci.*, 51, 77–90, 1994.
- DeMott, P. J., Rogers, D. C., Kreidenweis, S. M., Chen, Y., Twohy, C. H., Baumgardner, D., Heymsfield, A. J., and Chan, K. R., The role of heterogeneous freezing nucleation in upper tropospheric clouds: Inferences from SUCCESS, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1387–1390, 1998.
- DeMott, P. J., Chen, Y., Kreidenweis, S. M., Rogers, D. C., and Sherman, D. E., Ice formation by black carbon particles, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2429–2432, 1999.
- DeMott, P. J., Sassen, K., Poellot, M. R., Baumgardner, D., Rogers, D. C., Brooks, S., Prenni, A. J., and Kreidenweis, S. M., African dust aerosols as atmospheric ice nuclei, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1732, doi:10.1029/2003GL017410, 2003a.
- DeMott, P. J., Cziczo, D. J., Prenni, A. J., Murphy, D. M., Kreidenweis, S. M., Thomson, D. S., Borys, R., and Rogers, D. C., Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100, 14 655–14 660, 2003b.
- Diehl, K., Quick, C., Matthias-Maser, S., Mitra, S. K., and Jaenicke, R., The ice nucleating ability of pollen Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes, *Atmos. Res.*, 58, 75–87, 2001.
- Eicke, N., *In-situ Messungen von Wasserdampf in der unteren Stratosphäre und im Bereich der Tropopause*, Ph.D. thesis, Universität Bonn, 1999.
- Field, P. R., Cotton, R. J., Noone, K., Glantz, P., Kaye, 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., and Heymsfield, A., Ice nucleation in orographic wave clouds: Measurements made during INTACC, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 127, 1493–1512, 2001.
- Foken, T., Buck, A. L., Nye, R. A., and Horn, R. D., A Lyman- α Hygrometer with variable pathlength, *J. Atmos. Ocean. Techn.*, 15, 211–214, 1998.
- Fu, Q. and Liou, K. N., Parameterization of the radiative properties of cirrus clouds, *J. Atmos. Sci.*, 50, 2008–2025, 1993.
- Garratt, T. J., Gerber, H., Baumgardner, D., Twohy, C. H., and Weinstock, E. M., Small, highly reflective ice crystals in low-latitude cirrus, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2132, doi:10.1029/2003GL018153, 2003.
- Gayet, J.-F., Auriol, F., Minikin, A., Ström, J., Seifert, M., Krejci, R., Petzold, A., Febvre, G., and Schumann, U., Quantitative measurement of the microphysical and optical properties of

- cirrus clouds with four different in situ probes: Evidence of small ice crystals, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 2230, doi:10.1029/2001GL014342, 2002.
- Gierens, K., On the transition between heterogeneous and homogeneous freezing, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 437–446, 2003.
- Gierens, K., Schumann, U., Helten, M., Smit, H., and Wang, P.-H., Ice-supersaturated regions and subvisible cirrus in the northern midlatitude upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, 105, 22 743–22 753, 2000.
- Haag, W., Kärcher, B., Schaefer, S., Stetzer, O., Möhler, O., Schurath, U., Krämer, M., and Schiller, C., Numerical simulations of homogeneous freezing processes in the aerosol chamber AIDA, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 195–210, 2003a.
- Haag, W., Kärcher, B., Ström, J., Minikin, A., Lohmann, U., Ovarlez, J., and Stohl, A., Freezing thresholds and cirrus cloud formation mechanisms inferred from in situ measurements of relative humidity, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1791–1806, 2003b.
- Hardy, B., ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range -100 to +100 °C, in *The Proceedings of the Third International Symposium on Humidity & Moisture*, Teddington, London, England, April 1998, 1998.
- Heintzenberg, J., Okada, K., and Ström, J., On the composition of non-volatile material in upper tropospheric aerosols and cirrus crystals, *Atmos. Res.*, 41, 81–88, 1996.
- Hermann, M., Heintzenberg, J., Wiedensohler, A., Zahn, A., Heinrich, G., and Brenninkmeijer, C. A. M., Meridional distributions of aerosol particle number concentrations in the upper troposphere and lower stratosphere obtained by CARIBIC flights, *J. Geophys. Res.*, 108, 4114, doi:10.1029/2001JD001077, 2003.
- Heymsfield, A. J. and Miloshevich, L. M., Homogeneous ice nucleation and supercooled liquid water in orographic wave clouds, *J. Atmos. Sci.*, 50, 2335–2353, 1993.
- Heymsfield, A. J. and Miloshevich, L. M., Relative humidity and temperature influences on cirrus formation and evolution: observations from wave clouds and FIRE-II, *J. Atmos. Sci.*, 52, 4302–4326, 1995.
- Heymsfield, A. J., Miloshevich, L. M., Twohy, C., Sachse, G., and Oltmans, S., Upper-tropospheric relative humidity observations and implications for cirrus ice nucleation, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1343–1346, 1998.
- Hinds, W. C., *Aerosol Technology*, J. Wiley & Sons, ISBN: 0-471-19410-7, 1999.
- Hung, H.-M. and Martin, S. T., Apparent freezing temperatures modeled for several experimental apparatus, *J. Geophys. Res.*, 106, 20 379–20 394, 2001.

