



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 1:  
Stratosphärische Chemie

***Modellierung der Bildung und  
des Wachstums von  $H_2SO_4/H_2O$   
Aerosolen in der Stratosphäre und  
oberen Troposphäre***

*Farahnaz Khosrawi*



***Modellierung der Bildung und  
des Wachstums von  $H_2SO_4/H_2O$   
Aerosolen in der Stratosphäre und  
oberen Troposphäre***

*Farahnaz Khosrawi*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3884**

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 1: Stratosphärische Chemie Jül-3884  
D5 (Diss., Bonn, Univ., 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

# Modellierung der Bildung und des Wachstums von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Aerosolen in der Stratosphäre und oberen Troposphäre

## **Kurzzusammenfassung:**

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines spektralen Boxmodells, mit dem die Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratosphärischen Aerosols unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen quantitativ modelliert werden können. Im Modell berücksichtigt werden die mikrophysikalischen Prozesse der binären, homogenen Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , der Brownschen Koagulation und der diffusiven Gasaufnahme von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem flüssigen Sulfataerosol. Um die im Modell implementierten mikrophysikalischen Prozesse zu testen, wurden Sensitivitätsstudien durchgeführt, wie z. B. die  $\text{HNO}_3$  Aufnahme unter polaren stratosphärischen Bedingungen und die Bildung von Aerosolpartikeln unter erhöhten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentrationen in der Atmosphäre, wie sie z. B. nach einem Vulkanausbruch vorherrschen. Zur Verifikation der Modellergebnisse bezüglich des Koagulationsprozesses wurden diese mit einer analytischen Lösung und anderen Modellen verglichen. Die Sensitivitätsstudien zeigen, daß die Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratosphärischen Aerosols mit dem Boxmodell sowohl unter vulkanisch gestörten, als auch ungestörten Bedingungen quantitativ beschrieben werden können.

Im Anschluß an die Sensitivitätsstudien wurde das mikrophysikalische Boxmodell zur Untersuchung von Kondensations- und Nukleationsprozessen während der STREAM 1998 (Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements) Kampagne herangezogen. Mit den Boxmodellrechnungen konnte nachgewiesen werden, daß die Partikel die sich gebildet und die Atmosphäre dehydriert haben eine andere Zusammensetzung aufweisen als  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ .

Studien zur vermischungsinduzierten Bildung von Aerosolen zeigen, daß die Vermischung zweier Luftpakete mit unterschiedlichen Ausgangstemperaturen und -feuchten eine starke Erhöhung der Nukleations- und Kondensationsrate verursachen kann. Dabei können Erhöhungen der Nukleationsrate von bis zu neun Größenordnungen auftreten. Da bei der Vermischung hohe Übersättigungen erreicht werden, kommt es auch zu einer erhöhten Kondensationsrate.

Zusätzlich wurden mit dem in Jülich entwickelten Chemisch-Lagrangischen Modell für die Stratosphäre (CLaMS) Simulationen zum isentropen Transport von  $\text{H}_2\text{O}$  durch die subtropische Tropopause durchgeführt, um zu untersuchen, welche Prozesse für den Erhalt der mit HALOE (Halogen Occultation Experiment) gemessenen Wasserdampfverteilung verantwortlich sind. Die Ergebnisse mit CLaMS zeigen, daß Mischungs- und Kondensationsprozesse zur Erhaltung der Wasserdampfverteilung beitragen können.

# Modelling of formation and growth processes of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aerosols in the stratosphere and upper troposphere

## Abstract:

The aim of this thesis was the development of a spectral box model for quantitative simulations of formation and growth processes of stratospheric aerosols under various atmospheric conditions. The model considers the microphysical processes of binary homogenous nucleation of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , Brownian coagulation and the diffusive gas uptake of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the liquid sulfate aerosol. To test the microphysical processes implemented in the model sensitivity studies have been performed, e. g. the  $\text{HNO}_3$  uptake under polar stratospheric conditions and the formation of aerosol particles under enhanced  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrations in the stratosphere, e. g. after a volcanic eruption. To verify the model results of the coagulation process these have been compared to an analytical solution and to other models. The sensitivity studies show that formation and growth processes of stratospheric aerosols can be quantitatively described by the box model under unperturbed and perturbed conditions.

Subsequent to the sensitivity studies the microphysical box model has been used to investigate condensation and growth processes during STREAM 1998 (Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements) campaign. The box model results demonstrate that the particles which have been formed and dehydrated the atmosphere have an other composition than  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ , respectively.

Studies of mixing-induced formation of aerosols show that mixing of two air parcels with different initial temperatures and humidities can cause a significant enhancement of nucleation and condensation rates. Enhancements of nucleation rates up to nine orders of magnitude can occur. Since mixing of two air parcels generates high supersaturations also the condensation rate will be enhanced.

Additionally, isentropic transport of  $\text{H}_2\text{O}$  through the subtropical tropopause has been simulated with CLaMS (Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere) to investigate processes which are responsible for the conservation of the water vapour distribution measured by HALOE (Halogen Occultation Experiment). The CLaMS results show that mixing and condensation processes can contribute to the conservation of the water vapour distribution.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Das stratosphärische Aerosol</b>	<b>5</b>
2.1	Bildung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ in der Stratosphäre . . . . .	5
2.2	Bildung von Aerosolen . . . . .	8
2.3	Die Junge Schicht . . . . .	10
2.4	Vulkanisches Aerosol . . . . .	11
2.5	Polare Stratosphärische Wolken . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Das mikrophysikalische Boxmodell</b>	<b>13</b>
3.1	Modellbeschreibung . . . . .	13
3.2	Mikrophysikalische Prozesse . . . . .	15
3.2.1	Nukleation . . . . .	15
3.2.2	Koagulation . . . . .	19
3.2.3	Diffusion . . . . .	22
3.2.4	Gasphasenabbau . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Sensitivitätsstudien</b>	<b>27</b>
4.1	Vorgabe des Anfangszustandes . . . . .	27
4.2	Binäre homogene Nukleation . . . . .	28
4.3	Brownsche Koagulation . . . . .	30
4.3.1	Vergleich mit analytischer Lösung . . . . .	30
4.3.2	Stratosphärisches Hintergrundaerosol . . . . .	31
4.3.3	Vulkanisches Aerosol . . . . .	32
4.3.4	Anwendung auf ein Laborexperiment . . . . .	34
4.4	Diffusives Wachstum . . . . .	36
4.4.1	Ein-Partikel System . . . . .	37
4.4.2	Partikel Ensemble . . . . .	39
4.5	Abbau der Gasphase . . . . .	41
4.5.1	Abbau der Gasphase bei Diffusion . . . . .	41
4.5.2	Abbau der Gasphase bei Nukleation . . . . .	44
4.6	Zusammenfassung . . . . .	48

<b>5</b>	<b>Vermischungsinduzierte Bildung von Aerosolen</b>	<b>49</b>
5.1	Vermischung zweier Luftpakete . . . . .	49
5.2	Erhöhung der Nukleationsrate durch Vermischung . . . . .	52
5.3	Modellsimulation zur Vermischung . . . . .	55
5.4	Einfluß der Vermischung auf Kondensationsprozesse . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Bildungs- und Wachstumsprozesse während STREAM 1998</b>	<b>63</b>
6.1	Die meteorologischen Bedingungen . . . . .	64
6.2	Der STREAM Flug vom 15. Juli 1998 . . . . .	66
6.3	Tracer/Tracer Korrelationen . . . . .	68
6.4	Kondensationsprozesse . . . . .	69
6.5	Nukleationsprozesse . . . . .	72
<b>7</b>	<b>Transport von H<sub>2</sub>O durch die Tropopause</b>	<b>77</b>
7.1	Isentroper Transport . . . . .	77
7.2	Das Chemisch Lagrangsche Modell (CLaMS) . . . . .	79
7.3	Simulationen mit CLaMS . . . . .	79
7.3.1	Advektion . . . . .	80
7.3.2	Advektion und Mischung . . . . .	81
7.3.3	Advektion und Kondensation . . . . .	82
7.4	Schlußfolgerungen . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
<b>A</b>	<b>Initialisierung</b>	<b>89</b>
<b>B</b>	<b>Köhler Gleichung</b>	<b>91</b>
<b>C</b>	<b>Diffusionskoeffizienten</b>	<b>93</b>
C.1	Diffusionskoeffizienten in der Gasphase . . . . .	93
C.2	Der effektive Diffusionskoeffizient . . . . .	94
<b>D</b>	<b>Gleichgewichtsdrücke</b>	<b>97</b>
<b>E</b>	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>99</b>
E.1	Symbole . . . . .	99
E.2	Abkürzungen . . . . .	102
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit der Entdeckung des stratosphärischen Ozonlochs in der Antarktis Mitte der achtziger Jahre (FARMAN ET AL. (1985)) rückte die Atmosphäre verstärkt in das öffentliche und politische Interesse. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen wurden durchgeführt, um zu verstehen, welche Mechanismen zu solch einem verstärkten Ozonabbau führen und inwieweit menschliche Aktivitäten hierfür verantwortlich sein können.

Die wichtigste Eigenschaft der Ozonschicht, die sich in Höhen zwischen 10 und 50 km befindet, ist die Absorption der ultravioletten solaren Strahlung, wodurch sich einerseits die Stratosphäre erwärmt und andererseits die Biosphäre vor der schädlichen UV-Strahlung geschützt wird.

Hauptverantwortlich für den erhöhten Abbau des Ozons in der Stratosphäre sind die katalytischen Reaktionen mit Chlor- und Bromradikalen, wobei Chlor überwiegend anthropogenen Ursprungs ist (MOLINA UND ROWLAND (1974), MOLINA UND MOLINA (1987), SOLOMON ET AL. (1986)). Das Chlor stammt aus den Flour-Chlor-Kohlen-Wasserstoffen (FCKW), die verstärkt in den siebziger Jahren als Kühlmittel und Treibgase verwendet wurden. Da die FCKWs sehr stabil und chemisch träge sind, besitzen sie eine lange Lebenszeit, so daß sie erst durch die intensive UV-Strahlung in der Stratosphäre zerstört werden (MOLINA UND ROWLAND (1974)).

Die wesentlichen Reaktionen die zur Chloraktivierung und somit zum Verlust des polaren stratosphärischen Ozons führen, laufen an den Oberflächen von polaren stratosphärischen Wolken (PSC für 'Polar Stratospheric Clouds') ab. PSCs bestehen aus unterkühlten  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Aerosolen, Salpetersäure Hydraten oder Eiskristallen, und bilden sich bei Temperaturen unterhalb von 195 K. Solch niedrige Temperaturen werden nur in

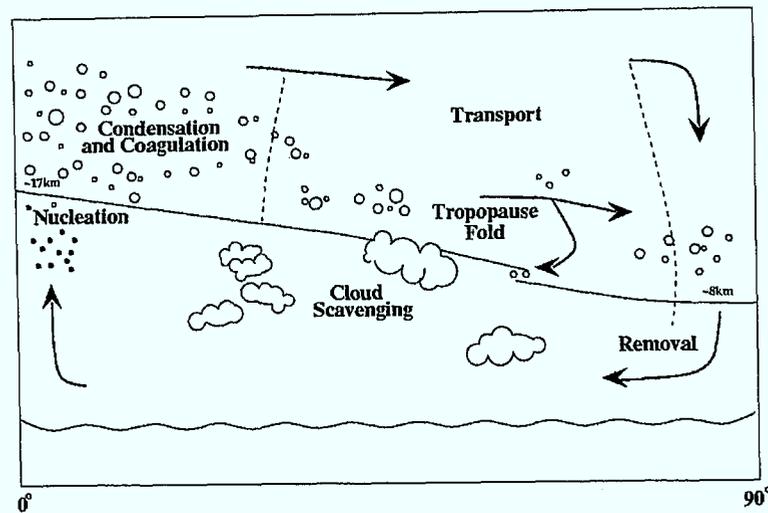


Abbildung 1.1: Lebenszyklus stratosphärischer Aerosole (nach HAMILL ET AL. (1997)). Die Aerosolpartikel werden in den Tropen gebildet und wachsen durch Kondensation und Koagulation an. Schließlich werden sie in die mittleren Breiten transportiert und dort durch Mischungsprozesse durch die Tropopause entfernt. In den polaren Regionen werden sie mit den absinkenden Luftmassen im Polarwirbel in die Troposphäre zurück transportiert und dort ausgewaschen.

polaren Regionen im Winter erreicht (TOON ET AL. (1989), TOON ET AL. (1986), MCCORMICK ET AL. (1982)).

Die Vorläufer der PSCs sind die stratosphärischen  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosole, welche in der Stratosphäre allgegenwärtig sind und das stratosphärische Hintergrund-aerosol, die sogenannte Junge Schicht, darstellen. Die stratosphärischen Aerosole wachsen bei abnehmender Temperatur durch die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  und Wasser und bilden somit die ternären  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Partikel.

In-situ Messungen in den mittleren Breiten zeigen, daß die stratosphärischen Aerosole durch eine Log-Normal Verteilung mit einer typischen Anzahldichte von 10 bis 15 pro  $\text{cm}^3$ , einem mittleren Radius von 0.08 bis 0.09  $\mu\text{m}$  und einer Standardabweichung von 1.6 bis 1.8 beschrieben werden können (PINNICK ET AL. (1976), DYE ET AL. (1992)).

Während ihres Lebenszyklusses werden die Aerosole durch verschiedene mikrophysikalische und dynamische Prozesse beeinflusst (Abbildung 1.1). Sie werden in den aufsteigenden tropischen Luftmassen durch die homogen-heteromolekulare Nukleation gebildet und wachsen anschließend durch Kon-

---

densation und Koagulation an. Aus der Stratosphäre entfernt werden die Aerosole durch Mischungsprozesse an der Tropopause (z.B. Tropopausenfaltungen), durch Sedimentation oder durch Absinken im Polarwirbel.

Die wichtigste Quelle des stratosphärischen Hintergrundaerosols ist die chemische Transformation des sowohl anthropogen als auch biologisch am Boden erzeugten Vorläufergases OCS (CRUTZEN (1976), ENGEL UND SCHMIDT (1994)). Da die Nukleationsrate stark temperaturabhängig ist, werden die Aerosole bevorzugt in der tropischen Tropopausenregion gebildet (BROCK ET AL. (1995)).

Starke Vulkanausbrüche führen zu signifikanten Änderungen der Aerosolverteilungen (Anzahl, Größe und Zusammensetzung), da große Mengen an SO<sub>2</sub> und anderen Schwefelverbindungen freigesetzt werden, wodurch eine erhöhte Aerosolbildung und erhöhte Aerosolkonzentrationen in der Stratosphäre resultieren. Dadurch kann es nicht nur zu einem erhöhten Ozonabbau in den polaren Regionen kommen, sondern auch aufgrund der Strahlungseigenschaften der Aerosole zu einer Beeinflussung des Klimas. So wurde nach dem Ausbruch des Pinatubo (1991) eine Temperaturerhöhung in der unteren Stratosphäre von 2 bis 3 K beobachtet (LABITZKE UND MCCORMICK (1992)). Hintergrundwerte des stratosphärischen Aerosols werden in der Regel erst wieder vier bis fünf Jahre nach dem Ausbruch erreicht (BORRMANN (2000)).

Neben den Vulkanausbrüchen können mesoskalige Temperatur- und Feuchtefluktuationen oder die Vermischung zweier Luftpakete zu einer erhöhten Aerosolbildung führen (EASTER UND PETERS (1994), NILSSON UND KULMALA (1998), JÄNISCH ET AL. (1998)). Diese sogenannten 'nucleation bursts' treten, im Gegensatz zu Vulkanausbrüchen, auf einer kleineren räumlichen und zeitlichen Skala auf (BIGG (1997)).

Eine genaue Kenntnis der Partikelverteilung in der Atmosphäre ist nötig, um den Einfluß der Aerosole auf den Ozonabbau in den polaren und mittleren Breiten sowie auf das Klima abschätzen zu können. Da die Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratosphärischen Aerosols in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre durch in-situ Messungen nur schwer zugänglich sind und nur eingeschränkt durch den mittleren atmosphärischen Zustand angetrieben werden, stellen Modelle ein nützliches Hilfsmittel dar. Insbesondere trifft dies für die oben beschriebene vermischungsinduzierte Bildung von Aerosolen zu.

Ziel dieser Arbeit war es, ein Boxmodell zu entwickeln, mit dem die Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratosphärischen Aerosols unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen untersucht werden können. Dabei lag der Schwerpunkt der Studien auf der vermischungsinduzierten Bildung von

Aerosolen und der Untersuchung von Kondensationsprozessen in der Tropopausenregion.

Die grundlegenden Bildungsmechanismen von gasförmigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und von flüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosolen sowie die verschiedenen Aerosoltypen werden in Kapitel 2 zusammengefaßt. Kapitel 3 beinhaltet die Beschreibung des Boxmodells und der darin implementierten mikrophysikalischen Prozesse. Die Sensitivitätsstudien zu den einzelnen Prozessen werden in Kapitel 4 beschrieben. In dem darauf folgenden Kapitel 5 wird der Einfluß der Vermischung auf die Nukleation und Kondensation untersucht. Daran schließen sich in Kapitel 6 die Untersuchungen der Kondensations- und Nukleationsprozesse in der Tropopausenregion während der STREAM 1998 (Stratosphere-Troposphere Exchange by Aircraft Measurements) Kampagne an. Die Ergebnisse zum isentropen Transport von  $\text{H}_2\text{O}$  durch die subtropische Tropopause werden in Kapitel 7 beschrieben. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse in Kapitel 8 zusammengefaßt und diskutiert.

## Kapitel 2

# Das stratosphärische Aerosol

Stratosphärische Aerosolpartikel entstehen in der Atmosphäre homogen über die 'Gas-to-Particle Conversion' (GPC) aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , jedoch muß hierzu zunächst das gasförmige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Atmosphäre gebildet werden. Für die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen Vorläufergase wie z. B.  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{OCS}$  in Frage.

Aerosolpartikel können in der Atmosphäre nicht nur homogen aus der Gasphase gebildet werden, sondern auch heterogen durch die Beteiligung von Fremdkörpern. Die stratosphärische Aerosolschicht, die nach C. Junge auch als Junge Schicht bezeichnet wird, befindet sich in 15–25 km Höhe und besteht zu 80% aus  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosolen. Diese Schicht stellt das sogenannte stratosphärische Hintergrundaerosol dar.

Während ihres Lebenszyklusses können die stratosphärischen Aerosolpartikel durch physikalische Prozesse ihre Eigenschaften verändern. Sie wachsen durch die diffusive Aufnahme von atmosphärischen Gasen, ändern ihre Größenverteilung und Anzahlkonzentration durch Koagulation und verlassen die Stratosphäre durch Sedimentation.

### 2.1 Bildung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ in der Stratosphäre

Vorläufergase für die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Stratosphäre sind z. B.  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{OCS}$ . Das Carbonylsulfid ( $\text{OCS}$ ) wird am Boden emittiert und durch die Troposphäre in die Stratosphäre transportiert. Es ist in der Troposphäre gut durchmischt mit Mischungsverhältnissen von 500 pptv (ENGEL UND SCHMIDT (1994)). Einige Quellen und Senken von  $\text{OCS}$  sind in Tabelle

Quellen		Senken	
Ozeane	0.32	Stratosphäre	0.04
Bodenemissionen	0.27	Ozeane	0.03
Biomassenverbrennung	0.14	Reaktion mit OH	0.13
Vulkane	0.02	Vegetation	0.43
CS <sub>2</sub> Oxidation	0.34		

Tabelle 2.1: Globale Quellen und Senken von OCS (in Tg year<sup>-1</sup> (WARNECK (2000))).

2.1 aufgelistet, jedoch sind diese Angaben mit großen Unsicherheiten behaftet (WARNECK (2000)).

Das OCS zeichnet sich durch eine lange Lebensdauer aus und hält in Zeiten von geringer Vulkanaktivität die stratosphärische Sulfatschicht aufrecht (CRUTZEN (1976), ENGEL UND SCHMIDT (1994)). Nach neueren experimentellen Abschätzungen von ENGEL UND SCHMIDT (1994) beträgt die Lebenszeit von OCS  $69 \pm 28$  Jahre.

Ein Großteil des Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) wird in der Troposphäre anthropogen durch Verbrennungsprozesse erzeugt. Durch Vulkaneruptionen jedoch werden große Mengen von SO<sub>2</sub> natürlichen Ursprungs in die Atmosphäre eingebracht, zum Teil sogar bis in die Stratosphäre. So wurden bei der Eruption des Pinatubo 1991 ungefähr 20 Mt SO<sub>2</sub> in die Atmosphäre freigesetzt, dreimal soviel wie bei der Eruption des El Chichón 1982 (LABITZKE UND McCORMICK (1992)).

Die Konzentration von SO<sub>2</sub> in der unteren Troposphäre nimmt mit der Höhe infolge effektiver Auswaschprozesse in Wolken und Niederschlag sowie durch die Reaktion mit OH Radikalen stark ab. Messungen in der Troposphäre liefern Mischungsverhältnisse von 10 bis 50 pptv (JAESCHKE ET AL. (1976), TURCO ET AL. (1979)). Die Lebensdauer von SO<sub>2</sub> kann in der Troposphäre bis zu einer Woche betragen (SCHULT (1991)).

Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) wird biogen erzeugt. Durch die Reaktion mit OH wird H<sub>2</sub>S recht schnell abgebaut, wobei SO<sub>2</sub> gebildet wird. Die Lebenszeit in der Troposphäre beträgt wie auch bei den anderen Schwefelverbindungen, ausgenommen OCS, nur einige Tage (WARNECK (2000)).

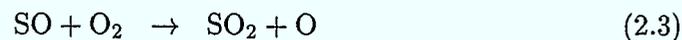
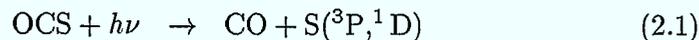
Das Carbonyldisulfid CS<sub>2</sub> wird in der Troposphäre durch die Reaktion mit OH oder HO<sub>2</sub> Radikalen zu OCS oxidiert. Somit stellt das CS<sub>2</sub> eine Quelle für das OCS dar (ZELLNER (1999)). Eine weitere natürliche Quelle für das OCS sowie das CS<sub>2</sub> sind die Ozeane. Das CS<sub>2</sub> variiert stark mit der

Quelle	$H_2S$	$CS_2$	OCS	$SO_2$
Ozeane	<9	2.4-9.5	2.8-7.8	—
Vulkane	16-27	0.2-2.4	0.1-1.5	230-300
Biomassenverbrennung	—	—	0.7-4.3	81

Tabelle 2.2: Natürliche Quellen für Schwefel in der Atmosphäre (in  $Gmol\ year^{-1}$  (WARNECK (2000))).

geographischen Breite mit Mischungsverhältnissen von 3 bis 30 pptv in der Troposphäre (BORRMANN (2000)).

Eine Übersicht über die natürlichen Quellen von Schwefel in der Atmosphäre befindet sich in Tabelle 2.2. In der Stratosphäre wird OCS photochemisch dissoziiert und anschließend durch die Reaktion mit Sauerstoffatomen zu  $SO_2$  oxidiert (WARNECK (2000)).



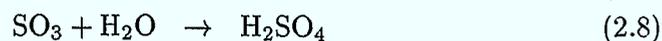
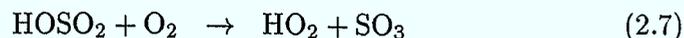
Das  $SO_2$  dissoziiert in der Stratosphäre oberhalb von 20 km Höhe photochemisch bei Wellenlängen unterhalb von 220 nm (SCHULT (1991), McKEEN ET AL. (1984), TURCO ET AL. (1979)).



Die SO Moleküle erreichen schnell ein Gleichgewicht mit  $SO_2$  durch die Reaktion mit  $O_2$ :

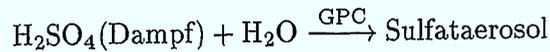


Die Bildung von  $H_2SO_4$  erfolgt über die folgenden Reaktionen (McKEEN ET AL. (1984), STOCKWELL UND CALVERT (1983)):



Dabei wird das Schwefeldioxid in der Stratosphäre durch die Reaktion mit OH Radikalen zu  $HOSO_2$  oxidiert. Die Hauptsenke für  $HOSO_2$  ist die Reaktion mit  $O_2$ . Das aus dieser Reaktion resultierende  $SO_3$  wiederum reagiert sofort mit  $H_2O$ , wodurch schließlich  $H_2SO_4$  gebildet wird.

Das so gebildete gasförmige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch die GPC in Sulfataerosole umgewandelt, da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgrund seines niedrigen Dampfdruckes in der Atmosphäre stark übersättigt ist.



Bisher sind keine Reaktionen bekannt, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder in andere Schwefelsubstanzen umwandeln (BORRMANN (2000)).

## 2.2 Bildung von Aerosolen

Die Bildung von Partikeln aus der Gasphase wird als Nukleation bezeichnet, wobei zwischen heterogener und homogener Nukleation unterschieden wird. Die heterogene Nukleation ist die Bildung von Aerosolen auf einem festen oder flüssigen Kern, während bei der homogenen Nukleation die Substanzen aus der Gasphase ohne Beteiligung von Fremdkörpern nukleieren.

Die Nukleation läßt sich noch weiter unterscheiden durch die Anzahl der Substanzen die an der Bildung beteiligt sind. Ist nur eine einzige Komponente involviert, handelt es sich um eine homomolekulare Nukleation. Sind dagegen mehrere Komponenten aus der Gasphase involviert wird dieser Prozeß als heteromolekular bezeichnet (Tabelle 2.3).

Art der Nukleation	Charakterisierung
homogen-homomolekular	Selbstnukleation einer einzelnen gasförmigen Substanz ohne Beteiligung von festen oder flüssigen Fremdkörpern
homogen-heteromolekular	Selbstnukleation zweier oder mehrerer verschiedener gasförmiger Substanzen ohne Beteiligung von festen oder flüssigen Fremdkörpern
heterogen-homomolekular	Nukleation einer gasförmigen Substanz auf einem festen oder flüssigen Fremdkörper
heterogen-heteromolekular	Nukleation zweier oder mehrerer gasförmiger Substanzen auf einem festen oder flüssigen Fremdkörper

Tabelle 2.3: Charakterisierung der Nukleation (SEINFELD UND PANDIS (1998)).

Gemische aus mehreren Substanzen sind stabiler als reine Substanzen, somit tritt die heteromolekulare Nukleation immer dann auf, wenn die homomole-

kulare nicht auftreten kann (TURCO ET AL. (1982)). Dies gilt insbesondere für das binäre  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  System, welches das stratosphärische Aerosol repräsentiert.

Die homogen-heteromolekulare Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kann jedoch nur unter extremen Bedingungen, d. h. bei sehr niedrigen Temperaturen und hohen Feuchtigkeiten stattfinden. Diese tritt somit bevorzugt in der tropischen Tropopausenregion sowie im polaren Winter auf (BROCK ET AL. (1995)).

Die heterogen-heteromolekulare Nukleation beschreibt die Erzeugung von Aerosolen auf schon existierenden Partikeln oder Kondensationskernen. Die Kondensationskerne können sich aus löslichen oder unlöslichen Komponenten zusammensetzen. Lösliche Partikel benötigen zur Nukleation in der Regel viel geringere Übersättigungen (TURCO ET AL. (1982)).

Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle liegen in der Atmosphäre nicht frei vor, sondern sind von  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen umgeben, d. h. sie bilden Clusterformationen, sogenannte Hydrate (JAECKER-VOIROL ET AL. (1987), LAAKSONEN UND KULMALA (1991), SEINFELD UND PANDIS (1998)).

Die Gibbsche freie Energie (Abschnitt 3.2.1) der Clusterbildung unter Berücksichtigung der Hydratbildung geht über in

$$\Delta G_{hyd} = \Delta G_{unhyd} - kT \ln C_h \quad (2.9)$$

mit dem Korrekturfaktor  $C_h$  der Hydratbildung

$$C_h = \left[ \frac{1 + K_1 p_{w_{sol}} + \dots + K_1 K_2 \times \dots \times K_h p_{w_{sol}}^h}{1 + K_1 p_w + \dots + K_1 K_2 \times \dots \times K_h p_w^h} \right]^{n_{sa}}, \quad (2.10)$$

wobei  $p_{w_{sol}}$  den Gleichgewichtsdampfdruck von Wasser über einer ebenen Fläche der Lösung beschreibt,  $p_w$  den Partialdruck von Wasser in der Atmosphäre,  $n_{sa}$  die Anzahl der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle im Cluster,  $h$  die Anzahl der Hydrate und  $K_i$  die Gleichgewichtskonstante der Hydratbildung (SEINFELD UND PANDIS (1998)).

Die Hydratbildung kann die Nukleationsrate stark beeinflussen, da sie Lage und Wert von  $\Delta G$  am Sattelpunkt ändert. Dadurch kann es zu einer Reduzierung der Nukleationsrate um einen Faktor von  $10^5$  bis  $10^6$  kommen (SEINFELD UND PANDIS (1998)).

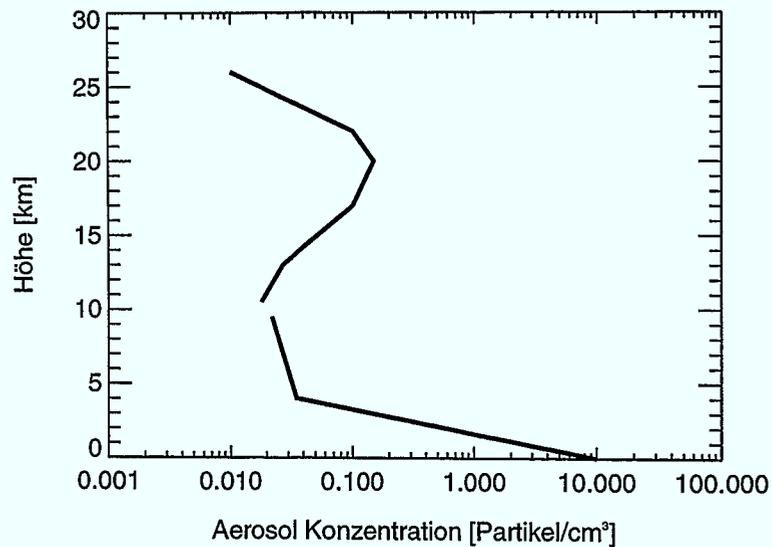


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der vertikalen Aerosolverteilung für die Troposphäre und die Stratosphäre (nach JUNGE (1963)).

### 2.3 Die Junge Schicht

Die Junge Schicht, die das immer in der Atmosphäre vorhandene Hintergrundaerosol darstellt, wurde in den 60er Jahren von C. Junge entdeckt und nach ihm benannt (JUNGE ET AL. (1961)). Diese Schicht umspannt den Globus in einer Höhe zwischen 15 bis 30 km mit einer Dicke von 3 bis 9 km (BORRMANN (2000)). Das Maximum im Sulfataerosol Mischungsverhältnis wird in einer Höhe von 20 km bis 25 km erreicht (WHITTEN ET AL. (1980)).

Mehr als 80% der Partikel in dieser Schicht bestehen aus einer Schwefelsäurelösung mit 75%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 25%  $\text{H}_2\text{O}$  (ROSEN (1971), HAMILL ET AL. (1997)). Die übrigen 20% bestehen aus Partikeln anderer Zusammensetzungen (MURPHY ET AL. (1998)).

Die Anzahlkonzentrationen liegen bei 2 bis 15 Partikeln pro  $\text{cm}^3$ , wobei die Maxima der Anzahlgrößenverteilung bei Radien zwischen 0.1 und 0.3  $\mu\text{m}$  liegen. In Abbildung 2.1 ist schematisch die vertikale Verteilung der Aerosolpartikel in den mittleren Breiten dargestellt (mittlerer Radius der Partikel 0.15  $\mu\text{m}$ ).

Die Bildung des Hintergrundaerosols erfolgt, wie in den vorherigen beiden Abschnitten beschrieben, über die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus diversen Vorläufergasen und die anschließende binäre, homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Da die binäre, homogene Nukleationsrate stark mit sinkender Temperatur zunimmt, werden die Partikel bevorzugt in den polaren Regionen während kalter Winter gebildet und von dort aus in niedere Breiten transportiert. Eine weitere Quelle ist die tropische Tropopausenregion, da auch dort sehr niedrige Temperaturen erreicht werden (BROCK ET AL. (1995)).

## 2.4 Vulkanisches Aerosol

Durch Vulkanausbrüche werden große Mengen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  freigesetzt, zum Teil direkt in die Stratosphäre (HAMILL ET AL. (1997)), wodurch der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gehalt in der Stratosphäre stark ansteigt und somit auch die binäre, homogene Nukleationsrate von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosolen. Durch die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Aschepartikeln, die bei Vulkanausbrüchen ebenfalls in großen Mengen freigesetzt werden (PÜSCHEL ET AL. (1994)), steigt auch die heterogen-heteromolekulare Nukleationsrate von Sulfatpartikeln an.

Vulkanausbrüche können, wie z. B. die Eruption des El Chichón (1982) oder des Mt. Pinatubo (1991), zu einer Erhöhung des stratosphärischen Hintergrundaerosols um einen Faktor 100 führen (HOFMANN UND ROSEN (1983), DESHLER ET AL. (1992), WILSON ET AL. (1983)). Durch die Erhöhung des Hintergrundaerosols kann es zu einem verstärkten Ozonabbau in den polaren Regionen kommen sowie aufgrund der Strahlungseigenschaften des Aerosols zu einer Erwärmung der Stratosphäre (LABITZKE UND MCCORMICK (1992)).

Der Abbau von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Gasphase durch neugebildete Partikel und durch die Kondensation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf vorhandenen Aerosolen wirkt der Nukleation entgegen. Die hohen Partikelzahlen werden schnell durch die Koagulation abgebaut, die unter vulkanischen Bedingungen einen dominanten mikrophysikalischen Prozeß darstellt. Unabhängig von der Stärke des Vulkanausbruchs werden nach vier bis fünf Jahren wieder Hintergrundbedingungen erreicht (TIMMRECK (1997), BORRMANN (2000)).

## 2.5 Polare Stratosphärische Wolken

Bei Temperaturen unter 195 K können die stratosphärischen Aerosolpartikel große Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  aufnehmen, wodurch sie anwachsen und polare stratosphärische Wolken bilden (PSC für 'Polar Stratospheric Clouds'). Diese treten in einer Höhe von 15 bis 25 km Höhe mit einer horizontalen Ausdehnung von 10 bis 1000 km auf.

Die PSCs lassen sich in verschiedene Typen unterteilen. Durch den Typ II werden Aerosolpartikel beschrieben, die sich unterhalb des Eis-Frostpunktes bilden ( $T \approx 189$  K) und zum größten Teil aus Eis bestehen. PSCs vom Typ I dagegen bilden sich bei Temperaturen von knapp oberhalb des Frostpunktes bis ca. 195 K.

Die PSCs des Typ I können noch weiter unterteilt werden in Typ Ia und Typ Ib. PSCs vom Typ Ia bestehen aus Salpetersäure Hydraten, insbesondere dem 'nitric acid trihydrate' (NAT), PSCs vom Typ Ib dagegen bestehen aus flüssigen  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Aerosolen (PETER (1997), STEELE ET AL. (1983)).

PSCs treten nur in polaren Regionen im Winter auf, da nur dort die für die Bildung benötigten Temperaturen erreicht werden. Die Lebensdauer dieser Wolken beträgt in der Antarktis einige Wochen bis Monate und in der Arktis einige Tage bis Wochen. Bei Leewellen induzierten PSCs beträgt die Lebensdauer jedoch nur einige Stunden.

An den Oberflächen der PSCs laufen heterogene Reaktionen ab, die zur Chloraktivierung und somit zum Abbau des stratosphärischen Ozons in den polaren Regionen führen.

## Kapitel 3

# Das mikrophysikalische Boxmodell

Um die Bildungs- und Wachstumsprozesse des flüssigen, stratosphärischen  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Aerosols unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen untersuchen zu können, wurde ein spektrales Boxmodell entwickelt. Das Modell und die in das Modell implementierten mikrophysikalischen Prozesse, wie die Diffusion von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem flüssigen Aerosol, die Brownsche Koagulation und die binäre, homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosolen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 3.1 Modellbeschreibung

Für die Berechnung der zeitlichen Änderung der Bildungs- und Wachstumsprozesse der Aerosolpartikel wird eine Anfangsverteilung vorgegeben. Dabei wird angenommen, daß es sich um reine  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosole handelt.

Die Anzahlgrößenverteilung der Aerosole wird mit Hilfe einer geometrischen Reihe in  $N$  Klassen unterteilt (KÄRCHER (1998), TOON ET AL. (1988)). Dies hat den Vorteil, daß der erforderliche Größenbereich in einer geeigneten Auflösung abgedeckt werden kann, ohne dabei die möglichen Rechenkapazitäten zu überschreiten.

Der Klassenabstand ergibt sich aus der geometrischen Reihe so, daß sich die Masse von Klasse zu Klasse um dem Faktor  $V_{rat}$  vergrößert,

$$m_i = V_{rat} m_{i-1} \quad (3.1)$$

mit  $i = 1, \dots, N$  und  $V_{rat} = 2$ . Für das Volumenverhältnis  $V_{rat}$  können auch Werte  $V_{rat} > 2$  bzw.  $V_{rat} < 2$  verwendet werden, jedoch wurden bisher mit einem Wert von  $V_{rat} = 2$  die besten Resultate erzielt (KÄRCHER (1998), KRITZ (1975), LARSEN (1991), TIMMRECK (1997), WALTER (1973)). Werte von  $V_{rat} > 2$  können zu numerischen Fehlern führen (KÄRCHER (1998), LARSEN (1991)).

Nach Vorgabe des minimalen Radius oder der minimalen Masse können die weiteren zu den Klassen gehörenden Radien bestimmt werden durch:

$$r_i = r_1 V_{rat}^{(i-1)/3} \quad (3.2)$$

Die Anzahldichte  $f$  des stratosphärischen Aerosols kann unter vulkanisch ungestörten Bedingungen durch eine Log-Normal Verteilung beschrieben werden (PINNICK ET AL. (1976))

$$\frac{df(r)}{dr} = \frac{n_{tot}}{\sqrt{2\pi r \ln \sigma_s}} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{r}{r_m}\right)^2}{2 \ln \sigma_s^2}\right), \quad (3.3)$$

wobei  $n_{tot}$  die Gesamtpartikelanzahl,  $r_m$  den mittleren Radius und  $\sigma_s$  die Breite der Verteilung beschreibt.

Als Anfangsbedingung wird angenommen, daß der Wasserdampfdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  über dem Aerosolpartikel sich im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet.

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{eq}(x, T) = p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.4)$$

Ausgehend von der Köhler Gleichung (Anhang B), mit der der Radius  $r$  eines Partikels in Abhängigkeit von der relativen Feuchte ( $S_w \cdot 100$ ) berechnet werden kann ( $a_w$ =Aktivität von Wasser,  $\sigma$ =Oberflächenspannung),

$$\ln S_w = \frac{2M_w \sigma}{r \rho R T} + \ln a_w \quad (3.5)$$

können die Massenanteile  $x_i$  ( $0=\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1=\text{H}_2\text{O}$ ,  $2=\text{HNO}_3$ )

$$x_i = \frac{M_i n_i}{\sum_{j=0}^2 M_j n_j} \quad i = 1, 2 \quad (3.6)$$

sowie die Anzahl der Moleküle  $n_i$  von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Partikel der Größe  $r$  berechnet werden (Anhang A).

Bei den Modellgleichungen für Koagulation/Nukleation, und binäre Diffusion (Abschnitt 3.2)

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{coag}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{nuc}} \quad (3.7)$$

und

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{\text{diff}} \quad (3.8)$$

handelt es sich um ein nichtlineares, gekoppeltes System von gewöhnlichen Differentialgleichungen. Diese werden mit einem am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik entwickelten Solver, mit einem semi-impliziten Euler Verfahren gelöst (DEUFLHARD (1985)).

## 3.2 Mikrophysikalische Prozesse

Zusätzlich zu den im Modell implementierten Bildungs- und Wachstumsprozessen (Nukleation, Koagulation und Diffusion) wird der Abbau von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  in der Gasphase durch Nukleations- und Diffusionsprozesse im Modell berücksichtigt.

### 3.2.1 Nukleation

Unter der binären, homogenen Nukleation wird die Entstehung von Aerosolpartikeln aus zwei Komponenten aus der Gasphase verstanden. Im Modell wird die binäre Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet. Die 'steady state' Nukleationsrate  $J$  wird bestimmt durch:

$$J = a \exp\left(-\frac{\Delta G_*}{k_b T}\right) \quad (3.9)$$

Der Exponentialterm beschreibt die Wahrscheinlichkeit einer Fluktuation ein Partikel zu bilden, wobei  $\Delta G_*$  das dazugehörige Minimum der durch die GPC verursachten Energieänderung beschreibt.

Bei dem Vorfaktor  $a$  handelt es sich um einen kinetischen, sich nur langsam verändernden Faktor. Für  $n_w \gg n_{sa}$  läßt sich dieser schreiben als ( $n_w$ =Anzahldichte der  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle,  $n_{sa}$ =Anzahldichte der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle):

$$a = 4\pi r^2 \beta_{sa} n_{sa} Z / \sin^2(\phi), \quad (3.10)$$

wobei  $4\pi r^2 \beta_{sa}$  die kinetische Stoßrate von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen,  $Z = 0.085$  den Zeldovich Faktor und  $\phi \simeq \arctan(X_*)$  eine Funktion des kritischen Massenanteils von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Kern bezeichnet (KÄRCHER (1998)).

Die kinetische Stoßrate  $\beta_{sa}$  ist definiert durch

$$\beta_{sa} = n_{sa} \left( \frac{k_b T}{2\pi m_{sa}} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

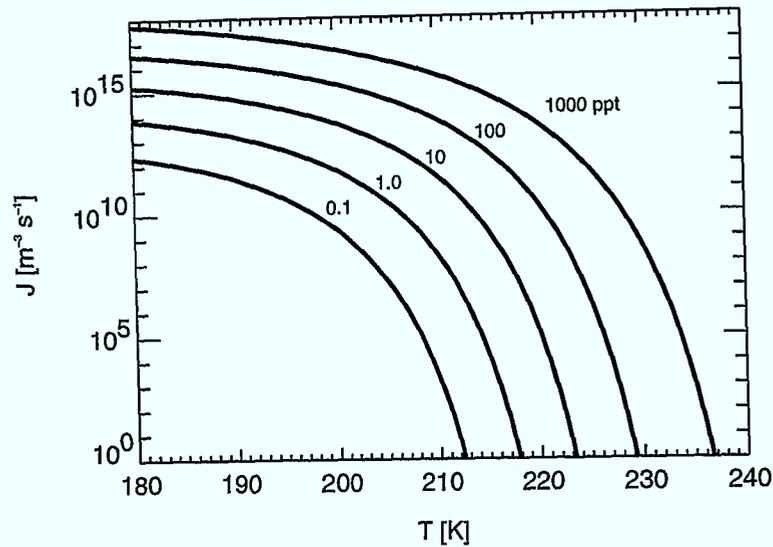


Abbildung 3.1: Binäre Nukleationsraten für verschiedene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur (Gleichung 3.9,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=5$  ppmv,  $p_{\text{air}}=50$  hPa).

mit der Masse  $m_{sa}$  eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküls.

Der Sattelpunkt in der freien Energie  $\Delta G_*$  kann nach YUE UND HAMILL (1979) über den kritischen Radius  $r_*$  bestimmt werden

$$\Delta G_* = \frac{4}{3}\pi\sigma r_*^2, \quad (3.12)$$

wobei  $\sigma$  die Oberflächenspannung bezeichnet. Bei höheren Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist  $\Delta G_*$  niedriger, wodurch die Wahrscheinlichkeit für die Partikelbildung steigt.

In Abbildung 3.1 ist die Nukleationsrate  $J$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für verschiedene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentrationen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, daß die Nukleationsrate zu niedrigeren Temperaturen hin zunimmt. Je niedriger die Temperatur, desto geringere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentrationen werden für die Nukleation benötigt.

Zusätzlich zur klassischen binären Theorie wird die Bildung von Hydraten im Modell berücksichtigt (LAAKSONEN UND KULMALA (1991)). Da in der Atmosphäre  $\text{H}_2\text{O}$  in größeren Mengen als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhanden ist, kann angenommen werden, daß sich nur Hydrate vom Typ  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_1 (\text{H}_2\text{O})_h$  mit  $h \geq 1$  Wassermolekülen bilden (KÄRCHER (1998)).

Die Stoßrate  $\beta_{sa}$  (3.10) ist unter Berücksichtigung von (1,h)-Hydraten ge-

geben durch:

$$4\pi r^2 \beta_{sa} \rightarrow \sqrt{8\pi k_b T} \sum_{h=0}^{h_{max}} (r_* + r_h)^2 n_h / \sqrt{\mu_h}, \quad (3.13)$$

mit dem Radius  $r_h$  und der Anzahldichte  $n_h$  der Hydrate und der reduzierten Masse  $\mu_h$ . Die totale Änderung der freien Energie des binären Systems kann geschrieben werden als:

$$\Delta G = -k_b T [N_{sa} \ln(S_{sa} H) + N_w \ln(S_w)] + 4\pi \sigma r^2, \quad (3.14)$$

mit der Oberflächenspannung  $\sigma$  und den Sättigungsverhältnissen  $S_{sa}$  bzw.  $S_w$  von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite der Gleichung (3.14) beschreiben die Energie die bei der Bildung der flüssigen Phase freigesetzt wird. Der dritte Term dagegen beschreibt die Energie die benötigt wird, um die Oberfläche des flüssigen Partikels zu erzeugen.