- Hung, H.-M., Malinowski, A., and Martin, S. T., Ice nucleation kinetics of aerosols containing aqueous and solid ammonium sulfate particles, *J. Phys. Chem. A*, *106*, 293–306, 2002.
- Hung, H.-M., Malinowski, A., and Martin, S. T., Kinetics of heterogeneous ice nucleation on the surfaces of mineral dust cores inserted into aqueous ammonium sulfate particles, *J. Phys. Chem. A*, *107*, 1296–1306, 2003.
- IPCC, *Aviation and the Global Atmosphere*, J. E. Penner and D. H. Lister and D. J. Griggs and D. J. Dokken and M. McFarland (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, UK, 373p, 1999.
- IPCC, Climate Change 2001: The scientific basis, http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/index.htm, 2001.
- Jaenicke, R., Tropospheric aerosols, in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, edited by P. V. Hobbs, pp. 1–31, Academic Press, San Diego, CA, 1993.
- Jensen, E. J. and Toon, O. B., Ice nucleation in the upper troposphere: Sensitivity to aerosol number density, temperature, and cooling rate, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2019–2022, 1994.
- Jensen, E. J. and Toon, O. B., The potential impact of soot particles from aircraft exhaust on cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 249–252, 1997.
- Jensen, E. J., Toon, O. B., Tabazadeh, A., Sachse, G. W., Anderson, B. E., Chan, K. R., Twohy, C. W., Gandrud, B., Aulenbach, S. M., Heymsfield, A., Hallett, J., and Gary, B., Ice nucleation processes in upper tropospheric wave-clouds observed during SUCCESS, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 1363–1366, 1998.
- Jensen, E. J., Toon, O. B., Vay, S. A., Ovarlez, J., May, R., Bui, T. B., Twohy, C. W., Gandrud, B. W., Poeschel, R. F., and Schumann, U., Prevalence of ice-supersaturated regions in the upper troposphere: Implications for optically thin ice cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *106*, 17 253–17 266, 2001.
- Kärcher, B. and Lohmann, U., A parameterization of cirrus cloud formation: Homogeneous freezing of supercooled aerosols, *J. Geophys. Res.*, *107*, 4010, doi:10.1029/2001JD000470, 2002a.
- Kärcher, B. and Lohmann, U., A parameterization of cirrus cloud formation: Homogeneous freezing including effects of aerosol size, *J. Geophys. Res.*, *107*, 4698, doi:10.1029/2001JD001429, 2002b.
- Kärcher, B. and Lohmann, U., A parameterization of cirrus cloud formation: Heterogeneous freezing, *J. Geophys. Res.*, *108*, 4402, doi:10.1029/2002JD003220, 2003.
- Kärcher, B. and Schumann, U., Partikel aus Flugzeugtriebwerken und ihre Einfluss auf Kondensstreifen, Zirruswolken und Klima (PAZI), in *Forschungsbericht 2003-18*, edited by D. Zentrum für Luft-und Raumfahrt e.V., 91p, 2003.