Die Hydratkorrektur  $H$  und die Hydratverteilung  $n_h$  können aus den Gleichgewichtskonstanten und dem  $\text{H}_2\text{O}$  Sättigungsdampfdruck über dem Hydrat berechnet werden (JAECKER-VOIROL ET AL. (1987)). Der Radius und die Zusammensetzung des kritischen Kerns folgen aus der Sattelpunktbedingung:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{x_{sa}} = 0, \quad \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial x_{sa}} \right)_r = 0. \quad (3.15)$$

Die Ableitung von  $\Delta G$  nach  $r$  liefert die folgende Beziehung:

$$r(x_{sa}) = \frac{2\sigma}{\rho k_b T} \left[ \frac{x_{sa}}{M_{sa}} \ln(S_{sa} H) + \frac{1-x_{sa}}{M_w} \ln(S_w) \right]^{-1} \quad (3.16)$$

Aus der Berechnung von  $\Delta G$  (3.14) am kritischen Punkt ( $r_*$ ,  $x_{sa}$ ) zusammen mit (3.10) und (3.13) resultiert die Nukleationsrate  $J$  (3.9).

Jedoch können sich zu einer bestimmten Zeit  $n_{sa}$ ,  $n_w$  und/oder  $T$  ändern, bevor der 'steady state' Wert von  $J$  erreicht ist. Diese Verzögerung bei der binären Nukleation, der sogenannte 'time lag' wird nach WYSLOUZIL UND WILEMSKI (1996) berechnet.

$$J(t) = J \exp(-\exp[2(\lambda_t - t/\tau)]), \quad (3.17)$$

wobei  $2\lambda_t = \ln[\Delta G_*/(3k_b T)]$  und  $\tau = 1/(4\pi r_*^2 \beta_{sa})$  die Inverse der Kollisionsrate zwischen Hydraten und dem kritischen Radius ist. Für Kerne mit einem Radius von 4 Å ist  $\tau_s \simeq 10^{10}/N_{sa} [\text{cm}^{-3}]$ . Mit

$$t_{lag} = \int_0^\infty |1 - J(t)/J| dt \quad (3.18)$$

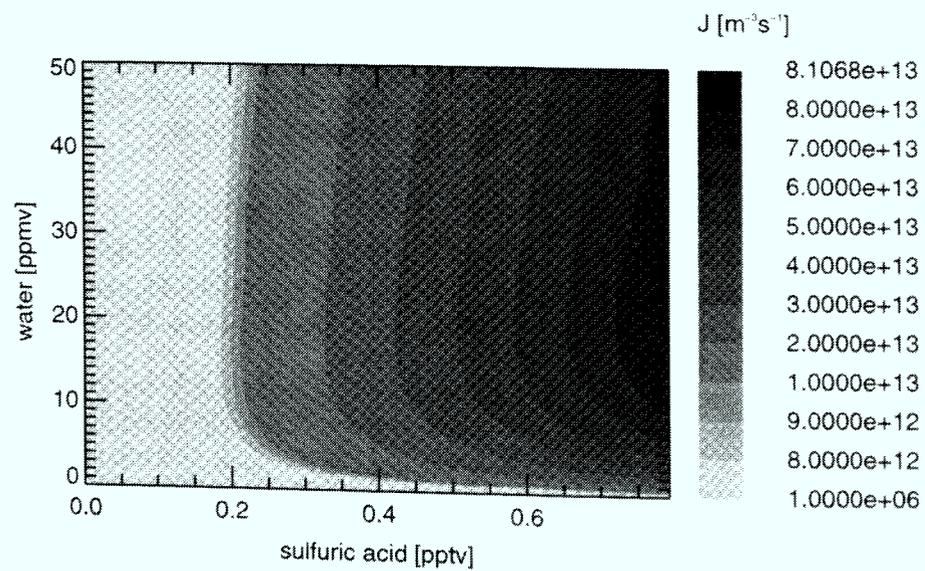
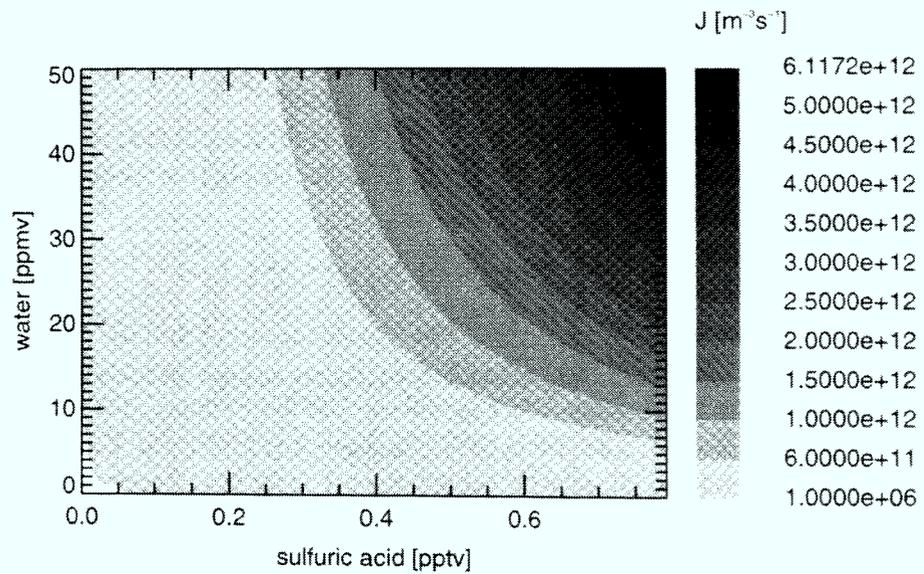


Abbildung 3.2: Binäre, homogene Nukleationsraten in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnis ( $T=200\text{ K}$  (oben) und  $T=180\text{ K}$  (unten)),  $p=50\text{ hPa}$ ).

und dem exponentiellen Integral  $E_1$  und der Euler Konstante  $\gamma_E = 0.5772\dots$  folgt:

$$t_{lag} = \tau[E_1(2\lambda_t) + \ln(2\lambda_t) + \gamma_E]/2 \quad (3.19)$$

Mit einem typischen Wert von  $\Delta G_* \simeq 12k_bT$  ist  $t_{lag} \simeq \tau$  (KÄRCHER (1998)).

Die Nukleationsrate  $J$  ist eine extrem sensitive Funktion der Temperatur und der Partialdrücke  $p_w$  und  $p_{sa}$ . Je niedriger die Temperatur ist, desto geringere  $H_2O$  und  $H_2SO_4$  Konzentrationen werden benötigt um signifikante Nukleationsraten zu erreichen.

In Abbildung 3.2 sind die Nukleationsraten in Abhängigkeit vom  $H_2SO_4$  und  $H_2O$  Mischungsverhältnis für typische stratosphärische Temperaturen von 180 K und 200 K dargestellt. Bei 200 K treten Nukleationsraten bis zu  $10^{12}$  Partikel/( $m^3s$ ) auf. Bei 180 K liegt diese eine Zehnerpotenz höher ( $10^{13}$  Partikel/( $m^3s$ )).

Um eine Nukleationsrate von ca.  $8 \cdot 10^{12}$  Partikeln/( $cm^3s$ ) zu erreichen werden bei 180 K nur noch Konzentrationen von 2 ppmv  $H_2O$  und 0.2 pptv  $H_2SO_4$  benötigt, während bei 200 K Konzentrationen von 50 ppmv  $H_2O$  und 0.8 pptv  $H_2SO_4$  benötigt werden.

### 3.2.2 Koagulation

Die Koagulation beschreibt die Kollision und Koaleszenz von zwei Partikeln, wodurch ein neues, größeres Partikel entsteht. Unter der Voraussetzung, daß alle Partikel kugelförmig und ungeladen sind, und die Masse der Aerosolpartikel erhalten bleibt, läßt sich die Koagulationsgleichung in der diskretisierten Form schreiben als (SEINFELD UND PANDIS (1998)):

$$\frac{df_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} f_j f_{i-j} K_{ji-j} + f_i \sum_{j=1}^{\infty} f_j K_{ij} \quad (i \geq 2) \quad (3.20)$$

Der erste Term beschreibt den Verlust von Partikeln in der Klasse  $i$  und der zweite Term den Anstieg der Partikelanzahldichte  $f_i$ . Der Faktor  $1/2$  verhindert, daß die Kollisionen doppelt gezählt werden. Dabei beschreibt  $K_{ij}$  den Brownschen Koagulationskoeffizient für Partikel der Größe  $i$  und  $j$ , welcher die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß zwischen beiden angibt.

Wird der Größenbereich in  $N$  Klassen mit geometrisch wachsender Masse unterteilt ((3.1), (3.2)), so ist die zeitliche Änderung der Partikelanzahldichte

$f_i$  in der Klasse  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ) gegeben durch (KÄRCHER (1998), LARSEN (1991)):

$$\frac{df_i}{dt} = f_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} A_{ji-1} f_j + \frac{1}{2} A_{i-1j} f_{i-1}^2 - f_i \sum_{j=1}^N A_{ji} f_j \quad (3.21)$$

mit den Masse korrigierten Koagulationskernen (TOON ET AL. (1988))

$$A_{ji} = \frac{m_j}{m_i(V_{rat} - 1)} K_{ji} \quad j < i \quad (3.22)$$

$$A_{ji} = \frac{1}{2} \frac{V_{rat}}{V_{rat} - 1} K_{ji} \quad j = i \quad (3.23)$$

$$A_{ji} = K_{ji} \quad j > i \quad (3.24)$$

Der erste Term in Gleichung (3.21) beschreibt die Bildung von Partikeln in der Klasse  $i$  durch Kollision von Partikeln in der Klasse  $i - 1$  mit kleineren Partikeln. Der zweite Term beschreibt die Koagulation von Partikeln innerhalb der Klasse  $i - 1$  und der dritte Term gibt den Verlust von Partikeln in der Klasse  $i$  aufgrund der Kollision mit anderen Partikeln wieder.

Dabei beschreibt  $m_i$  die Masse des Partikels in der Klasse  $i$ ,  $V_{rat} = m_{i+1}/m_i$  das Volumenverhältnis und  $K_{ij}$  den Koagulationskern (FUCHS (1964)):

$$K_{ij} = 2\pi(D_i^c + D_j^c)2(r_i + r_j) \left[ \frac{2(r_i + r_j)}{2(r_i + r_j + g_{ij})} + \frac{8(D_i^c + D_j^c)}{2c_{ij}(r_i + r_j)} \right]^{-1} \quad (3.25)$$

Für jedes Partikel mit dem Radius  $i$  wird der Diffusionskoeffizient  $D_i^c$  nach PHILLIPS (1975) unter Berücksichtigung der 'Cunningham-slip correction' berechnet ( $Kn_i$ =Knudsenzahl,  $\eta$ =dynamische Viskosität der Luft):

$$D_i^c = \frac{k_i T}{6\pi\eta r_i} \left[ \frac{5 + 4 Kn_i + 6 Kn_i^2 + 18 Kn_i^3}{5 - Kn_i + (8 + \pi) Kn_i^2} \right] \quad (3.26)$$

Ferner gilt:

$$g_{ij} = \sqrt{g_i^2 + g_j^2} \quad (3.27)$$

$$c_{ij} = \sqrt{c_i^2 + c_j^2}, \quad (3.28)$$

wobei  $c_i = \sqrt{8kT/\pi m_i}$  die thermische Geschwindigkeit der Partikel beschreibt und  $l_i$  die mittlere freie Weglänge der Partikel ( $l_i = 8D_i/\pi c_i$ ).

$$g_i = \frac{1}{6r_i l_i} \left[ (2r_i + l_i)^3 - (4r_i^2 + l_i^2)^{3/2} \right] - 2r_i \quad (3.29)$$

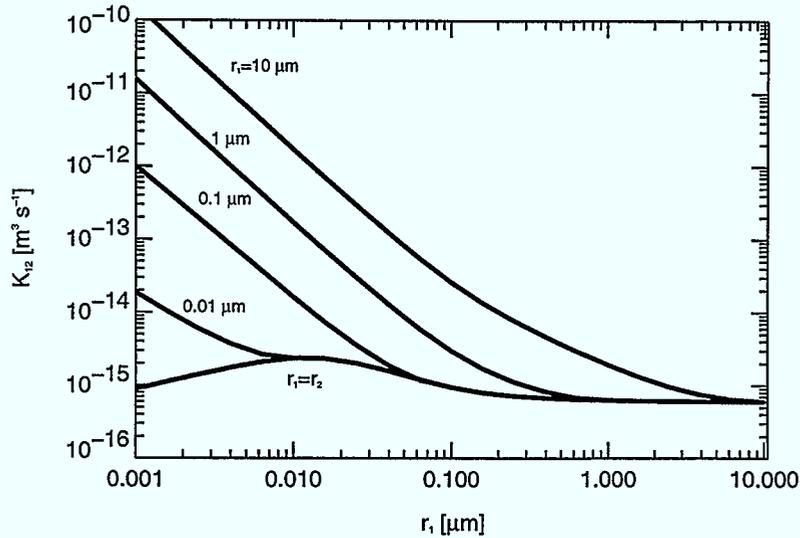


Abbildung 3.3: Brownsche Koagulationskoeffizienten  $K_{12}$  für Partikel mit Radien  $r_1$  und  $r_2$ .

Einsetzen von (3.22) in (3.21) liefert:

$$\begin{aligned} \frac{df_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-1} K_{ji-1} \delta_{i-2,j} f_{i-1} f_j \frac{m_j}{m_{i-1}(V_{rat} - 1)} \\ & - \sum_{j=1}^i K_{ji} f_i f_j \frac{m_j}{m_i(V_{rat} - 1)} - \sum_{j=i+1}^N K_{ji} f_i f_j, \end{aligned} \quad (3.30)$$

wobei  $\delta_{ij} = 1$  für  $i \neq j$  und  $\delta_{ij} = \frac{1}{2}$  für  $i = j$ .

In Abbildung 3.3 sind die Koagulationskoeffizienten für vier verschieden große Aerosolpartikel aufgetragen. Die Wahrscheinlichkeit für die Koagulation zweier gleich großer Partikel ist am geringsten. Partikel mit unterschiedlicher Größe dagegen haben eine höhere Wahrscheinlichkeit zu koagulieren.

Der Grund dafür ist, daß große Partikel aufgrund ihres größeren Wirkungsquerschnitts besser mit den schnellen, kleinen Partikeln kollidieren. Kleine Partikel dagegen haben einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt, was dazu führt, daß sich diese gegenseitig verfehlen.

Durch das Maximum der Koagulationskoeffizienten bei gleich großen Partikeln wird das Gleichgewicht zwischen Partikelbeweglichkeit und Wirkungsquerschnitt wiedergegeben (SEINFELD UND PANDIS (1998)).

### 3.2.3 Diffusion

Die stratosphärischen Aerosolpartikel werden kurzfristigen Änderungen von Temperatur und Partialdrücken ausgesetzt, wenn die Luft erwärmt oder abgekühlt wird. Jede dieser Änderungen führt zu einer Störung des Gleichgewichts. Um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, müssen Moleküle von der Gas- in die Flüssigphase transportiert werden und umgekehrt. Dies führt dazu, daß die Aerosolpartikel durch die Aufnahme bzw. Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  wachsen bzw. schrumpfen.

Unterschieden werden drei Transportprozesse: Die Diffusion innerhalb des Partikels, der kinetische Transport durch die Gas-Flüssigkeits-Grenze und der diffusive Transport in der Gasphase.

Moleküle werden von Regionen mit hohen Moleküldichten zu Regionen mit geringen Moleküldichten transportiert. Die Flußdichte (Fick's erstes Gesetz) ergibt sich zu:

$$\vec{j}_i = -D_i \nabla n_i(r_d) \quad (3.31)$$

Dabei beschreibt  $n_i(r_d)$  die Anzahldichte und  $D_i$  den Diffusionskoeffizienten der Spezies  $i$ .

Da die Diffusionskoeffizienten  $D_i$  sehr groß sind und somit der Prozeß der Mischung innerhalb des Partikels sehr schnell abläuft, kann dieser gegenüber den Transportprozessen in der Gasphase vernachlässigt werden. Somit kann instantane Mischung innerhalb des Partikels angenommen werden (MEILINGER (1995)).

Die Netto Flußdichte durch die Gas-Flüssigkeits-Grenze ist nach PRUPPACHER UND KLETT (1978) durch die Summe der Flußdichten von Kondensation und Verdunstung gegeben:

$$\vec{j}_i^{surf} = \vec{j}_i^{cond} + \vec{j}_i^{evap} \quad (3.32)$$

Mit der Maxwell Geschwindigkeitsverteilung erhält man für  $j_i^{cond}$ :

$$\vec{j}_i^{cond} = -\frac{\alpha_i^{cond} c_i}{4kT} p_i^{surf} \vec{e}_r, \quad (3.33)$$

wobei  $\alpha_i^{cond}$  der Aufnahmekoeffizient und  $\vec{e}_r$  ein Einheitsvektor ist, der vom Partikelzentrum weg zeigt. Mit  $c_i = \sqrt{8RT/\pi M_i}$  wird die mittlere thermische Geschwindigkeit bezeichnet ( $M_i$ =Molare Masse der Spezies  $i$ ).

Das Minuszeichen in Gleichung (3.33) deutet darauf hin, daß der Kondensationsfluß zum Partikelzentrum gerichtet ist. Der zum Kondensationsfluß

entgegengesetzte Verdunstungsfluß wird durch den Partialdruck der Flüssigkeit erzeugt und kann geschrieben werden als:

$$\vec{j}_i^{evap} = \frac{\alpha_i^{evap} c_i}{4kT} p_i^{vap} \vec{e}_r, \quad (3.34)$$

wobei  $\alpha_i^{evap}$  der Abgabekoeffizient ist. Unter Gleichgewichtsbedingungen ist  $p_i^{surf} = p_i^{vap}$  und  $\vec{j}_i^{evap} = -\vec{j}_i^{cond}$  und  $\alpha_i^{evap} = \alpha_i^{cond}$ . Mit  $\alpha_i^{evap} = \alpha_i^{cond} = \alpha_i$  geht Gleichung (3.33) über in:

$$\vec{j}_i^{surf} = \frac{\alpha_i c_i}{4kT} (p_i^{vap} - p_i^{surf}) \vec{e}_r \quad (3.35)$$

Die obige Gleichung, die sogenannte Hertz-Knudsen Gleichung, beschreibt den Transport durch die Gas-Flüssigkeits Grenzfläche solange gut, wie die Maxwell Geschwindigkeitsverteilung in der Gasphase ihre Gültigkeit behält.

Die Gasphasendiffusion wird durch Dichtegradienten erzeugt. Die diffusive Gasflußdichte ergibt sich nach dem 1. Fick'schen Gesetz zu (PRUPPACHER UND KLETT (1978)):

$$\vec{j}_i^{diff} = -D_i \nabla n_i(r_d) \quad (3.36)$$

Dabei ist  $n_i = p_i/kT$  die Molekülanzahldichte der Spezies  $i$  und  $D_i$  der zu der Spezies  $i$  gehörende Gasphasen-Diffusionskoeffizient, welcher auf einer mikroskopischen Skala die thermische Bewegung der Gasmoleküle beschreibt. Mit der Kontinuitätsgleichung und der Annahme des 'steady state' sowie Radialsymmetrie folgt (MEILINGER (1995)):

$$\vec{j}_i^{diff}(r_d) = \frac{D_i}{kT} (p_i^{surf} - p_i^\infty) \frac{r_0}{r_d^2} \vec{e}_r \quad (3.37)$$

Der Partialdruck an der Oberfläche wird aus der Flußdichte des diffusiven Transports zu oder weg vom Partikel und der Nettoflußdichte des Kondensations-Verdunstungsprozesses bestimmt. Mit Gleichung (3.32) und (3.36) läßt sich die Molekülflußdichte schreiben als:

$$\vec{j}_i^{surf}(r_0) = \vec{j}_i^{diff}(r_0) \quad (3.38)$$

$$\frac{\alpha_i c_i}{4kT} (p_i^{vap}(r_0) - p_i^{surf}) \vec{e}_r = \frac{D_i}{kT} (p_i^{surf} - p_i^\infty) \frac{\vec{e}_r}{r_0} \quad (3.39)$$

Der Partialdruck über dem Tropfen kann durch auflösen der obigen Gleichung nach  $p_i^{surf}$  berechnet werden aus:

$$p_i^{surf} = \frac{p_i^\infty + \frac{\alpha_i c_i r_0}{4D_i} p_i^{vap}(r_0)}{1 + \frac{\alpha_i c_i r_0}{4D_i}} \quad (3.40)$$

Einsetzen von  $p_i^{surf}$  in Gleichung (3.36) liefert:

$$\vec{j}_i(r_0) = \frac{D_i}{1 + \frac{4D_i}{\alpha_i c_i r_0}} \left( \frac{p_i^{vap}(r_0) - p_i^\infty}{kT} \right) \vec{e}_r \quad (3.41)$$

In den Grenzfällen  $r_0 \gg 4D_i/\alpha_i c_i$  bzw.  $r_0 \ll 4D_i/\alpha_i c_i$  (diffusiver und kinetischer Grenzfall) reduziert sich Gleichung (3.41) zu:

$$\vec{j}_i(r_0) = \begin{cases} \frac{D_i}{kTr_0} (p_i^{vap}(r_0) - p_i^\infty) & \text{für } r_0 \gg \frac{4D_i}{\alpha_i c_i} \\ \frac{\alpha_i c_i}{4kT} (p_i^{vap}(r_0) - p_i^\infty) & \text{für } r_0 \ll \frac{4D_i}{\alpha_i c_i} \end{cases} \quad (3.42)$$

Die Anzahl der Moleküle die auf dem Partikel kondensieren oder verdunsten resultiert aus der Integration von Gleichung (3.41) über die Oberfläche des Partikels (MEILINGER (1995)).

$$\frac{dN_i}{dt} = -4\pi r_0 \frac{D_i^*}{kT} (p_i^{vap}(r_0) - p_i^\infty), \quad (3.43)$$

wobei  $D_i^*$  die effektive Diffusionskonstante ist.

$$D_i^* = \frac{D_i}{1 + \frac{4D_i}{\alpha_i c_i r_0}} \quad (3.44)$$

Mit der Annahme, daß die Moleküle sich über eine Entfernung  $\lambda$  bewegen, bevor sie mit anderen Molekülen kollidieren, folgt (Anhang C):

$$D_i^* = \frac{D_i}{\frac{r_0}{r_0 + \lambda} + \frac{4D_i}{\alpha_i c_i r_0}}, \quad (3.45)$$

mit  $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$  unter stratosphärischen Bedingungen ( $p_{air} = 55 \text{ hPa}$ ,  $T = 190 \text{ K}$ ). Dieser Wert entspricht dem Wert für die mittlere freie Weglänge in der Gasphase.

Mit  $p_i^{vap}(r_0) = p_{i,flat}^{vap}(x_{sol}, T) K_i(r_0)$  geht Gleichung (3.43) über in:

$$\frac{dN_i}{dt} = 4\pi r_0 \frac{D_i^*}{kT} (p_i^\infty - p_{i,flat}^{vap}(x_{sol}, T) K_i(r_0)) \quad (3.46)$$

Dabei ist  $p_{i,flat}^{vap}(x_{sol}, T)$  der Dampfdruck über einer ebenen Lösung (Anhang D) und  $K_i(r_0)$  der Kelvin Term, welcher die Änderung des Dampfdrucks aufgrund der Oberflächenkrümmung beschreibt ( $\sigma$ =Oberflächenspannung,  $v_i$ =Molares Volumen).

$$K_i(r_0) = \exp\left(\frac{2\sigma v_i}{RT r_0}\right) \quad (3.47)$$

Im Modell wird jedoch nicht die Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Molekülanzahl gelöst, sondern die Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Massenanteile. Mit der Definitionsgleichung (3.6) für die Massenanteile  $x_i$  folgt ( $i=1,2$  und  $0=\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1=\text{HNO}_3$ ,  $2=\text{H}_2\text{O}$ ):

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\frac{dN_i}{dt} M_i A - N_i M_i B}{A^2} \quad (3.48)$$

wobei

$$A = \sum_{j=0}^2 N_j M_j \quad (3.49)$$

und

$$B = \frac{dN_1}{dt} M_1 + \frac{dN_2}{dt} M_2 \quad (3.50)$$

### 3.2.4 Gasphasenabbau

Zusätzlich zu den mikrophysikalischen Wachstums- und Bildungsprozessen von Aerosolpartikeln wird der Abbau von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase durch Diffusions- und Nukleationsprozesse berücksichtigt. Dies ist einerseits nötig um die Prozesse realistisch wiederzugeben und andererseits dafür zu sorgen, daß die Gesamtmasse erhalten bleibt.

#### Gasphasenabbau bei Diffusion

Das diffusive Wachstum der Aerosolpartikel führt zu einem Abbau von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase. Für jeden Zeitschritt  $t$  wird die durch die Gasaufnahme verursachte Druckänderung berechnet und damit der aktuelle Partialdruck  $p_i^\infty$  von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  korrigiert ( $i=1,2$ ).

$$p_i^{depl}(t) = \left( \sum_{i=0}^N f_i(t) N_i(t) - \sum_{i=0}^N f_i(t-1) N_i(t-1) \right) k_b T \quad (3.51)$$

und

$$p_i^\infty(t) = p_i^\infty(t-1) - p_i^{depl}(t) \quad (3.52)$$

### Gasphasenabbau bei Nukleation

Die binäre Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  führt zu einem Abbau dieser Stoffe in der Gasphase. Bei einer gegebenen binären, homogenen Nukleationsrate  $J$  pro Einheitsvolumen Luft und pro Zeit der binären, homogenen Nukleation werden die Anzahldichten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nach KÄRCHER (1998) entsprechend

$$\frac{dn_m}{dt} = -N_*^m J \quad (3.53)$$

reduziert, wobei  $N_*^m$  die Anzahl der Moleküle beschreibt, die von der Gasphase in den kritischen Kern übergehen. Integration der Gleichung (3.53) liefert unter der Annahme, daß die Nukleationsrate über einen Zeitschritt  $\Delta t$  konstant ist

$$n_m = -N_*^m J \Delta t . \quad (3.54)$$

Die Korrektur des Partialdrucks erfolgt entsprechend ( $i = 0, 2$ ):

$$p_i^\infty(t) = p_i^\infty(t-1) - (N_*^m(t) J(t) \Delta t k_b T) \quad (3.55)$$

Es muß jedoch beachtet werden, daß durch die Annahme das die Nukleationsrate über einen Zeitschritt  $\Delta t$  konstant ist, nur qualitative Aussagen über den Abbau gemacht werden können, da dies in der Atmosphäre nicht immer gegeben ist. Die Nukleationsrate ist eine sehr sensitive Funktion von Partialdruck und Temperatur, wodurch starke Variationen auftreten können.

## Kapitel 4

# Sensitivitätsstudien

Im folgenden soll gezeigt werden, daß das mikrophysikalische Boxmodell in der Lage ist Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratophärischen Aerosols zu beschreiben. Hierzu wurden verschiedene Studien durchgeführt, wie z. B. die Untersuchung der Kondensation von  $\text{HNO}_3$  auf dem flüssigen Sulfataerosol unter stratosphärischen Bedingungen.

Zur Verifikation des Modells hinsichtlich der Koagulation wurden die Ergebnisse des Boxmodells mit einer analytischen Lösung verglichen und anschließend Modellrechnungen für stratosphärisches Hintergrundaerosol und vulkanisches Aerosol durchgeführt. Zusätzlich wurde das Modell auf ein Laborexperiment angewandt.

Um den Nukleationsprozeß zu testen, wurde die Bildung von Aerosolen für eine erhöhte Aerosolkonzentration in der Atmosphäre, z. B. nach einem Vulkanausbruch betrachtet. Zusätzlich wurde hier der Einfluß der Koagulation berücksichtigt.

Da bei Nukleations- und Diffusionsprozessen die an diesen Prozessen beteiligten Gase abgebaut werden, wurden auch Modellrechnungen zur Nukleation und Diffusion mit und ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus durchgeführt, um auch deren Einfluß zu untersuchen.

### 4.1 Vorgabe des Anfangszustandes

Zu Beginn der Modellrechnung müssen die atmosphärischen Bedingungen wie Druck, Partialdruck und Temperatur vorgegeben werden. Hieraus läßt sich die anfängliche Partikelverteilung und deren chemische Zusammensetzung

zung berechnen, die dem Modell als Anfangsbedingung vorgegeben wird, um anschließend die zeitliche Entwicklung aufgrund von Bildungs- und Wachstumsprozessen zu berechnen (Kapitel 3).

## 4.2 Binäre homogene Nukleation

In mittleren Breiten findet unter stratosphärischen Hintergrundbedingungen keine signifikante Nukleation statt, jedoch ist die Nukleationsrate in den polaren Breiten und in den Tropen hoch genug um zur Erhaltung der Aerosolschicht beizutragen (HAMILL ET AL. (1982), LAAKSONEN UND KULMALA (1991), BROCK ET AL. (1995)).

Vulkaneruptionen führen zu erhöhten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Konzentrationen in der Atmosphäre. Dadurch wird die homogene Nukleation auch in den mittleren Breiten zu einem wichtigen Prozeß für die Aerosolbildung und führt somit zu einer Störung des stratosphärischen Hintergrundaerosols. Im folgenden soll die Entwicklung der Aersolverteilung nach einem Vulkanausbruch mit dem Boxmodell untersucht werden.

Atmosphärenparameter	
$T$	216 K
$p_{air}$	50 hPa
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	2 ppmv
$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	1 ppbv
$r_{min}$	0.0003 $\mu\text{m}$
$r_m$	0.075 $\mu\text{m}$
$\sigma_s$	1.8
$n_{tot}$	$5 \cdot 10^6 \text{m}^{-3}$
$N$	46

Tabelle 4.1: Parameter für die Nukleationsberechnung unter gestörten Bedingungen in der Stratosphäre (z. B. nach einem Vulkanausbruch).

Der Anfangsradius  $r_{min}$  kann aus der Nukleationsberechnung abgeschätzt werden und ergibt sich zu  $r_{min} = 0.0003 \mu\text{m}$  (TIMMRECK (1997)). Mit diesem kann wie in Kapitel 3 beschrieben die anfängliche Aerosolverteilung berechnet werden.

Die für die Modellrechnung angenommenen Bedingungen in der Stratosphäre sind in Tabelle 4.1 aufgeführt (nach TIMMRECK(1997), außer  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ). Jedoch wurde bei der folgenden Modellrechnung keine Hinter-

grundverteilung berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Zusätzlich zur Nukleation wurde die Koagulation berücksichtigt (Abschnitt 3.2.2).

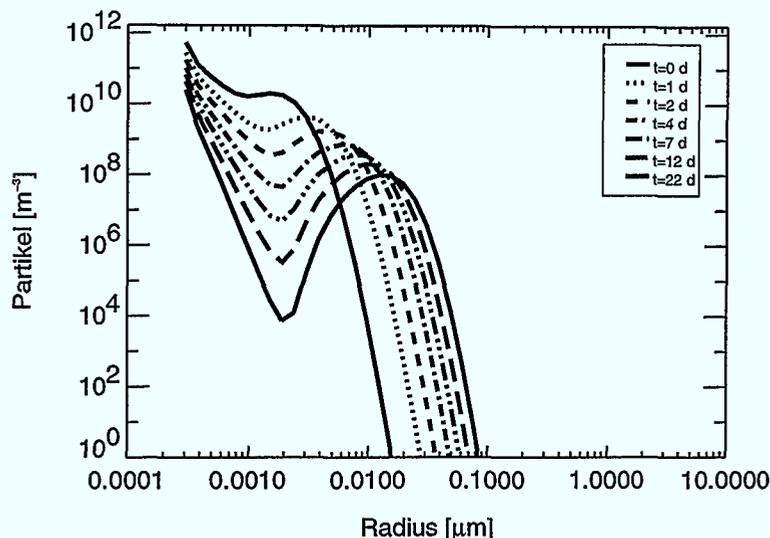


Abbildung 4.1: Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Nukleation und Koagulation über einen Zeitraum von 22 Tagen (Nukleationsrate  $J = 1.8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ , ohne Hintergrundverteilung).

Unter den gegebenen atmosphärischen Bedingungen ergibt sich eine Nukleationsrate von  $J = 1.8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Die hohen Partikelanzahlen werden rasch durch die Koagulation abgebaut und es entsteht eine bimodale Verteilung, die mit zunehmender Zeit  $t$  zu größeren Radien hin verschoben wird.

Die Partikel erreichen nach 22 Tagen Radien im Bereich von  $0.1 \mu\text{m}$ . Das erste Maximum der Verteilung befindet sich bei  $r = r_{min}$ . Das zweite befindet sich im Bereich von  $0.002 \mu\text{m}$  und wird bis zum Ende der Modellrechnung auf  $0.013 \mu\text{m}$  verschoben.

Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen von DESHLER ET AL. (1993), DESHLER ET AL. (1992) und HOFMANN UND ROSEN (1983) überein, die das Auftreten bimodaler Verteilungen nach Vulkanausbrüchen gemessen haben.

### 4.3 Brownsche Koagulation

Die Koagulation ist ein Prozeß durch den sich die Größenverteilung der Partikel ändern kann, wozu jedoch genügend Partikel in der Atmosphäre vorhanden sein müssen. Unter stratosphärischen Hintergrundbedingungen spielt die Koagulation keine Rolle. Falls es jedoch z.B. aufgrund von Vulkanausbrüchen zu einer Erhöhung der Partikelanzahl kommt, ist die Koagulation ein dominanter mikrophysikalischer Prozeß.

#### 4.3.1 Vergleich mit analytischer Lösung

Um den Koagulationsprozeß zu testen wurde die numerische Lösung des Modells mit der analytischen Lösung von TURCO UND YU (1998) für einen größen- und zeitinvarianten Koagulationskern verglichen. Die Kontinuitätsgleichung, die die Größenverteilung eines koagulierenden Aerosols beschreibt, kann in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\frac{dn(\nu)}{dt} = -K_c n_p n(\nu) + \frac{1}{2} K_c \int_0^\nu n(\nu - u) n(u) du \quad (4.1)$$

Dabei ist  $K_c$  der Koagulationskern,  $n(\nu)$  ist die zur Zeit  $t$  vorhandene Partikelanzahl vom Volumen  $\nu$  im Bereich  $\nu \rightarrow \nu + d\nu$  pro Einheitsvolumen von Luft, und  $n_p$  die totale Partikelanzahl.

Für einen größen- und zeitinvarianten Koagulationskern erhält man für die Anzahl der Partikel in einem festen Luftvolumen die folgende Lösung der Gleichung (4.1) :

$$n_p(t) = \frac{n_{po}}{1 + 1/2 K_c n_{po} t} \quad (4.2)$$

wobei  $n_{po}$  die anfängliche Konzentration der Partikel darstellt. Die Verteilung der Partikel erfolgt in diesem Fall nicht über eine Log-Normal Verteilung, sondern über eine Exponentialverteilung, die aus der Lösung der Gleichung (4.1) resultiert (TURCO UND YU (1998)).

$$N(\nu, N_T) = \frac{N_{po}^2 N_T^2}{V_{po} (N_{po} + N_T)^2} \exp \left[ -\frac{\nu N_{po} N_T}{V_{po} (N_{po} + N_T)} \right] \quad (4.3)$$

Für  $t = 0$  vereinfacht sich die obige Gleichung zu:

$$N(\nu) = \frac{N_{po}^2}{V_{po}} \exp \left( -\nu \frac{N_{po}}{V_{po}} \right) \quad (4.4)$$

Mit  $N_{po} = n_{po} V_{po}$ ,  $N_T^{-1} = K_c t / 2V$  und  $n_{po} = 1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Der Koagulationskern hat einen festen, mittleren Wert von  $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ .

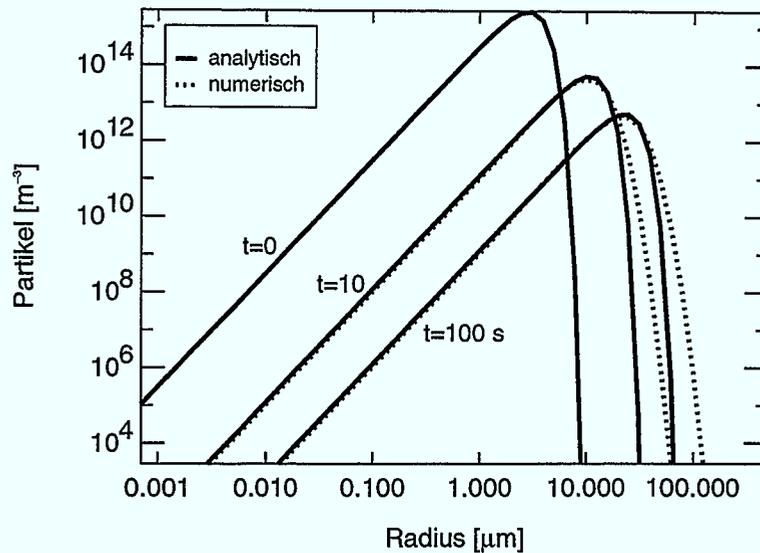


Abbildung 4.2: Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Koagulation. Vergleich zwischen analytischer Lösung (gestrichelt) und Modell (durchgezogen) für exponential verteilte Partikel.

Die Ergebnisse des Modells stimmen gut mit der analytischen Lösung von TURCO UND YU (1998) überein (Abbildung 4.2). Differenzen treten nur bei großen Radien auf, da sich dort die numerische Diffusion bemerkbar macht.

Das Auftreten der numerischen Diffusion läßt sich nicht verhindern, jedoch kann diese durch die Wahl des Volumenverhältnisses  $V_{rat}$  der Partikel zwischen zwei angrenzenden Größenklassen beeinflusst werden. Verstärkt wird dieser Effekt, wenn für das Volumenverhältnis größere Werte als  $V_{rat} = 2$  angenommen werden.

Mit einem Volumenverhältnis von  $V_{rat} = 2$  werden akzeptable Resultate erzielt. Bessere Ergebnisse können jedoch mit Werten von  $V_{rat} = 1.5$  oder weniger erzielt werden (TURCO UND YU (1998)).

#### 4.3.2 Stratosphärisches Hintergrundaerosol

Unter stratosphärischen ungestörten Bedingungen ist die Koagulation ein sehr langsamer Prozeß. Im folgenden wird die Koagulation für typische stratosphärische Bedingungen in 20 km Höhe über einen Zeitraum von 2 Jahren berechnet um deren Einfluß auf die Partikelverteilung abzuschätzen. Die Ergebnisse dieser Rechnung werden mit den von TIMMRECK (1997) für diesen Fall erzielten Resultaten verglichen.

Die für die Modellrechnung verwendeten Atmosphärenparameter, die die Verhältnisse unter typischen stratosphärischen Bedingungen in 20 km Höhe widerspiegeln sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Atmosphärenparameter	
$T$	216.5 K
$p_{air}$	50 hPa
$\mu_{H_2O}$	7.2 ppmv
$\mu_{H_2SO_4}$	0.063 pptv
$r_{min}$	0.0003 $\mu m$
$r_m$	0.075 $\mu m$
$\sigma_s$	1.8
$n_{tot}$	$5 \cdot 10^6 m^{-3}$
$N$	46

Tabelle 4.2: Parameter für die Koagulationsberechnung unter ungestörten Bedingungen in der Stratosphäre (stratosphärisches Hintergrundaerosol) nach TIMMRECK (1997).

Die Partikel wurden mit einer Log-Normal Verteilung in 46 Klassen unterteilt mit Radien von 0.0003  $\mu m$  bis 9.8  $\mu m$ . Die Entwicklung der Größenverteilung für typische stratosphärische Bedingungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Ergebnisse stimmen mit den von TIMMRECK (1997) und HAMILL ET AL. (1977) erzielten Ergebnissen quantitativ überein.

Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der Verteilung zu größeren Radien hin. Es zeigt sich, ähnlich wie bei HAMILL ET AL. (1997), daß die Koagulation auf große Partikel mit  $r > 0.2 \mu m$  keinen Einfluß hat, jedoch für Partikel mit  $r < 0.1 \mu m$  eine beachtliche Senke darstellt (HAMILL ET AL. (1977), TOON ET AL. (1979)).

Die Ursache hierfür ist, daß der Verlust von Partikeln durch Koagulation mit zunehmender Partikelgröße geringer wird. Kollidieren z. B. große Partikel mit kleinen, so werden diese Partikel vollständig aus ihrer Klasse entfernt. Für die größeren Partikel ist der Massenzuwachs meist zu gering, um die nächsthöhere Klasse zu erreichen.

### 4.3.3 Vulkanisches Aerosol

Das die Gesamtpartikelanzahl einen starken Einfluß auf die Koagulation hat wird im folgenden deutlich. Die im vorigen Abschnitt beschriebene Modellrechnung wurde für den Fall einer erhöhten Gesamtpartikelanzahl, wie sie

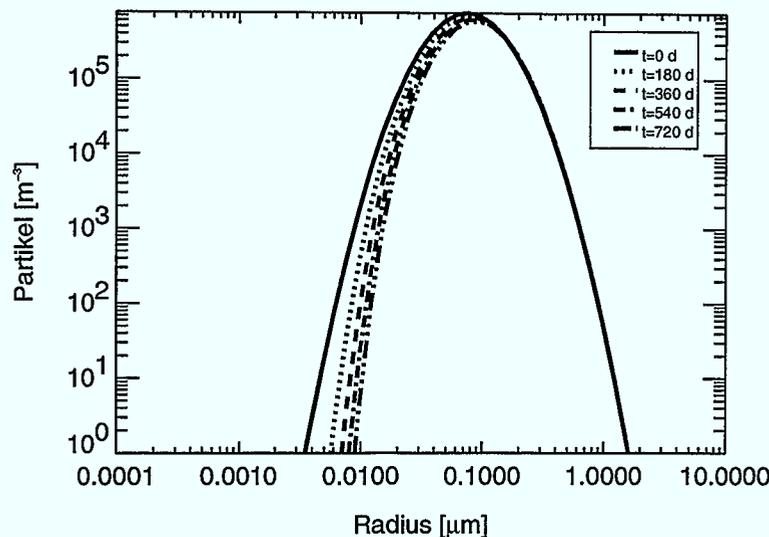


Abbildung 4.3: Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Koagulation in 20 km Höhe unter stratosphärischen Hintergrundbedingungen über einen Zeitraum von 2 Jahren.

nach einem größeren Vulkanausbruch in der Stratosphäre vorherrscht, wiederholt.

Die der Modellrechnung vorgegebenen Bedingungen in der Atmosphäre entsprechen denen des Hintergrundaerosols (Tabelle 4.2), jedoch wurde eine den gestörten Bedingungen in der Atmosphäre entsprechende schmalere Anfangsverteilung mit höherer Gesamtpartikelanzahl vorgegeben. Hierfür wurden die im letzten Abschnitt verwendeten Werte etwas modifiziert ( $n_{tot} = 1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma_s = 1.3$  und  $r_m = 0.0075 \text{ µm}$ ).

Die Ergebnisse zeigen, daß die Koagulation nach einem Vulkanausbruch viel schneller abläuft als unter ungestörten Bedingungen (Abbildung 4.4). Die Zeitskala beträgt nur noch einige Tage und nicht mehr Jahre wie beim Hintergrundaerosol.

Deutlich zu erkennen ist die Reduktion der Gesamtpartikelanzahl und die Verschiebung zu größeren Radien hin. Der mittlere Radius der Verteilung verschiebt sich innerhalb von 429 Stunden von  $0.0075 \text{ µm}$  auf  $0.14 \text{ µm}$ . Am Ende der Modellrechnung erreicht die Verteilung wieder Werte, die ungefähr dem stratosphärischen Hintergrundaerosol entsprechen.

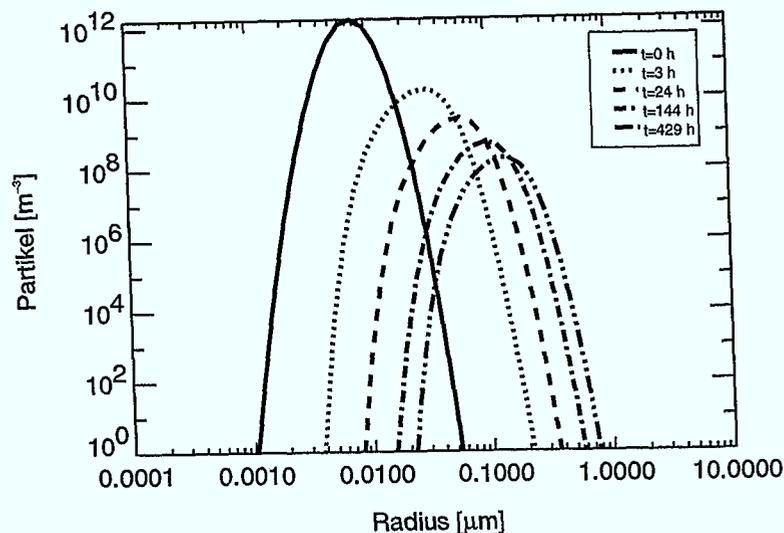


Abbildung 4.4: Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Koagulation unter vulkanisch gestörten Bedingungen in der Stratosphäre über einen Zeitraum von 18 Tagen.