- Kärcher, B. and Ström, J., The roles of dynamical variability and aerosols in cirrus cloud formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 823–838, 2003.
- Kley, D. and Stone, E. J., Measurement of water vapor in the stratosphere by photodissociation with Ly- α (1216 Å) light, *Rev. Sci. Instrum.*, 49, 691–697, 1978.
- Koop, T., Ng, H. P., Molina, L. T., and Molina, M. J., A new optical technique to study aerosol phase transitions: The nucleation of ice from H₂SO₄ aerosols, *J. Phys. Chem. A*, 102, 8924–8931, 1998.
- Koop, T., Luo, B., Tsias, A., and Peter, T., Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions, *Nature*, 406, 611–614, 2000.
- Mangold, A., Wagner, R., Saathoff, H., Schurath, U., Gieseemann, C., Ebert, V., Krämer, M., and Möhler, O., Microphysics of cirrus clouds formed by different types of aerosols: experimental investigations in the aerosol chamber AIDA, accepted for publication in *Meteorol. Z.*, 2004.
- Marti, J. and Mauersberger, K., A survey and new measurements of ice vapour pressure at temperatures between 170 K and 250 K, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 363–366, 1993.
- Martin, S. T., Phase transitions of aqueous atmospheric particles, *Chem. Rev.*, 100, 3403–3453, 2000.
- Minikin, A., Petzold, A., Ström, J., Krejci, R., Seifert, M., van Velthoven, P., Schlager, H., and Schumann, U., Aircraft observations of the upper tropospheric fine particle aerosol in the Northern and Southern Hemispheres at midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1503, doi:10.1029/2002GL016458, 2003.
- Mishchenko, M. I. and Travis, L. D., Capabilities and limitations of a current Fortran implementation of the T-Matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers, *J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer*, 60, 309–324, 1998.
- 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., and Schurath, U., Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 211–223, 2003.
- Möhler, O., Linke, C., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Mangold, A., Krämer, M., and Schurath, U., Ice nucleation on flame soot aerosol of different organic carbon content, accepted for publication in *Meteorol. Z.*, 2004a.
- Möhler, O., Wagner, R., Büttner, S., Linke, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., Stetzer, O., Krämer, M., Mangold, A., Ebert, V., and Schurath, U., Effect of sulphuric acid coating on heterogeneous ice nucleation of soot particles, submitted to *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 2004b.

- Mörschel, U., *Entwicklung eines ballongetragenen Stratosphärenhygrometers*, Ph.D. thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1992.
- Murphy, D. M., Thomson, D. S., and Mahoney, M. J., In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, **282**, 1664–1669, 1998.
- Nink, A., Saathoff, H., Schnaiter, M., and Möhler, O., Laboratory investigation of the impact of aircraft particulate emissions on cirrus cloud formation, in *Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³)*, edited by U. Schumann and G. T. Amanatidis, Air pollution research report 74, pp. 149–153, Proceedings of a European workshop, Seeheim (Frankfurt), Germany, 10–12 July 2000, 2001.
- Ovarlez, J., Gayet, J.-F., Gierens, K., Ström, J., Ovarlez, H., Auriol, F., Busen, R., and Schumann, U., Water vapour measurements inside cirrus clouds in Northern and Southern hemispheres during INCA, *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1813, doi:10.1029/2001GL014440, 2002.
- Oxford University Press, *Cirrus*, D. K. Lynch and K. Sassen and D. O’C. Starr and G. Stephens (eds.), Oxford University Press, 498p, 2002.
- Podzimek, J., Hagen, D. E., and Robb, E., Large aerosol particles in cirrus type clouds, *Atmos. Res.*, **38**, 263–282, 1995.
- Prenni, A. J., Wise, M. E., Brooks, S. D., and Tolbert, M. A., Ice nucleation in sulfuric acid and ammonium sulfate particles, *J. Geophys. Res.*, **106**, 3037–3044, 2001.
- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D., *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer Acad. Pub., 980p, 1997.
- Saathoff, H., Möhler, O., Schurath, U., Kamm, S., Dippel, B., and Mihelcic, D., The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999, *J. Aerosol Sci.*, **34**, 1277–1296, 2003.
- Sassen, K. and Dodd, G. C., Homogeneous nucleation rate for highly supercooled cirrus cloud droplets, *J. Atmos. Sci.*, **45**, 1357–1369, 1988.
- Sassen, K., DeMott, P. J., Prospero, J. M., and Poellot, M. R., Saharan dust storms and indirect aerosol effects on clouds: CRYSTAL-FACE results, *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1633, doi:10.1029/2003GL017371, 2003.
- Schiller, C., Afchine, A., Eicke, N., Feigl, C., Fischer, H., Giez, A., Konopka, P., Schlager, H., Tuitjer, F., Wienhold, F. G., and Zöger, M., Ice particle formation and sedimentation in the tropopause region: A case study based on in situ measurements of total water during POLSTAR 1997, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 2219–2222, 1999.
- Schiller, C., Bauer, R., Cairo, F., Deshler, T., Dörnbrack, A., Elkins, J., Engel, A., Flentje, H., Larsen, N., Levin, I., Müller, M., Oltmans, S., Ovarlez, H., Ovarlez, J., Schreiner, J.,