#### 4.3.4 Anwendung auf ein Laborexperiment

Die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Aerosolen wurde von BÖTTGER (2000) experimentell untersucht. Die Herstellung der Aerosole erfolgte dabei mit einem Aerosolgenerator nach MIDDLEBROOK ET AL. (1997).

Ebenfalls wurde das Aufkondensieren von  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem vorhandenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Aerosol untersucht. Hierzu wurden die frisch nukleierten Partikel durch eine Befeuchtungsröhre geleitet.

Bei einer Temperatur von  $170\text{ }^\circ\text{C}$  wurden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Partikel mit einer Anzahlkonzentration von über  $10^5$  Partikel/ $\text{cm}^3$  und einem mittleren Durchmesser von  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  gebildet. Nach Durchströmen der Befeuchtungseinheit hat sich in der Verteilung ein zweites Maximum ausgebildet und die Partikel erreichen Durchmesser von bis zu  $0,9\text{ }\mu\text{m}$ . Das erste Maximum liegt im Durchmesserbereich von  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ , das zweite im Bereich um  $0,6\text{ }\mu\text{m}$ .

Mit Hilfe des Boxmodells soll im folgenden geklärt werden, ob die Partikel durch Koagulation oder Kondensation angewachsen sind. Für die Modellrechnung wurde, entsprechend der Messungen, eine Initialverteilung mit einem mittleren Durchmesser  $d_m = 328\text{ nm}$ , einer Standardabweichung von  $\sigma_s = 1.182$  und einer Gesamtpartikelanzahl von  $n_{tot} = 5 \cdot 10^4$  Partikeln/ $\text{cm}^3$ ,

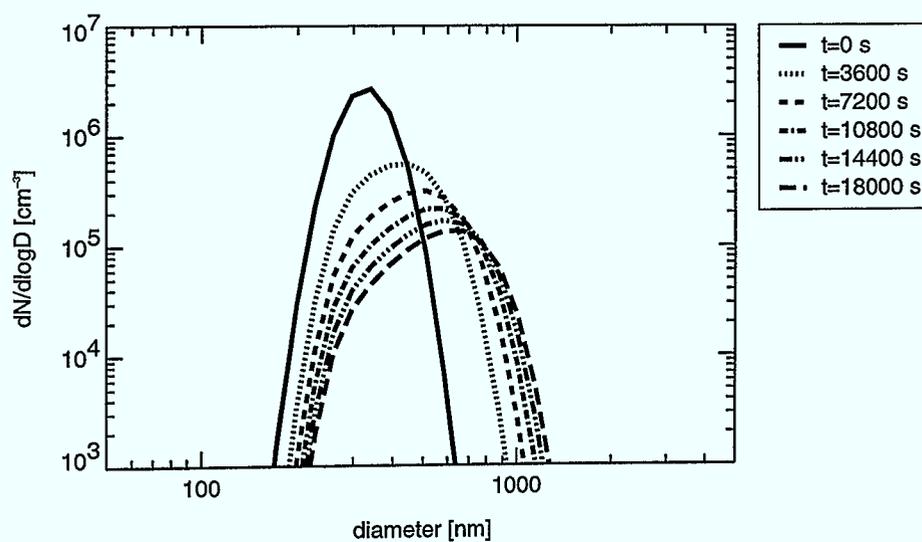
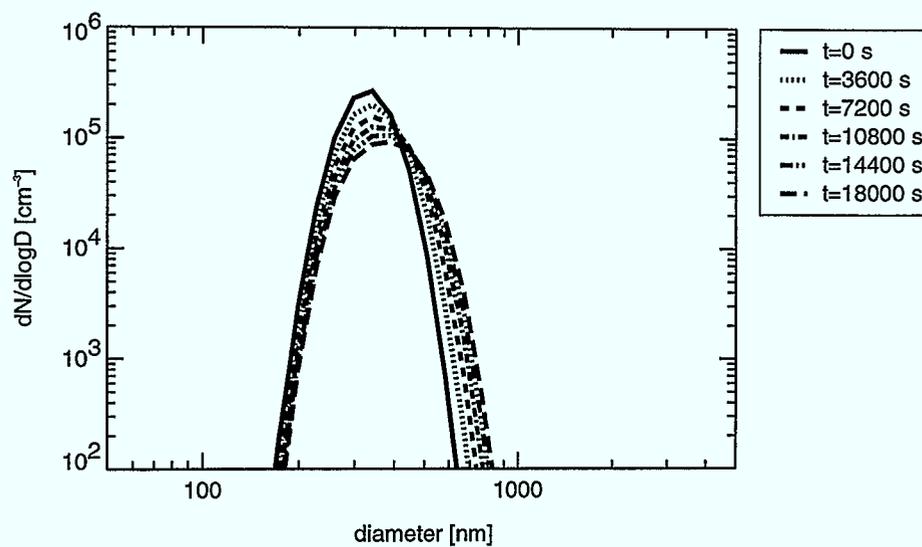


Abbildung 4.5: Berechnung der Koagulation für eine Gesamtpartikelanzahl von  $5 \cdot 10^4$  Partikel/cm<sup>3</sup> (oben) und  $5 \cdot 10^5$  Partikel/cm<sup>3</sup> (unten) für  $t=0,3600,7200,10800,14400,18000$  Sekunden (entspricht  $t=1,2,3,4,5$  Stunden).

bei einer Temperatur von  $T = 298$  K und einem Druck von 1013 hPa, angenommen.

Die Ergebnisse des Boxmodells sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Nach Durchströmen der Befeuchtungseinheit (im Mittel 1,5 Minuten) lag ein Anzahlmaximum um 600 nm vor. Dieses wird jedoch in der Modellrechnung selbst nach fünf Stunden noch nicht erreicht (Abbildung 4.5 oben).

Da die Koagulation stark von der Gesamtpartikelanzahl abhängt wurde diese in der zweiten Modellrechnung um einen Faktor 10 erhöht (Abbildung 4.5 unten). Deutlich zu erkennen ist, daß die Gesamtpartikelanzahl schneller abnimmt und die Verteilung sich zu größeren Radien hin verschiebt.

Jedoch tritt diese Verschiebung erst nach einem längeren Zeitraum auf als die Partikel in der Befeuchtungsröhre verweilen. Somit kann die Koagulation nicht für das Wachstum der Partikel verantwortlich gewesen sein. Die Modellrechnung belegt, daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Partikel durch Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$  während ihrer Verweilzeit in der Befeuchtungsröhre angewachsen sein müssen.

#### 4.4 Diffusives Wachstum

Die stratosphärischen Aerosolpartikel können durch die Aufnahme und Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  wachsen und schrumpfen (MEILINGER (1995), TIMMRECK (1997), TURCO ET AL. (1979)). Der Dampfdruck ist dabei im Gleichgewicht mit dem Partialdruck der jeweiligen Komponente (MEILINGER (1995)).

Werden die Aerosolpartikel Temperatur- und Druckänderungen ausgesetzt, so wird dieses Gleichgewicht gestört. Um dieses wieder herzustellen, müssen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  Moleküle aufgenommen bzw. abgegeben werden.

Je weiter die Temperatur fällt, desto mehr Wasser muß aufgenommen werden. Dies führt dazu, daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentration in den Partikeln abnimmt. Mit zunehmender Verdünnung der Lösung steigt die Löslichkeit von  $\text{HNO}_3$  an, wodurch  $\text{HNO}_3$  bei Temperaturen von  $T < 196$  K von den Partikeln aufgenommen wird.

Während die Kondensation von  $\text{H}_2\text{O}$  den Partialdruck von Wasser nicht wesentlich ändert, wird durch die  $\text{HNO}_3$  Aufnahme die Gasphase von  $\text{HNO}_3$  abgebaut. Daher nimmt die  $\text{HNO}_3$  Aufnahme bei  $T < 190$  K wieder ab.

#### 4.4.1 Ein-Partikel System

Im folgenden wird die Aufnahme bzw. Abgabe von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem flüssigen Sulfataerosol aufgrund von Temperatur- und Druckänderungen untersucht. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich in dem betrachteten System nur ein Partikel befindet.

Atmosphärenparameter	
$T$	196–190 K
$p_{air}$	65–58.5 hPa
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	5 ppmv
$\mu_{\text{HNO}_3}$	7 ppbv
$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	1 pptv
$r$	0.1 $\mu\text{m}$
$n_{tot}$	$10^7 \text{m}^{-3}$

Tabelle 4.3: Parameter für die Diffusionsberechnung (Ein-Partikel System) nach MEILINGER (1995).

Dieses Partikel wird einer adiabatischen Abkühlung und Erwärmung innerhalb einer mesoskaligen Temperaturfluktuation ausgesetzt. Solche Fluktuationen können in der Stratosphäre durch Schwerewellen erzeugt werden, z.B. durch orographisch angetriebene Leewellen. Dabei können Temperaturänderungen von mehr als 10 K pro Stunde auftreten (VOLKERT UND INTES (1992)).

Die Luft wird zuerst innerhalb einer Stunde um 6 K von 196 K auf 190 K adiabatisch abgekühlt, behält dann eine konstante Temperatur von 190 K und wird anschließend wieder adiabatisch um 6 K innerhalb einer Stunde erwärmt. Diese Temperaturänderung entspricht auf der synoptischen Skala einer sehr starken Störung, jedoch entspricht dies in einer Leewellen Region eher einer schwachen Abkühlung (MEILINGER (1995)). Die für die Modellrechnung verwendeten Atmosphärenparameter sind in in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Das Partikel besitzt eine anfängliche Größe von 0.1  $\mu\text{m}$  (Tabelle 4.3) und besteht unter den vorgegebenen atmosphärischen Bedingungen zu 55 wt% aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zu 45 wt% aus  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Ergebnisse der Boxmodellrechnung sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Mit Beginn der Temperaturabkühlung werden große Mengen von  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Dadurch steigt der  $\text{HNO}_3$  Massenanteil, welcher mit 0 wt% initialisiert wurde, auf 40 bis 50 wt% an. Dies führt wiederum dazu, daß das

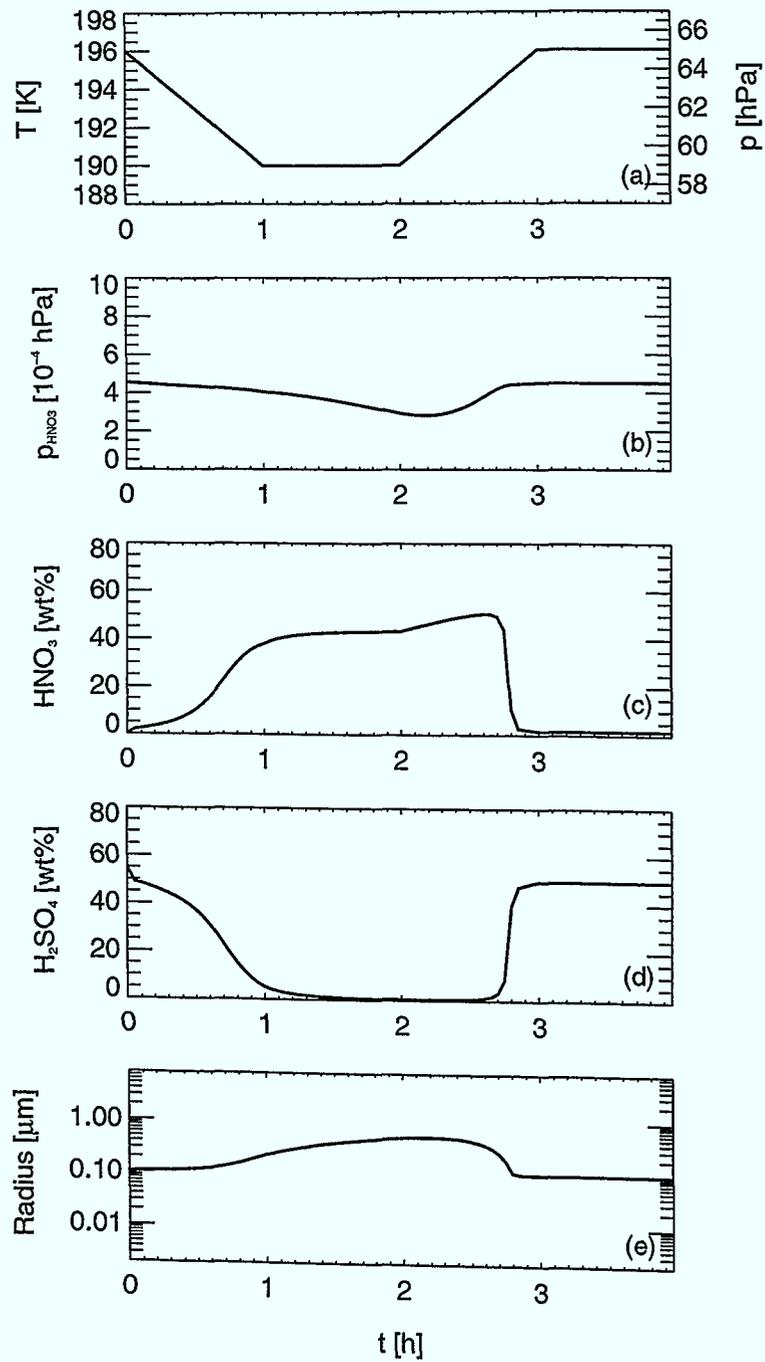


Abbildung 4.6: Zeitliche Entwicklung des  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Ein-Partikel Systems durch Diffusion mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Dargestellt sind: (a) Druck und Temperatur, (b) Partialdruck von  $\text{HNO}_3$ , (c) Massenanteil von  $\text{HNO}_3$ , (d) Massenanteil von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und (e) Radius des Partikels.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  Massenverhältnis drastisch abnimmt. Somit erreicht das Partikel die Zusammensetzung einer binären  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  Lösung.

Durch die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in das Partikel wird die Gasphase entleert, d. h. die  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle gehen von der Gasphase in die Flüssigphase über. Dadurch nimmt der Partialdruck der jeweiligen Komponente ab.

Wird die Luft wieder erwärmt, wird das von dem Partikel aufgenommene  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wieder vollständig in die Gasphase abgegeben. Das Partikel erreicht wieder die Zusammensetzung, die es zu Beginn der Modellrechnung besaß.

#### 4.4.2 Partikel Ensemble

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Modellrechnung für das Ein-Partikel System wurde mit einem Partikelensemble wiederholt, um den Einfluß der Diffusion auf stratosphärische Aerosole zu untersuchen. Die hierzu verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Atmosphärenparameter	
$T$	196 K–190 K
$p_{air}$	65 hPa–58.5 hPa
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	5 ppmv
$\mu_{\text{HNO}_3}$	10 ppbv
$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	0.5 ppbv
$r_{min}$	0.03 $\mu\text{m}$
$r_m$	0.08 $\mu\text{m}$
$\sigma_s$	1.8
$n_{tot}$	$10^7 \text{m}^{-3}$
$N$	26

Tabelle 4.4: Parameter für die Diffusionsberechnung (Partikelensemble) nach MEILINGER (1995).

Die Partikel wurden mit einer Log-Normal Verteilung in 26 Klassen mit Radien von 0.03  $\mu\text{m}$  bis 9.6  $\mu\text{m}$  unterteilt. Die Ergebnisse des Modells sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Sobald die Luft unter 196 K abgekühlt wird, wird  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  von den Partikeln aufgenommen. Wegen der limitierten Rate der  $\text{HNO}_3$  Aufnahme

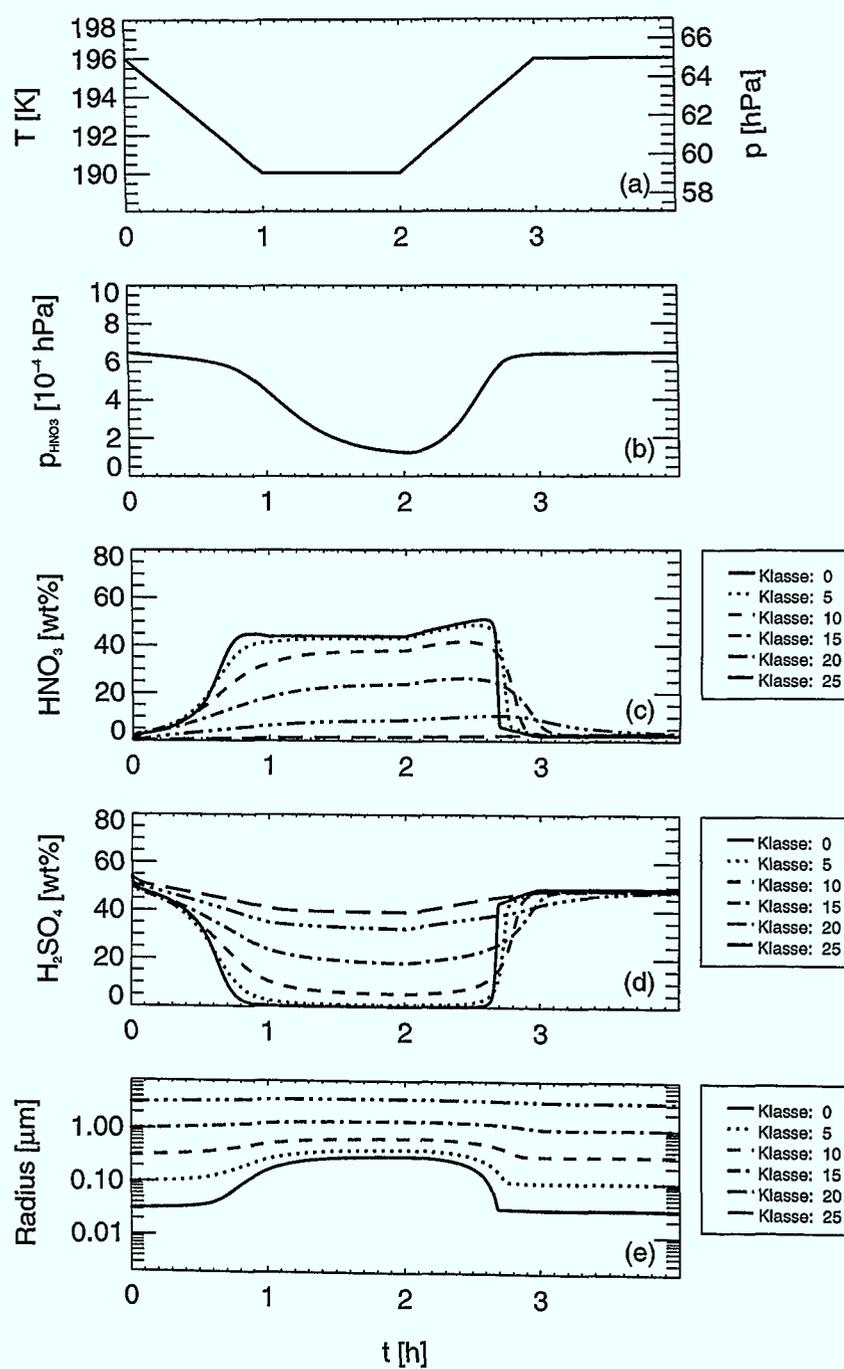


Abbildung 4.7: Zeitliche Entwicklung des  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Partikelensembles durch Diffusion mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Dargestellt sind: (a) Druck und Temperatur, (b) Partialdruck von  $\text{HNO}_3$ , (c) Massenanteil von  $\text{HNO}_3$ , (d) Massenanteil von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und (e) Radius der Partikel.

durch große Partikel während der Abkühlung nimmt der  $\text{HNO}_3$  Massenanteil relativ langsam zu.

Die kleinen Partikel (Klasse 0) passen ihren Dampfdruck recht schnell an die Partialdruckänderung an, die großen Partikel (Klasse 25) können jedoch das Gleichgewicht nicht aufrechterhalten. Die begrenzte  $\text{HNO}_3$  Aufnahme der großen Partikel während der Abkühlung bedeutet, daß ihr  $\text{HNO}_3$  Massenanteil nur sehr langsam zunimmt, mit einer Relaxationszeit von einigen Stunden (MEILINGER ET AL. (1995)).

Die kleinen Partikel erreichen 45 wt%  $\text{HNO}_3$  und 55 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentrationen unter 0.1%. Der Radius bei den kleinen Partikeln wächst durch die erhöhte  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Aufnahme um einen Faktor 10. Nach Erwärmung des Luftpakets wird das zuvor aufgenommene  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wieder an die Gasphase zurückgegeben.

## 4.5 Abbau der Gasphase

Die Berücksichtigung des Gasphasenabbaus von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  im Modell ist notwendig, um einerseits die Prozesse realistisch wiederzugeben und andererseits dafür zu sorgen, daß die Gesamtmasse der einzelnen Komponenten erhalten bleibt.

Um dies zu verdeutlichen, wurden Modellrechnungen zur Nukleation und Diffusion mit und ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Zusätzlich wurde die Gesamtmasse berechnet, um die Massenerhaltung zu prüfen.

### 4.5.1 Abbau der Gasphase bei Diffusion

In Abbildung 4.8 ist die Anzahl der Moleküle in der Flüssig- und Gasphase sowie die Gesamtanzahl der Moleküle pro Volumen, für die im letzten Abschnitt beschriebene Diffusionsrechnung (Partikelensemble) dargestellt. Dabei wurde der Gasphasenabbau während der Berechnung berücksichtigt.

Sobald die Partikel  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen steigt die Anzahl der Moleküle in der Flüssigphase an. Gleichzeitig wird die Anzahl der Moleküle in der Gasphase reduziert. Nach Erwärmung werden die von den Partikeln aufgenommenen Moleküle wieder an die Gasphase abgegeben. Somit bleibt die Gesamtanzahl der Moleküle und auch die Gesamtmasse erhalten (Abbildung 4.8).

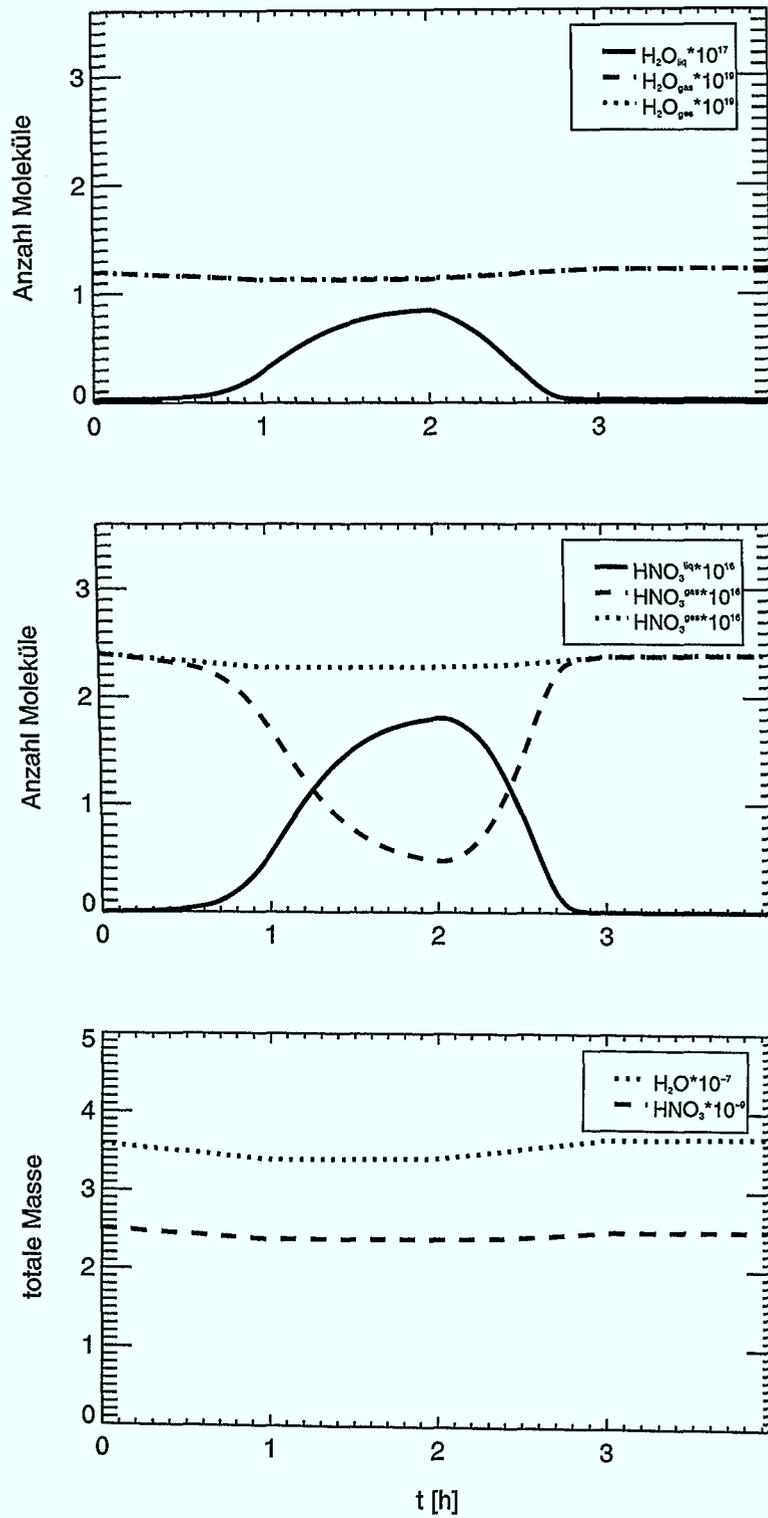


Abbildung 4.8: Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro  $\text{m}^3$  von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  (liq, gas, ges) und der Gesamtmasse in kg während der Diffusionsberechnung unter Berücksichtigung des Gasphasenabbaus.

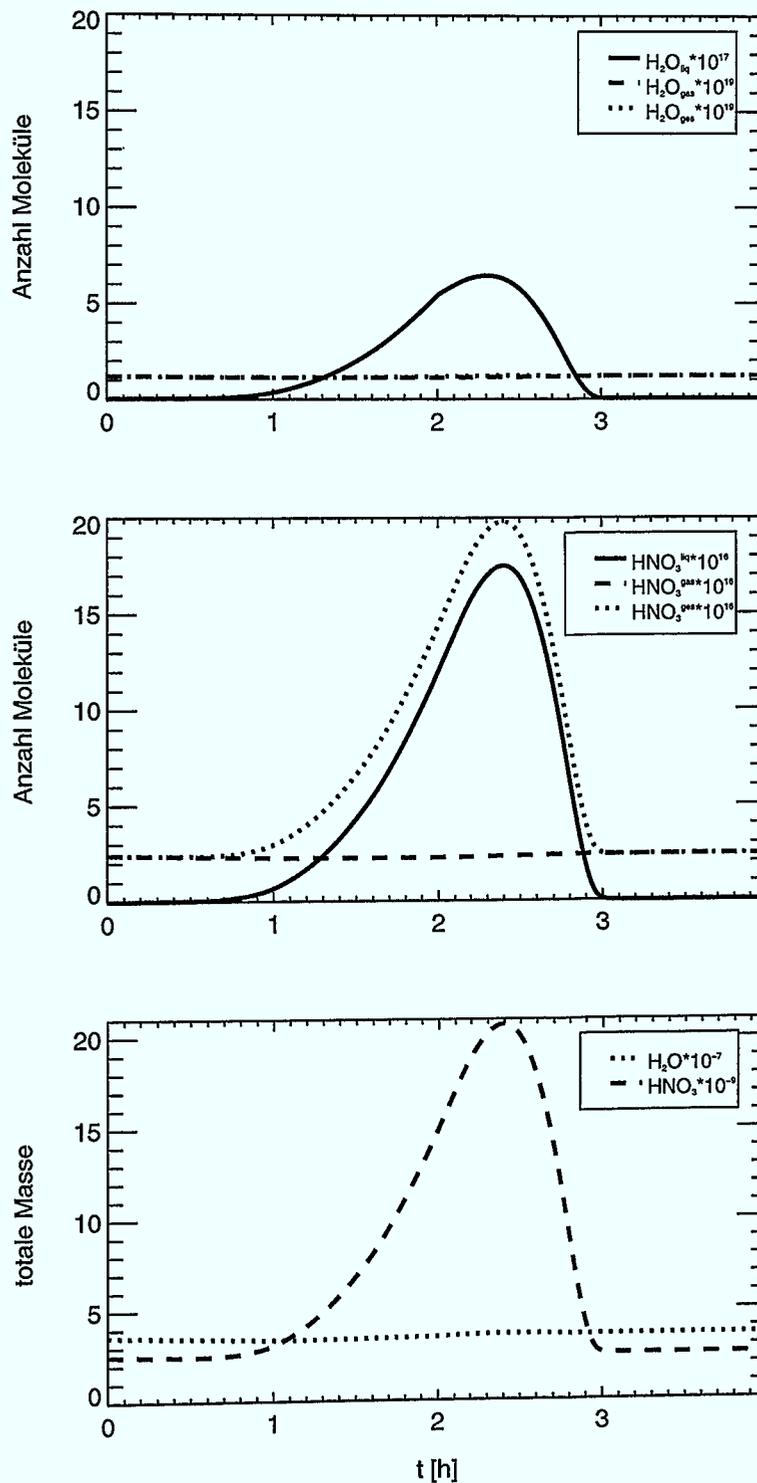


Abbildung 4.9: Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro  $\text{m}^3$  von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  (liq, gas, ges) und der Gesamtmasse in kg während der Diffusionsberechnung ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus.

Abbildung 4.9 zeigt die gleiche Modellrechnung ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Durch die Aufnahme steigt die Anzahl der Moleküle in der Flüssigphase an, jedoch wird hier die Anzahl der Moleküle in der Gasphase nicht reduziert, wodurch die Anzahl der Moleküle in der Flüssigphase viel stärker zunimmt, d.h. es wird viel mehr  $\text{HNO}_3$  aufgenommen als es den atmosphärischen Bedingungen entspricht. Dadurch kommt es zu einer Massenzunahme, wodurch Massenerhaltung nicht gewährleistet werden kann. Das aufgenommene  $\text{HNO}_3$  wird jedoch nach Erwärmung wieder vollständig in die Gasphase zurückgegeben.

#### 4.5.2 Abbau der Gasphase bei Nukleation

Die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosolen führt zu einem Abbau von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase. In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse des Boxmodells der Nukleationsberechnungen mit und ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus dargestellt. Dabei wurde ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gehalt in der Atmosphäre von 1 ppbv angenommen, womit sich eine Nukleationsrate von  $J = 4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  ergibt.

Durch die Vernachlässigung des Gasphasenabbaus wird der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Gehalt in der Atmosphäre nicht reduziert, wodurch die Nukleationsrate für jeden Zeitschritt gleich bleibt. Dadurch wird die Gesamtpartikelanzahl überschätzt, wodurch wiederum die Koagulation überschätzt wird, da diese von der Gesamtpartikelanzahl abhängt (Abbildung 4.10 oben).

Wird der Gasphasenabbau während der Nukleationsberechnung berücksichtigt, so wird der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Gehalt entsprechend der Neubildung von Partikeln reduziert. Dadurch nimmt die Nukleationsrate ab und die Koagulation ist geringer (Abbildung 4.10 unten). Die Partikel erreichen Radien von  $0.016 \mu\text{m}$ . Ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus werden Radien von  $0.04 \mu\text{m}$  erreicht.

In Abbildung 4.11 ist die zeitliche Entwicklung der Molekülanzahl von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro Volumen und die zeitliche Entwicklung der Gesamtmasse für die Nukleationsrechnung mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus dargestellt. Mit Beginn der Nukleation steigt die Molekülanzahl von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Flüssigphase an. Durch die Berücksichtigung des Gasphasenabbaus wird der entsprechende Betrag von der Gasphase abgezogen, wodurch die Gesamtmasse erhalten bleibt.

Abbildung 4.12 dagegen zeigt die zeitliche Entwicklung der Molekülanzahl von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der Masse wenn der Gasphasenabbau bei der Nukleationsberechnung nicht berücksichtigt wird. Da die Nukleationsrate nicht reduziert

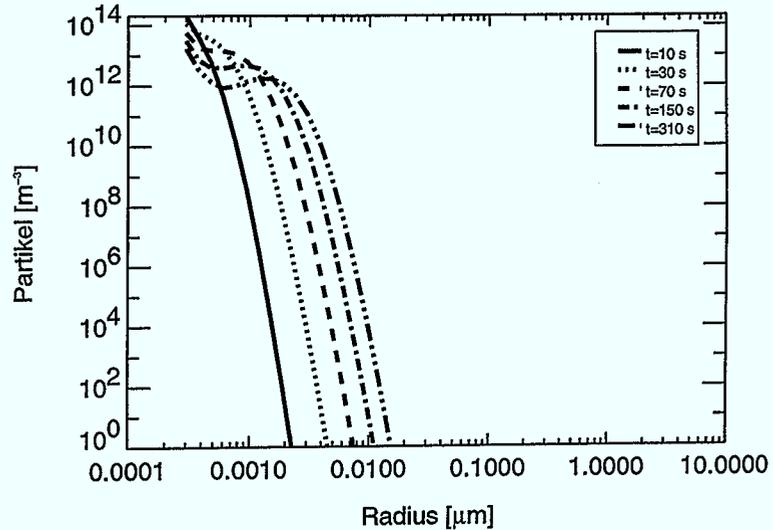
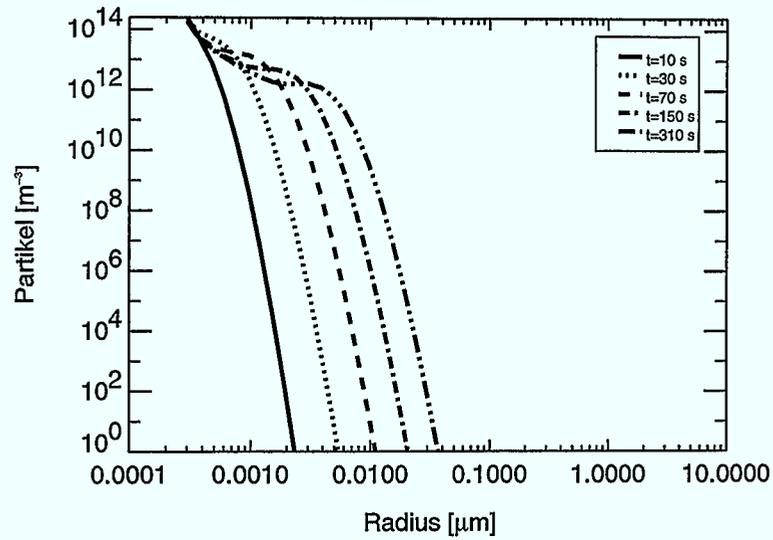


Abbildung 4.10: Zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung durch Nukleation und Koagulation mit und ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Oben: ohne Gasphasenabbau, unten: mit Gasphasenabbau.

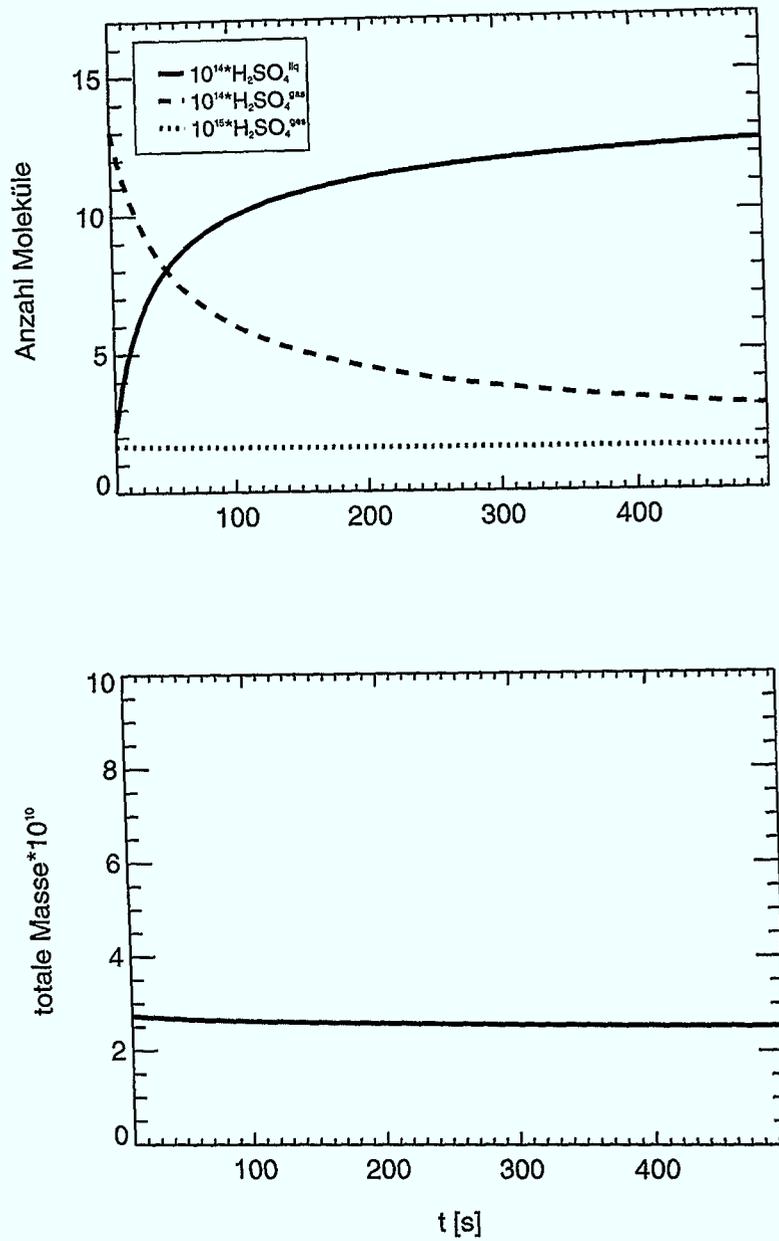


Abbildung 4.11: Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro  $\text{m}^3$  von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (oben) und der Gesamtmasse in kg (unten) während der Nukleationsberechnung mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus.

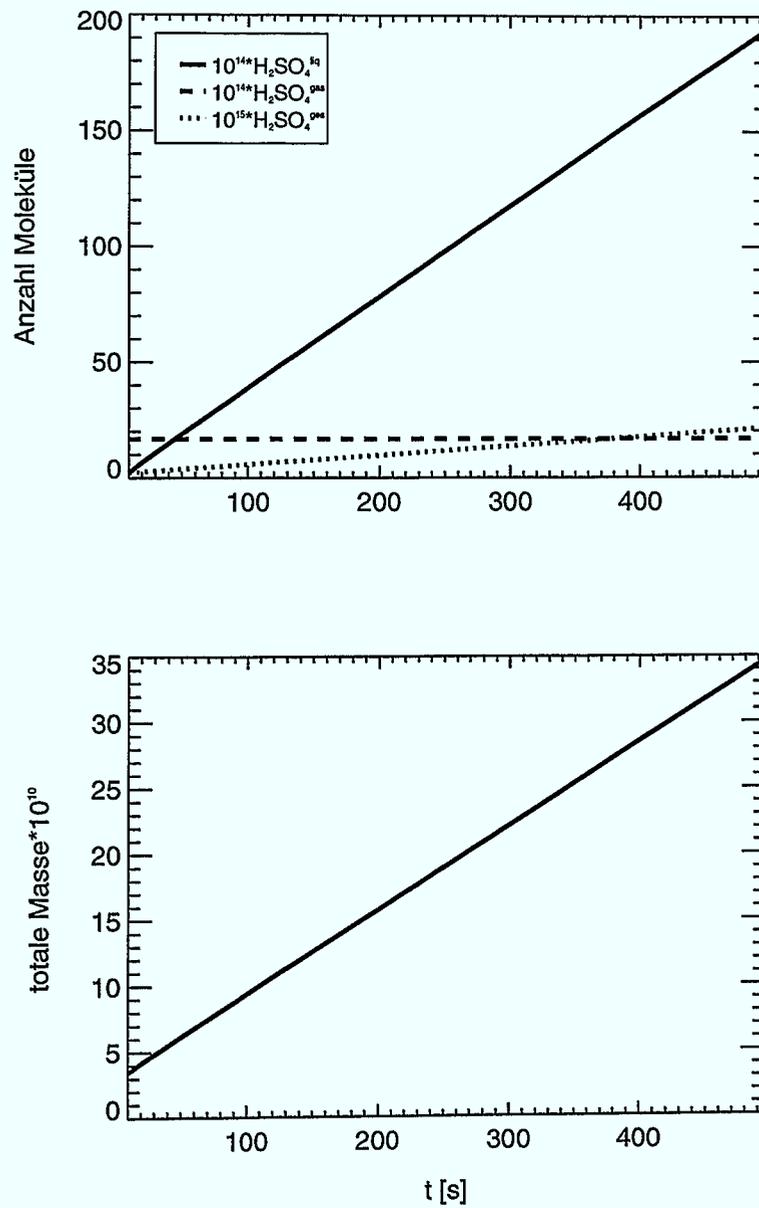


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro  $\text{m}^3$  von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (oben) und der Gesamtmasse in kg (unten) während der Nukleationsberechnung ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus.

wird, steigt die Anzahl der Moleküle in der Flüssigphase kontinuierlich an. Dadurch kommt es ebenfalls zu einem Anstieg der Gesamtmasse, wodurch die Massenerhaltung nicht gewährleistet werden kann.

## 4.6 Zusammenfassung

Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Sensitivitätsstudien mit dem Boxmodell zeigen, daß das Boxmodell in der Lage ist die Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratosphärischen  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Aerosols unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen zu beschreiben. Zusätzlich wurde gezeigt, daß durch die Berechnung des Gasphasenabbaus durch Diffusions- und Nukleationsprozesse die Massenerhaltung gewährleistet wird.

## Kapitel 5

# Vermischungsinduzierte Bildung von Aerosolen

Im folgenden soll die Bildung von Sulfataerosolpartikeln aufgrund atmosphärischer Mischungsprozesse untersucht werden. Dynamische Prozesse, die zu einer Vermischung von Luftmassen und somit zu einer erhöhten Partikelneubildungsrate führen können sind: mesoskalige Bewegungen in der Atmosphäre (z. B. großräumige Hebungen und Senkungen, Tropopausenfaltungen oder Vermischungsprozesse am Rande des Polarwirbels), Wellenbewegungen (z. B. Leewellen) oder kleinskalige Turbulenzen (z. B. ausgelöst durch brechende Schwerewellen).

Da die Vermischung starke Übersättigungen hervorruft, beeinflusst diese nicht nur die Partikelneubildungsrate sondern auch die Kondensationsrate.

### 5.1 Vermischung zweier Luftpakete

Eine Erhöhung der binären Nukleationsrate tritt auf, wenn zwei Luftpakete unterschiedlicher Temperatur und relativer Feuchte miteinander vermischt werden. Verursacht wird dies durch die Krümmung der Sättigungsdampfdruckkurve (Abbildung 5.1).

Werden zwei Luftpakete miteinander vermischt, so befindet sich der Druck des dritten (vermischten) Luftpakets aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit von der Temperatur über der Sättigungsdampfdruckkurve, d.h. es wird somit Übersättigung erreicht. Dies ist für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in Abbildung 5.1 dargestellt.

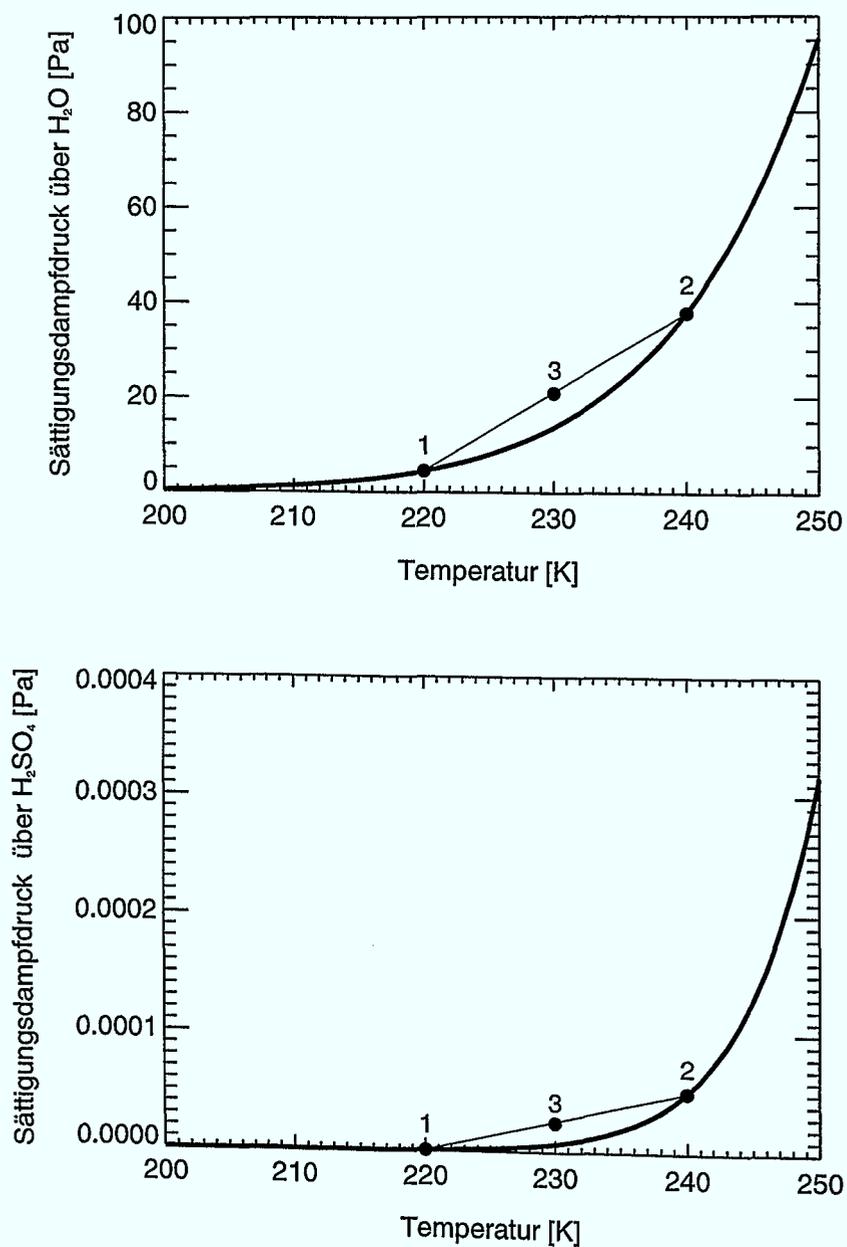


Abbildung 5.1: Sättigungsdampfdruckkurven von H<sub>2</sub>O (oben) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (unten). Die Punkte 1 und 2 beschreiben die Anfangszustände der Luftpakete, und 3 das resultierende Luftpaket, wenn die Luftpakete 1 und 2 miteinander vermischt werden.