- Stroh, F., Voigt, C., and Vömel, H., Dehydration in the Arctic stratosphere during the THESEO2000/SOLVE campaigns, *J. Geophys. Res.*, 107, doi: 10.1029/2001JD000577, 2002.
- Schnaiter, M., Horvath, H., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., and Schöck, O. W., UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1421–1444, 2003.
- Seifert, M., Ström, J., Krejci, R., Minikin, A., Petzold, A., Gayet, J.-F., Schumann, U., and Ovarlez, J., In-situ observations of aerosol particles remaining from evaporated cirrus crystals: Comparing clean and polluted air masses, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1037–1049, 2003.
- Seifert, M., Tiede, R., Schnaiter, M., Linke, C., Möhler, O., Schurath, U., and Ström, J., Operation and performance of a differential mobility particle sizer and a TSI 3010 condensation particle counter at stratospheric temperatures and pressures, *J. Aerosol Sci.*, 35, 2004.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, 1326p, 1998.
- Sheridan, P. J., Brock, C. A., and Wilson, J. C., Aerosol particles in the upper troposphere and lower stratosphere: elemental composition and morphology of individual particles in northern midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2587–2590, 1994.
- Sonntag, D., Advancements in the field of hygrometry, *Meteorol. Zeitschrift, N.F.*, 3, 51–66, 1994.
- Ström, J., Strauss, B., Anderson, T., Schröder, F., Heintzenberg, J., and Wendling, P., In situ observations of the microphysical properties of young cirrus clouds, *J. Atmos. Sci.*, 54, 2542–2553, 1997.
- Stull, R. B., *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Kluwer Acad. Pub., 666p, 1988.
- Szakáll, M., Bozóki, Z., Krämer, M., Spelten, N., Möhler, O., and Schurath, U., Evaluation of a photoacoustic detector for water vapor measurements under simulated tropospheric/lower stratospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4881–4885, 2001.
- Tabazadeh, A. and Toon, O. B., The role of ammoniated aerosols in cirrus cloud nucleation, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1379–1382, 1998.
- Tabazadeh, A., Jensen, E. J., and Toon, O. B., A model description for cirrus cloud nucleation from homogeneous freezing of sulfate aerosols, *J. Geophys. Res. (Atmos.)*, 102, 23 845–23 850, 1997a.
- Tabazadeh, A., Toon, O. B., Clegg, S. L., and Hamill, P., A new parameterization of H₂SO₄/H₂O aerosol composition: Atmospheric implications, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1931–1934, 1997b.

- Tuitjer, F., Entwicklung und Erprobung einer Wasserstoff-Plasmaentladungslampe im Durchflussbetrieb für ein flugzeuggetragenes Hygrometer, Masterthesis, Fachhochschule Emden, 1997.
- Twomey, S., *Atmospheric Aerosols*, Elsevier Press, 293p, 1977.
- Vali, G., Atmospheric ice nucleation - a review, *J. Rech. Atmos.*, 19, 105–112, 1985.
- Wagner, R., Mangold, A., Möhler, O., Saathoff, H., Schnaiter, M., and Schurath, U., A quantitative test of infrared optical constants for supercooled sulphuric and nitric acid droplet aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1147–1164, 2003.
- Warnecke, G., *Meteorologie und Umwelt. Eine Einführung.*, Springer, 368p, 1997.
- Zink, P., Knopf, D. A., Schreiner, J., Mauersberger, K., Möhler, O., Saathoff, H., Seifert, M., Tiede, R., and Schurath, U., Cryo-chamber simulation of stratospheric $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ particles: Composition analysis and model comparison, *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/2001GL013296, 2002.
- Zöger, M., *Entwicklung eines flugzeuggetragenen Hygrometers für den Einsatz in der Stratosphäre*, Ph.D. thesis, Universität Köln, 1996.
- Zöger, M., Afchine, A., Eicke, N., Gerhards, M.-T., Klein, E., McKenna, D. S., Mörschel, U., Schmidt, U., Tan, V., Tuitjer, F., Woyke, T., and Schiller, C., Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne Lyman- α -photofragment fluorescence hygrometers, *J. Geophys. Res.*, 104, 1807–1816, 1999a.
- Zöger, M., Engel, A., McKenna, D. S., Schiller, C., Schmidt, U., and Woyke, T., Balloon-borne in situ measurements of stratospheric H_2O , CH_4 and H_2 at midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, 104, 1817–1825, 1999b.
- Zuberi, B., Bertram, A. K., Koop, T., Molina, L. T., and Molina, M. J., Heterogeneous freezing of aqueous particles induced by crystallized $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ice, and letovicite, *J. Phys. Chem. A*, 105, 6458–6464, 2001.
- Zuberi, B., Bertram, A. K., Cassa, C. A., Molina, L. T., and Molina, M. J., Heterogeneous nucleation of ice in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particles with mineral dust immersions, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 6458–6464, 2002.