Bezeichnet  $T_1$  die Temperatur des ersten Luftpakets und  $T_2$  die Temperatur des zweiten Luftpakets, so folgt für die Temperatur des vermischten Luftpakets ( $U$ =Innere Energie,  $n$ =Anzahlkonzentration):

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 \\ c_v(n_1 + n_2)T &= c_v(n_1T_1 + n_2T_2) \end{aligned} \quad (5.1)$$

mit  $n_1 \approx n_2$  folgt für  $T$ :

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (5.2)$$

Der Druck  $p$  des vermischten Luftpakets läßt sich aus dem idealen Gasgesetz ableiten, mit der Annahme, daß die Luftpakete das gleiche Volumen haben, d. h.  $V_1 = V_2$  ist:

$$\begin{aligned} p(V_1 + V_2) &= RT(n_1 + n_2) \\ p \cdot 2V &= RT \left( \frac{p_1}{RT_1} + \frac{p_2}{RT_2} \right) V \end{aligned} \quad (5.3)$$

und:

$$p = \frac{T}{2} \left( \frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} \right) \quad (5.4)$$

Daraus ergibt sich das Sättigungsverhältnis von Wasser und Schwefelsäure zu ( $p_w = S_w p_w^S(T)$  und  $p_{sa} = S_{sa} p_{sa}^S(T)$ ):

$$S_w = \frac{T}{2} \left( \frac{S_w(T_1) p_w^S(T_1)}{T_1} + \frac{S_w(T_2) p_w^S(T_2)}{T_2} \right) \frac{1}{p_w^S(T)} \quad (5.5)$$

$$S_{sa} = \frac{T}{2} \left( \frac{S_{sa}(T_1) p_{sa}^S(T_1)}{T_1} + \frac{S_{sa}(T_2) p_{sa}^S(T_2)}{T_2} \right) \frac{1}{p_{sa}^S(T)} \quad (5.6)$$

Für die Partialdrücke von  $H_2SO_4$  und  $H_2O$  folgt dann:

$$p_w(T) = \frac{T}{2} \left( \frac{S_w(T_1) p_w^S(T_1)}{T_1} + \frac{S_w(T_2) p_w^S(T_2)}{T_2} \right) \quad (5.7)$$

$$p_{sa}(T) = \frac{T}{2} \left( \frac{S_{sa}(T_1) p_{sa}^S(T_1)}{T_1} + \frac{S_{sa}(T_2) p_{sa}^S(T_2)}{T_2} \right) \quad (5.8)$$

Werden z. B. zwei gesättigte Luftpakete ( $S_w = 1$ ) mit Temperaturen von  $T_1 = 220$  K und  $T_2 = 240$  K miteinander vermischt (Abbildung 5.1, Luftpakete 1 und 2), so erreicht das vermischte Luftpaket starke Übersättigungen mit Sättigungsverhältnissen von  $S_w = 1.5$  und  $S_{sa} = 3.59$  bei einer Temperatur von  $T = 230$  K, die der mittleren Temperatur der beiden Luftpakete entspricht.

## 5.2 Erhöhung der Nukleationsrate durch Vermischung

Die binäre, homogene Nukleationsrate von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Aerosolen hängt im wesentlichen von der Temperatur, der relativen Feuchte und dem relativen Säuregehalt (oder dem Partialdruck von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ab. In Abbildung 5.2 sind die Nukleationsraten in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte dargestellt.

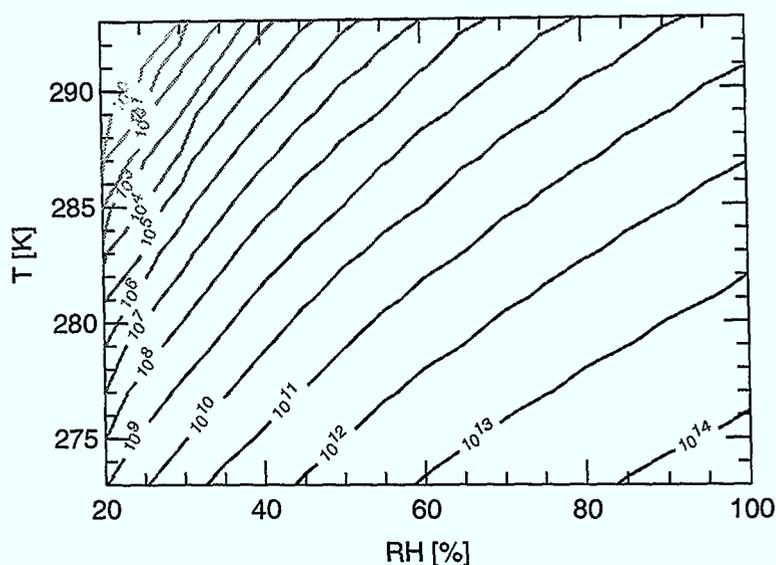


Abbildung 5.2: Nukleationsraten (in  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte für ein konstantes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnis von 2 ppbv.

Je höher die relative Feuchte und je niedriger die Temperatur ist, desto höhere Nukleationsraten werden erreicht. EASTER UND PETERS (1994) berechneten eine Erhöhung der Nukleationsrate um eine Größenordnung bei einer Temperaturabnahme von 2–3 K oder einer Zunahme in der Feuchte von 6–8%. Die Abbildung 5.2 zeigt, daß diese Berechnung für einige Temperatur- und Feuchtebereiche richtig ist, aber auch schwächer oder stärker sein kann (NILSSON UND KULMALA (1998)).

Um den Einfluß der Vermischung auf die Nukleation zu untersuchen werden zwei Luftpakete gleichen Volumens mit verschiedener Temperatur, Feuchte und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gehalt vermischt. Dabei bleiben die Anfangsbedingungen des ersten Luftpakets unverändert ( $T_1=273\text{ K}$ ,  $RH_1=90\%$ ), während das zweite variiert wird ( $T_2=[273,\dots,293\text{ K}]$ ,  $RH_2=[20,\dots,90\%]$ ). Der Schwefelsäuregehalt

des ersten Luftpakets (2 pptv) wurde so gewählt, daß sich dieser knapp über dem Gleichgewicht befindet und in diesem Luftpaket eine geringe Anfangsnukleationsrate von  $10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  vorlag. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können wurde der Schwefelsäuregehalt des zweiten Luftpakets so angepaßt, daß in diesem die gleiche Nukleationsrate wie im ersten Luftpaket vorlag. In Abbildung 5.3 sind die aus der Vermischung resultierenden Erhöhungen der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur- und Feuchtedifferenz der Luftpakete dargestellt.

Durch die Vermischung treten Nukleationsraten von  $10^{12} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  auf. Verglichen mit der Anfangsnukleationsrate von  $10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  ergibt sich eine mögliche Erhöhung um bis zu neun Größenordnungen. Die Ergebnisse stimmen mit denen von JAENISCH ET AL. (1998) quantitativ und von denen mit NILSSON UND KULMALA (1998) qualitativ überein, die ebenfalls die Vermischung zweier Luftpakete untersuchten.

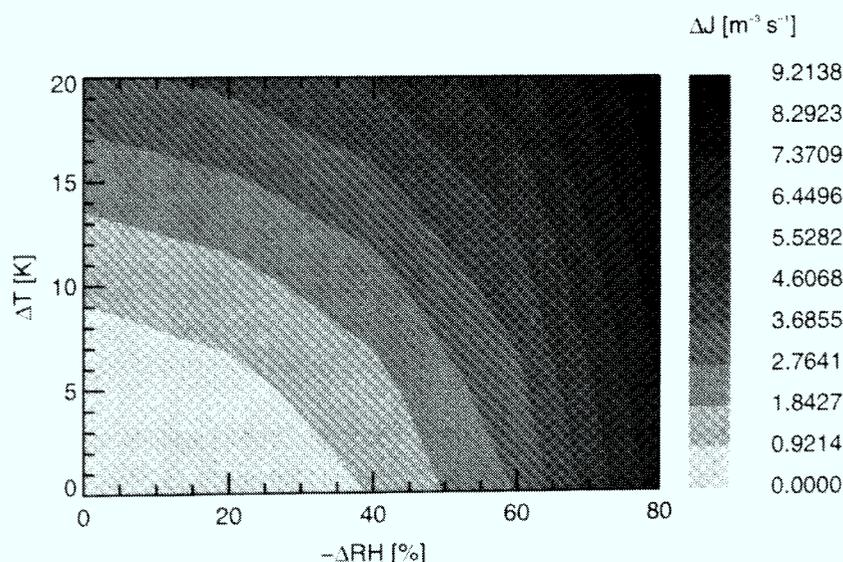


Abbildung 5.3: Erhöhung der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur- und Feuchtedifferenz durch Vermischung zweier Luftpakete (nach JAENISCH ET AL. (1998)),  $\Delta J = \log(J_3) - \log(J_{1,2})$ ,  $T_1 = 273 \text{ K}$ ,  $RH_1 = 90\%$ ,  $T_2 = [273, \dots, 293 \text{ K}]$ ,  $RH_2 = [10, \dots, 90\%]$ ,  $J_{1,2} = 10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ .

Die Untersuchungen von JAENISCH ET AL. (1998) und NILSSON UND KULMALA (1998) stützen sich auf die Beobachtungen von HEGG ET AL. (1997) und den Modellrechnungen von BIGG (1997) und KERMINEN UND WEXLER (1995), die die vermischungsinduzierte Bildung von Aerosolen in der marinen planetaren Grenzschicht betrachteten. Um die obigen Ergebnisse

auf die Tropopausenregion anwenden zu können, müssen die Berechnungen für niedrigere Temperaturen wiederholt werden.

In Abbildung 5.4 sind die Nukleationsraten in Abhängigkeit der relativen Feuchte und der Temperatur für einen Temperaturbereich von 180 bis 240 K und einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnis von 1 pptv dargestellt. Es zeigt sich, daß bei niedrigeren Temperaturen die Abhängigkeit der Nukleationsrate von der relativen Feuchte geringer ist, d. h. die Nukleationsrate im wesentlichen nur noch von der Temperatur abhängt.

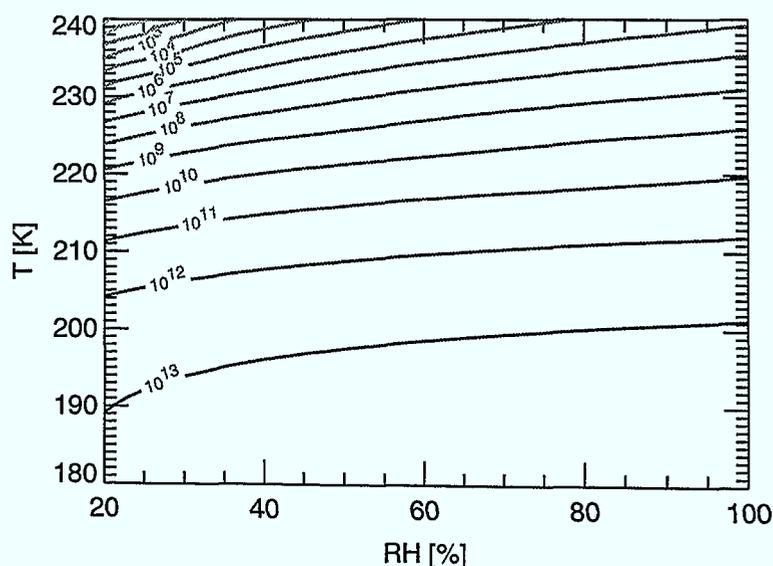


Abbildung 5.4: Nukleationsraten (in  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte für ein konstantes  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnis von 1 pptv.

Die Vermischung zweier Luftpakete mit unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Der Schwefelsäuregehalt wurde, wie in den vorherigen Berechnungen, so gewählt, daß in beiden Luftpaketen eine Anfangsnukleationsrate von  $10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  vorlag. Somit ergibt sich für das erste Luftpaket ein Schwefelsäuregehalt von 0.0004 pptv. Durch die Vermischung ergeben sich Nukleationsraten von bis zu  $10^7 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Dies entspricht verglichen mit der Anfangsnukleationsrate von  $10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  einer maximalen Erhöhung um vier Größenordnungen.

Die Ergebnisse zeigen, daß es auch in der Tropopausenregion zu Erhöhungen der Nukleationsrate durch Vermischung kommen kann, jedoch sind diese geringer als in der unteren Troposphäre. Dies kann dadurch begründet werden, daß Änderungen der relativen Feuchte in diesem Temperaturbereich kaum

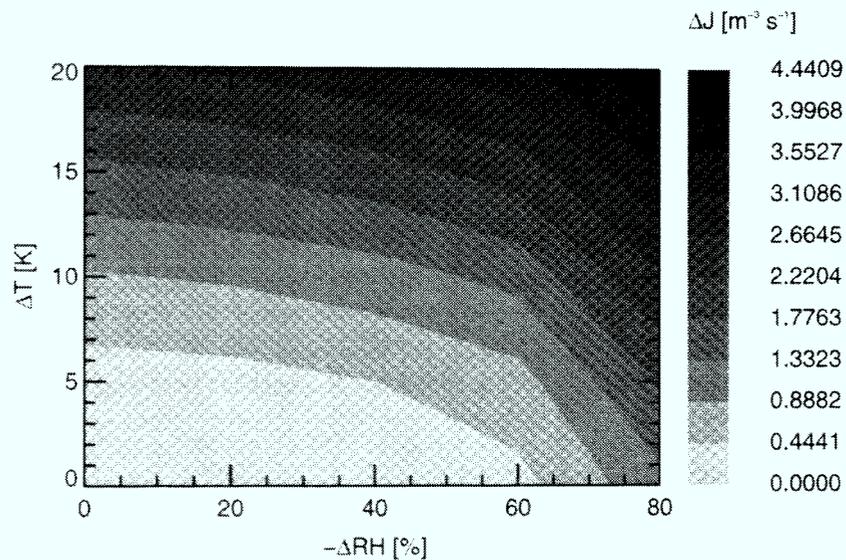


Abbildung 5.5: Erhöhung der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur- und Feuchtedifferenz durch Vermischung zweier Luftpakete ( $\Delta J = \log(J_3) - \log(J_{1,2})$ ,  $T_1 = 200$  K,  $RH_1 = 90\%$ ,  $T_2 = [200, \dots, 220$  K],  $RH_2 = [10, \dots, 90\%]$ ,  $J_{1,2} = 10^3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Einfluß auf die Nukleationsrate haben. Diese reagiert dagegen empfindlicher auf Änderungen des Schwefelsäuregehalts (Abschnitt 3.2.1), welche in dieser Berechnung nicht berücksichtigt wurden.

### 5.3 Modellsimulation zur Vermischung

Um die zeitliche Entwicklung der durch Vermischung gebildeten Aerosole und den Einfluß der Koagulation auf die Größenverteilung zu untersuchen, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Hierzu wurde das erste Luftpaket mit einer Temperatur von 210 K initialisiert. Der Schwefelsäuregehalt wurde, wie auch schon im vorherigen Abschnitt, so gewählt, daß die Anfangsnukleationsrate  $10^3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  betrug. Bei einer relativen Feuchte von 90% ergibt sich ein Schwefelsäuregehalt von 0.002 pptv.

Das zweite Luftpaket wurde mit einer Temperatur von 230 K und einer relativen Feuchte von 10% initialisiert. Damit im zweiten Luftpaket die gleiche Anfangsnukleationsrate wie im ersten Luftpaket ( $10^3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) vorlag wurde ein Schwefelsäuregehalt von 1 pptv benötigt.

Um den Einfluß der Vermischung auf die Partikelverteilung abschätzen zu

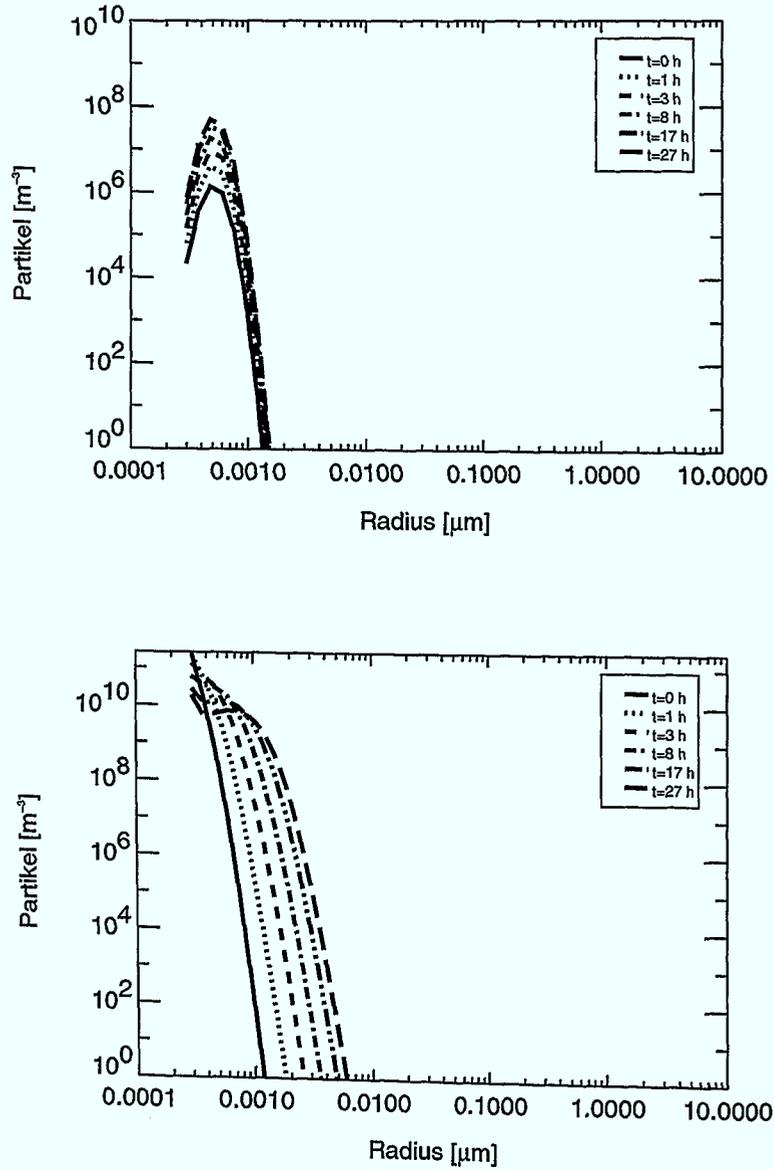


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung durch Nukleation und Koagulation (ohne Berücksichtigung einer Hintergrundverteilung). Oben: 1. bzw. 2. Luftpaket,  $J_{1,2} = 10^3 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Unten: 3. Luftpaket,  $J = 2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ .

können wird zuerst die zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung für das erste bzw. zweite Luftpaket berechnet und dann für das aus der Vermischung resultierende Luftpaket.

Die zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung für das erste bzw. zweite Luftpaket ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Eine Hintergrundverteilung wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Es zeigt sich, daß die Koagulation und der Gasphasenabbau aufgrund der geringen Gesamtpartikelanzahl und der geringen Neubildungsrate nur einen geringen Einfluß auf die Partikelverteilung haben. Da es somit keine Senke für die Partikel gibt, nimmt die Gesamtpartikelzahl stetig zu, da mit jedem Zeitschritt neue Partikel gebildet werden.

Werden die beiden Luftpakete miteinander vermischt, ergibt sich eine Temperatur von 220 K und eine Nukleationsrate von  $2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Dies entspricht einer Erhöhung der Nukleationsrate um fünf Größenordnungen (Abbildung 5.6).

Im vermischten Luftpaket wird die Partikelverteilung aufgrund der erhöhten Partikelanzahl stark durch die Koagulation beeinflusst. Diese führt, wie schon in vorherigen Kapitel in den Abschnitten 4.2 und 4.3 beschrieben, zu einer bimodalen Verteilung die mit zunehmender Zeit  $t$  zu größeren Radien hin verschoben wird. Durch die neu gebildeten Partikel wird der Schwefelsäuregehalt in der Gasphase reduziert, wodurch die Nukleationsrate abnimmt.

Die Ergebnisse des Boxmodells sowie der vorherigen zwei Kapitel zeigen, daß die Vermischung von zwei Luftpaketen mit unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten einen Prozeß darstellt, der es ermöglicht von vernachlässigbaren Nukleationsraten zu nicht zu vernachlässigenden 'nucleation bursts' zu gelangen (NILSSON UND KULMALA (1998)).

## 5.4 Einfluß der Vermischung auf Kondensationsprozesse

Da die Vermischung auch zu Übersättigungen über ternären Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  führt (Abbildung 5.7), kann angenommen werden, daß diese nicht nur zu einer Erhöhung der Nukleationsrate führt, sondern auch zu einer Erhöhung der Kondensationsrate. Dies soll im folgenden näher untersucht werden.