Danksagung

Allen Personen, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben und mich auf alle möglichen Arten unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. Martin Riese danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation bei ihm am ICG-I des Forschungszentrums Jülich anfertigen zu können und seine jederzeit offene Tür für Belange seiner Doktoranden. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Schurath für die Möglichkeit, die Messungen für diese Arbeit an der Aerosolkammer AIDA des Instituts IMK-AAF des Forschungszentrums Karlsruhe durchführen zu können und seine Tätigkeit als Ko-Gutachter.

Besonders möchte ich Martina Krämer für die sehr gute Betreuung dieser Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen und die jederzeitige volle Unterstützung ihrerseits danken. Ebenso dafür, dass sie jederzeit Zeit fand, um umfangreiche Dokumente durcharbeiten und für wertvolle und intensive Diskussionen und Anregungen. Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, dass das unkomplizierte Überlassen ihres alten 'Mitsu'-Wagens (jederzeit und schließlich sogar ganz) mir viele Dinge erleichtert hat.

Ebenso möchte ich mich bei Ottmar Möhler vom FZK, AIDA bedanken – für die Organisation der Kampagnen, die Möglichkeit, die FISH-Messungen an der AIDA durchführen zu können, seine hohe Kooperationsbereitschaft und viele lehrreiche Diskussionen und besonders für die Möglichkeit, die AIDA-Daten für meine Zwecke zu nutzen. Dazu gehört auch das entgegengebrachte Vertrauen und außerdem der Umstand, dass ich mich durch seinen hohenlohischen Dialekt gleich beim ersten Tag an der AIDA heimisch fühlte.

Cornelius Schiller danke ich sehr für die Möglichkeit, mit den FISH-Geräten die Messungen durchführen zu können. Ebenso ermöglichte er mir einen unvergesslichen Aufenthalt in Kiruna im Rahmen der EUPLEX-Messkampagne.

Dem kompletten Personal der AIDA möchte ich natürlich auch danken. Besonders hervorheben möchte ich Robert Wagner für die sehr gute Zusammenarbeit und das Überlassen der FTIR-Daten. All den anderen danke ich auch: Harald Saathoff, Simone Schaefer, Stefan Benz, Claudia Linke, Martin Schnaiter, Olaf Stetzer, Steffen Vogt, Georg Scheurig, Betty Kranz, Rita Roselieb, Meinhard Koyro, Khaled Megahed und allen anderen, die jetzt nicht besonders erwähnt sind. Sie alle machten das Leben und den Aufenthalt in Karlsruhe sehr angenehm.

Vicheith Tan danke ich für die jederzeitige spitzenmäßige Hilfs- und Auskunftsbereitschaft bei Problemen die am FISH während Kampagnen auftauchten und per Telefon von ihm geduldig erklärt und dadurch gelöst wurden. Nicole Spelten und Jürgen Beuermann für die Einweisung in die Kalibration und das Messverfahren des FISH. Außerdem ebenso Nicole Spelten, Reimar Bauer (ihm auch wegen der Einweisung in IDL) und Carsten Lemmen für die Unterstützung während einiger Messkampagnen. Allen anderen Mitarbeitern des ICG-I danke ich auch, auch wenn sie jetzt nicht alle im einzelnen aufgeführt sind. Marc von Hobe möchte ich noch danken, für das unkomplizierte Mitnehmen in seinem Auto (auch seines habe ich immer mal wieder für meine Zwecke verwenden dürfen).

Volker Ebert, Carsten Giesemann und Holger Teichert danke ich für die Auswertung und Bereitstellung der TDL-Daten.

Ebenso möchte ich den Kollegen der Universität Széged (Ungarn), Abteilung für Optik und Quantenelektronik danken, besonders Miklos Szakáll. Sie entwickelten den photoakustischen Gesamtwassersensor, dessen Messdaten zum Teil in diese Arbeit eingeflossen sind.

Der Abteilung Flugbereitschaft des DLR in Oberpfaffenhofen (vor allem Martin Zöger und Volker Dreiling) und Herrn Busen vom dortigen Institut für Physik der Atmosphäre möchte danken, da ich für die PAZI-Kampagne 2001 dort meine ersten Erfahrungen mit dem FISH auf einem Flugzeug sammeln durfte und konnte.

Schließlich möchte ich Doris Haug danken für die vollkommene jederzeitige Unterstützung und seelisch-moralischen Beistand während der Fertigstellung dieser Arbeit und natürlich für jede Menge schöne Zeiten und für die große Hilfe beim Übersetzen der Zusammenfassung. Meiner Familie und auch Doris' Familie möchte ich für die jederzeitige Unterstützung und das Vertrauen in mich danken.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4146
September 2004
ISSN 0944-2952