Um abzuschätzen welche Temperaturdifferenzen benötigt werden, damit durch Vermischung zweier untersättigter Luftpakete ein gesättigtes Luftpaket resultiert, wurde die Vermischung für zwei Luftpakete mit gleichem

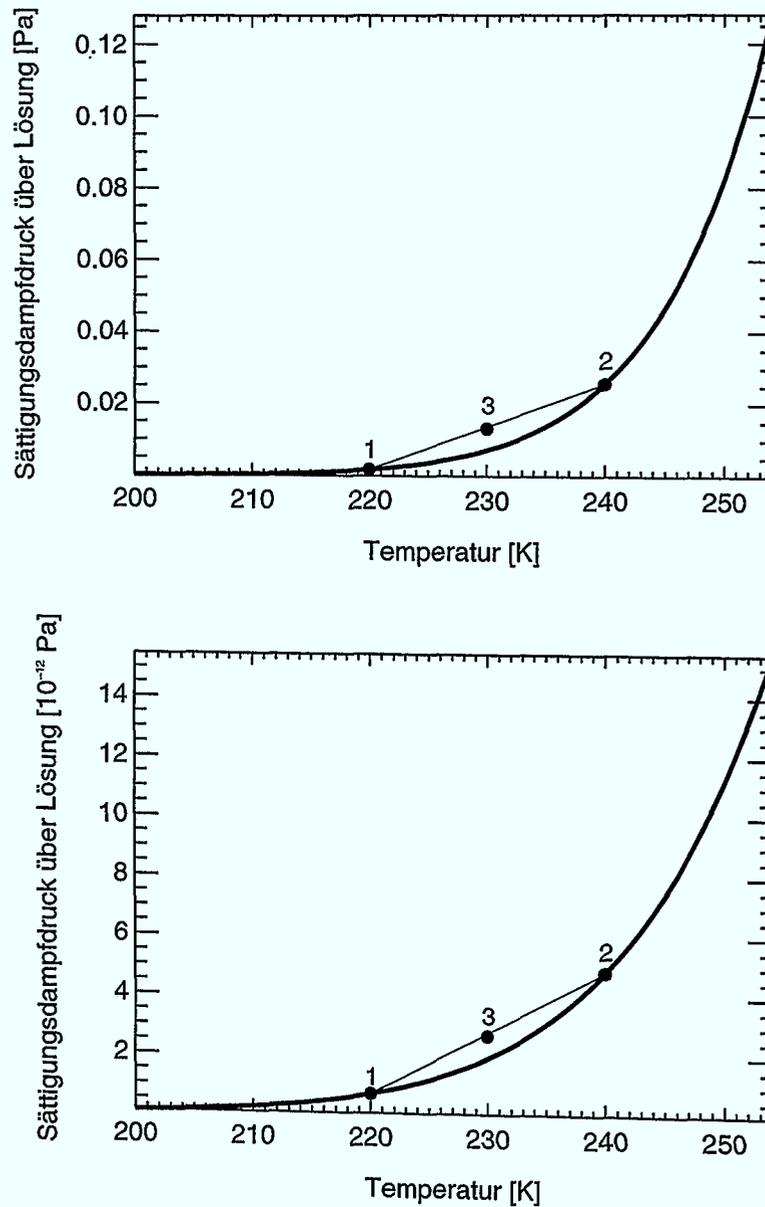


Abbildung 5.7: Sättigungsdampfdruckkurven von  $H_2O$  (oben) und  $HNO_3$  (unten) über einer ternären  $H_2SO_4/H_2O/HNO_3$  Lösung (LUO ET AL. (1995)). Die Punkte 1 und 2 beschreiben die Anfangszustände der Luftpakete, und 3 das resultierende Luftpaket, wenn die Luftpakete 1 und 2 miteinander vermischt werden.

Sättigungsverhältnis über der Lösung berechnet. Für zwei Luftpakete mit einem  $\text{H}_2\text{O}$  Sättigungsverhältnis von 0.8 bei 230 K wird eine Temperaturdifferenz von 15 K benötigt. Betrug das Sättigungsverhältnis dagegen in den Ausgangsluftpaketen 0.9, so wird nur noch eine Temperaturdifferenz von 7.4 K benötigt. Es zeigt sich, daß die benötigten Temperaturdifferenzen geringer sind, je höher das Sättigungsverhältnis und je niedriger die Temperatur der Ausgangsluftpakete war (Abbildung 5.8).

Dabei sind die Temperaturdifferenzen für  $\text{H}_2\text{O}$  etwas geringer als für  $\text{HNO}_3$ . Beträgt das Sättigungsverhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  über der Lösung in beiden Luftpaketen 0.9, so wird um eine Sättigung von  $\text{H}_2\text{O}$  im vermischten Luftpaket ( $T = 200$  K) zu erreichen eine Temperaturdifferenz von 5.3 K benötigt, für  $\text{HNO}_3$  dagegen wird eine Temperaturdifferenz von 6.3 K (bei einem Sättigungsverhältnis von  $\text{HNO}_3$  über der Lösung von ebenfalls 0.9) benötigt.

Um bei der Berechnung der Vermischung den Radius und die Zusammensetzung des Partikels in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte der Luftpakete berücksichtigen zu können, wurde die Vermischung nochmals unter Berücksichtigung der oben genannten Parameter berechnet. Für die Bestimmung der Zusammensetzung wurde, wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, angenommen, daß sich der Wasserdampfdruck über dem Aerosolpartikel im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet.

Dabei wurde vorausgesetzt, daß das Partikel des zweiten Luftpakets die gleiche Zusammensetzung und den gleichen Radius wie das Partikel im ersten Luftpaket besitzt und das in beiden Luftpaketen die relative Feuchte gleich ist. Berechnungen der Massenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur und relativen Feuchte haben gezeigt, daß die Annahme der gleichen Zusammensetzung für Partikel mit Radien größer  $0.01 \mu\text{m}$  gerechtfertigt ist, sofern sich die relative Feuchte nicht ändert.

Nach Vermischung der Luftpakete wird für die neuen Umgebungsbedingungen ( $p, T, p_{na}, p_w$ ) das resultierende Sättigungsverhältnis über dem Partikel für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  mit ( $p_w = p_w^{sol} S_w^{sol}(T)$  und  $p_{na} = p_{na}^{sol} S_{na}^{sol}(T)$ )

$$S_w^{sol} = \frac{T}{2} \left( \frac{S_w^{sol}(T_1) p_w^{sol}(T_1)}{T_1} + \frac{S_w^{sol}(T_2) p_w^{sol}(T_2)}{T_2} \right) \frac{1}{p_w^{sol}(T)} \quad (5.9)$$

$$S_{na}^{sol} = \frac{T}{2} \left( \frac{S_{na}^{sol}(T_1) p_{na}^{sol}(T_1)}{T_1} + \frac{S_{na}^{sol}(T_2) p_{na}^{sol}(T_2)}{T_2} \right) \frac{1}{p_{na}^{sol}(T)} \quad (5.10)$$

berechnet. Die Anfangsbedingungen ( $T = 200$  K,  $RH = 80\%$ ) im ersten Luftpaket wurden nicht verändert, die Temperatur im zweiten Luftpaket jedoch wurde variiert ( $T = [200, \dots, 210$  K],  $RH = 80\%$ ).

Die aus der Vermischung zweier Luftpakete resultierenden Sättigungsverhältnisse sind in Abbildung 5.9 für verschiedene Partikelradien dar-

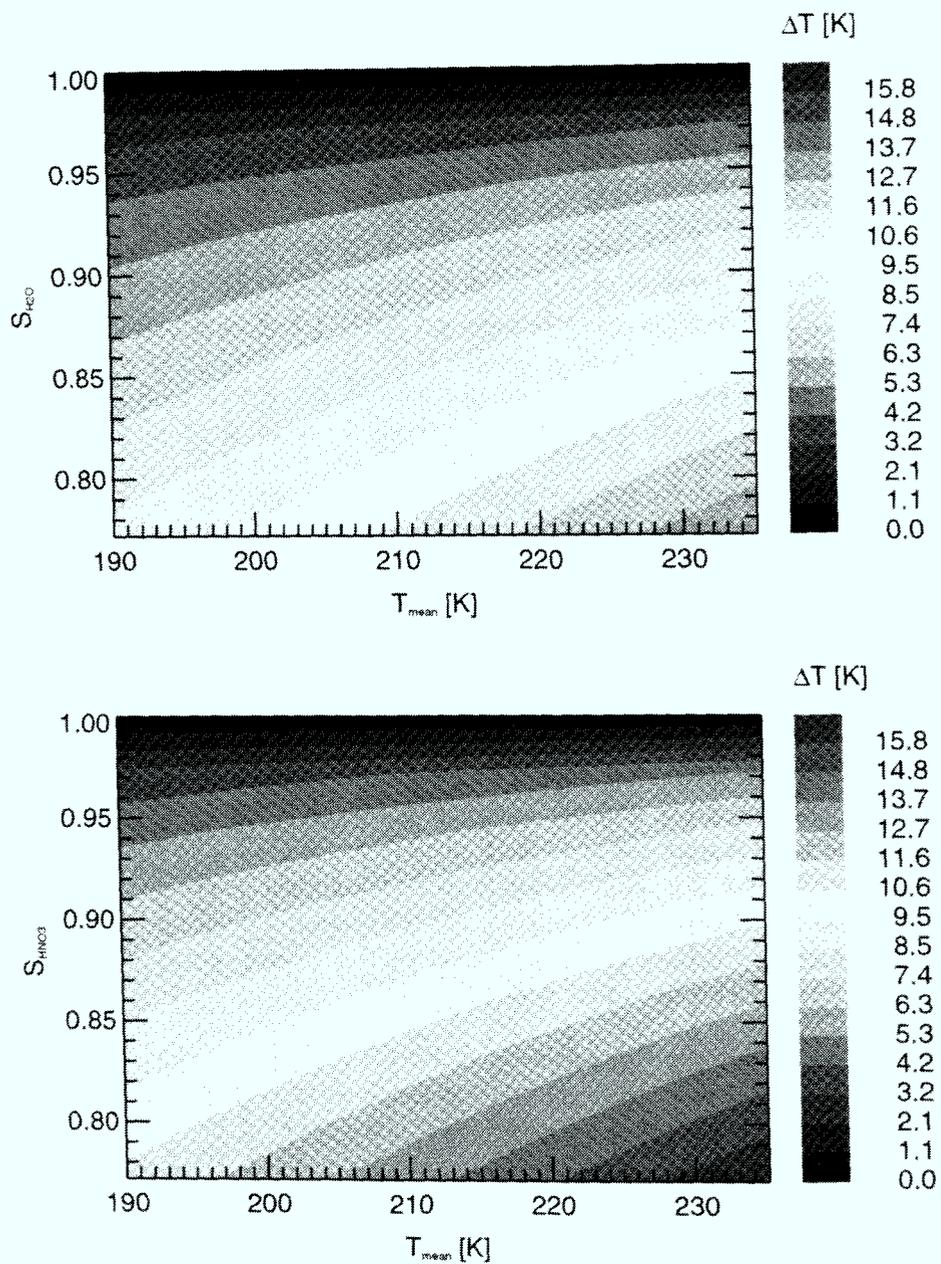


Abbildung 5.8: Temperaturdifferenzen die benötigt werden, damit aus der Vermischung zweier Luftpakete Sättigung von  $\text{H}_2\text{O}$  (oben) bzw.  $\text{HNO}_3$  (unten) über einer ternären  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Lösung mit konstanter Zusammensetzung resultiert.

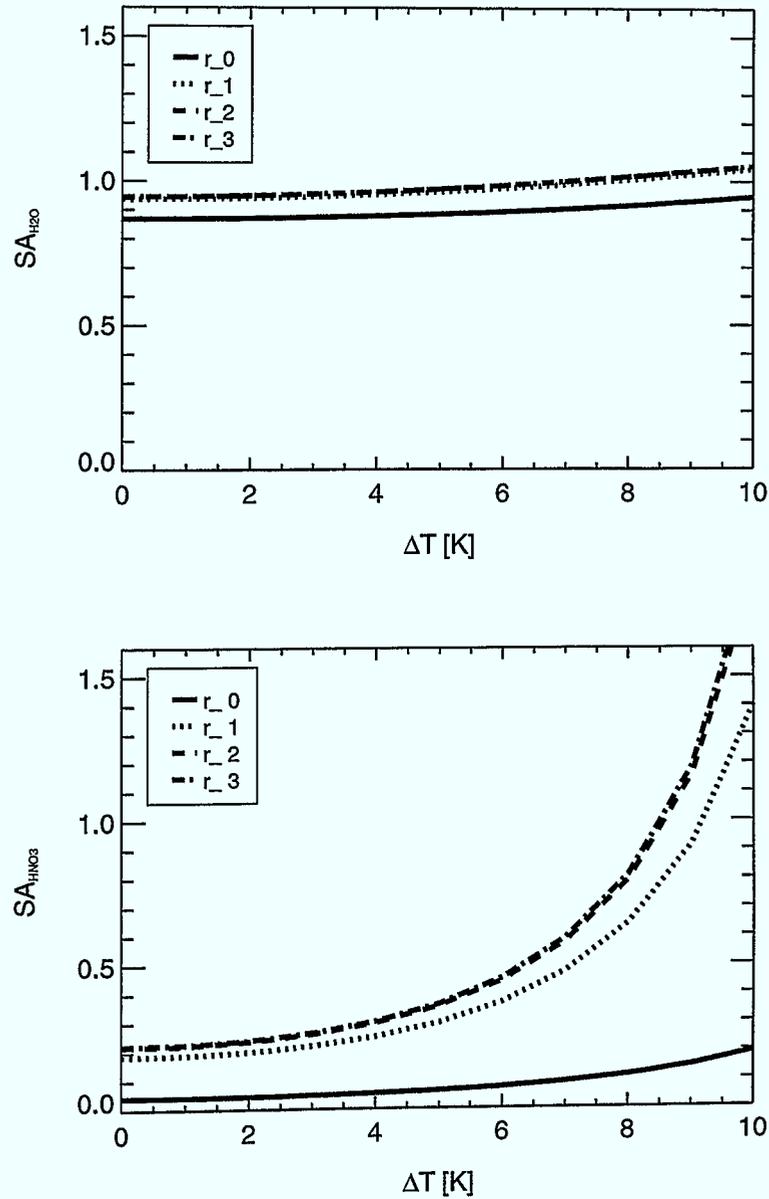


Abbildung 5.9: Aus der Vermischung resultierende Sättigungsverhältnisse von  $H_2O$  und  $HNO_3$  über dem Partikel in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz der Ausgangsluftpakete für verschiedene Partikelradien ( $r = 0.01, 0.1, 1, 10 \mu m$ ,  $\Delta T = T_2 - T_1$ ,  $RH_1 = RH_2 = 80\%$ ).

gestellt. Dabei haben die Partikel im vermischten Luftpaket den gleichen Radius wie die Partikel in den Ausgangsluftpaketen. Es zeigt sich, daß  $\text{HNO}_3$  bei geringeren Temperaturdifferenzen Sättigung erreicht als Wasser. Während das Sättigungsverhältnis von  $\text{HNO}_3$  von 0.2 auf 1.5 zunimmt, erreicht  $\text{H}_2\text{O}$  nur geringe Übersättigungen mit Sättigungsverhältnissen von knapp über eins.

Die obigen Rechnungen zeigen, daß durch die Vermischung durchaus Übersättigungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  über dem Aerosolpartikel auftreten und somit auch einen Einfluß auf Kondensationsprozesse haben können. Um abzuschätzen, wie stark dieser Einfluß ist und wie sich die erhöhte Kondensation auf die Partikelverteilung auswirkt, sind jedoch weitere Studien nötig.

## Kapitel 6

# Bildungs- und Wachstumsprozesse von Aerosolen während STREAM 1998

Messungen der STREAM 1998 (Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements 1998) Kampagne zeigen während des Fluges vom 15. Juli 1998 in der Troposphäre ein Gebiet mit hohen Ozonkonzentrationen, niedrigen Wasserdampfmischungsverhältnissen und geringen Feuchten. Dies deutet darauf hin, daß hier durch die Ausbildung eines Filaments ein Eintrag von stratosphärischer Luft in die Troposphäre stattgefunden hat.

Die Wasserdampfmischungsverhältnisse erreichen am Rande des Filaments im Vergleich zu den anderen gemessenen Komponenten jedoch nur sehr langsam die troposphärischen Werte. Eine mögliche Erklärung ist, daß Kondensationsprozesse mit anschließender Sedimentation der Partikel stattgefunden hat, so daß  $H_2O$  aus der Luftmasse entfernt wurde. Im folgenden soll mit dem mikrophysikalischen Boxmodell untersucht werden ob hierfür  $H_2SO_4/H_2O/HNO_3$  Partikel in Frage kommen oder ob es sich bei den Kondensationsprozessen um Partikel mit anderen Zusammensetzungen gehandelt hat.

Unabhängig von den Kondensations- und Sedimentationsprozessen sollen auch Nukleationsprozesse untersucht werden. Da der Eintrag von stratosphärischer Luft in die Troposphäre zu einer Vermischung beider Luftmassen führt, kann es zu einer Neubildung von Partikeln kommen (Abschnitt 5.1). Mit Hilfe des Boxmodells soll untersucht werden ob Nukleation stattgefunden hat und wie hoch die Anzahl der neugebildeten Partikel war.

## 6.1 Die meteorologischen Bedingungen

Zur Interpretation der meteorologischen Bedingungen am 15. Juli 1998 wurden die Modelldaten des ECMWF Modells (European Centre for Medium Range Weather Forecasts, Reading, Grossbritannien) herangezogen. Die Daten lagen in der Auflösung T106 vor, d. h. in einer horizontalen Auflösung von  $1.125^\circ \times 1.125^\circ$  mit einer vertikalen Unterteilung in 25 isobare Schichten. Die zeitliche Auflösung der Daten betrug 6 Stunden.

Die aus den ECMWF Datensätzen berechnete Potentielle Vorticity (PV) zeigt für den 15. Juli 1998 über der Hudson Bay einen durch hohe PV-Werte gekennzeichneten Trog, der kalte, polare Luft heranzführt (Abbildung 6.1). Auch in den Satellitenbildern des GOES-8 Wasserdampfkanals sind die trockenen, stratosphärischen Luftmassen deutlich zu erkennen. Zudem ist in den Satellitenbildern eine deutliche Filamentierung zu erkennen, die auf einen verstärkten Austausch zwischen stratosphärischen und troposphärischen Luftmassen schließen läßt (BEUERMANN (2000)).



Abbildung 6.1: Aus den ECMWF-Analysen berechnete PV für den 16. Juli 1998, 00:00 UTC ( $\Theta = 330$  K).

Solche feinskaligen Strukturen können vom ECMWF-Modell nicht aufgelöst werden, jedoch wurden in den letzten Jahren Verfahren entwickelt, die anhand der ECMWF oder UKMO (United Kingdom Meteorological Office) Windfelder den Transport von Luftpaketen für eine Vielzahl von Trajektorien berechnen um somit höher aufgelöste Modelldaten zu erhalten. Ein solches Verfahren ist z.B. die Reverse-Domain-Filling (RDF) Methode (SUTTON ET AL. (1994)). Wie wichtig die zusätzliche Anwendung dieser Verfah-

ren für die Interpretation der Meßdaten ist, wird im nächsten Abschnitt 6.2 deutlich.

Um einen Einblick in die meteorologische Situation zu bekommen sind die von den ECMWF-Analysen wiedergegebenen großskaligen Strukturen ausreichend. Die Abbildung 6.2 zeigt die zeitliche Entwicklung der PV, entsprechend dem Flugniveau, auf der 330 K Fläche. Am 12. Juli 1998, 78 Stunden vor dem Flug, befand sich die Westküste von Alaska unter Tiefdruckeinfluß. Der zugehörige Höhentrog zeichnet sich im 330 K Niveau deutlich durch die polare, stratosphärische Luft ab ( $PV > 2$ ). Der Trog schwächte sich zum 14. Juli 1998 12 UTC ab, bildete jedoch ein Filament aus, das sich ablöste und in den folgenden 36 Stunden nach Westen, in die Region, wo der Flug stattfand, zog. Im gleichen Zeitraum bildete sich im Norden Kanadas ein weiterer Trog aus, der sich bis zur Hudson Bay ausdehnte und dabei mit dem abgelösten Filament verschmolz.

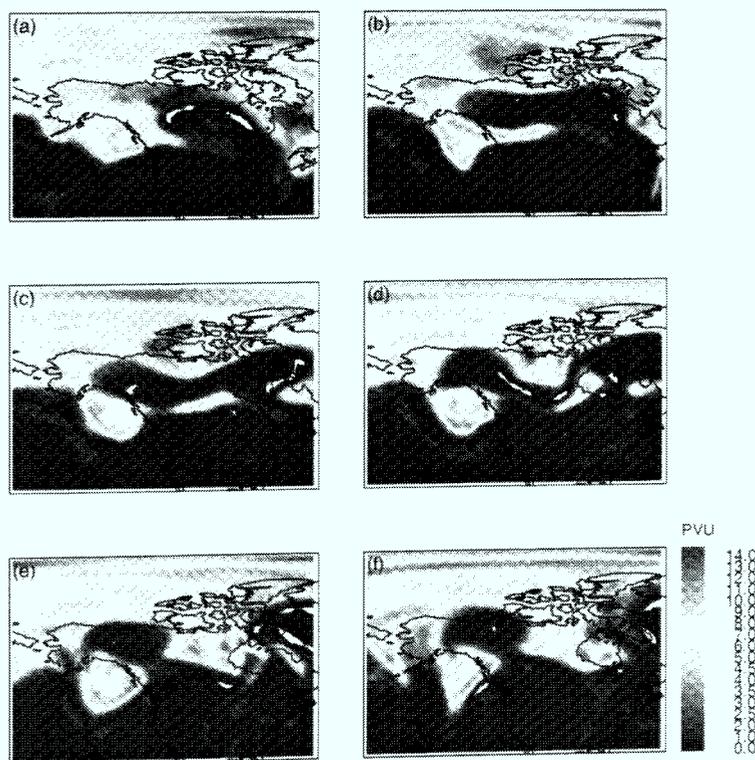


Abbildung 6.2: Zeitliche Entwicklung der PV (ECMWF) auf dem 330 K Niveau zu den Zeitpunkten: (a) 12. Juli 1998 18 UTC, (b) 14. Juli 1998 00 UTC, (c) 14. Juli 12 UTC, (d) 15. Juli 1998 00 UTC, (e) 15. Juli 1998 12 UTC und (f) 16. Juli 1998 00 UTC.

## 6.2 Der STREAM Flug vom 15. Juli 1998

Ziel der in Timmins, Kanada durchgeführten STREAM 1998 Kampagne war es, den Stratosphären-Troposphären Austausch im Bereich des polaren Strahlstroms assoziiert mit der Polarfront zu untersuchen. Als Trägerplattform diente die 'Cessna Citation' der Technischen Universität Delft, Niederlande. An Bord befanden sich u.a. das Fast In situ Stratospheric Hygrometer (FISH, ZÖGER ET AL. (1999)) zur Messung des Gesamt-H<sub>2</sub>O (gasförmiger und partikulärer Wasseranteil) und ein Chemilumineszenzmonitor (BREGMAN ET AL. (1995)) zur Messung des Ozons.

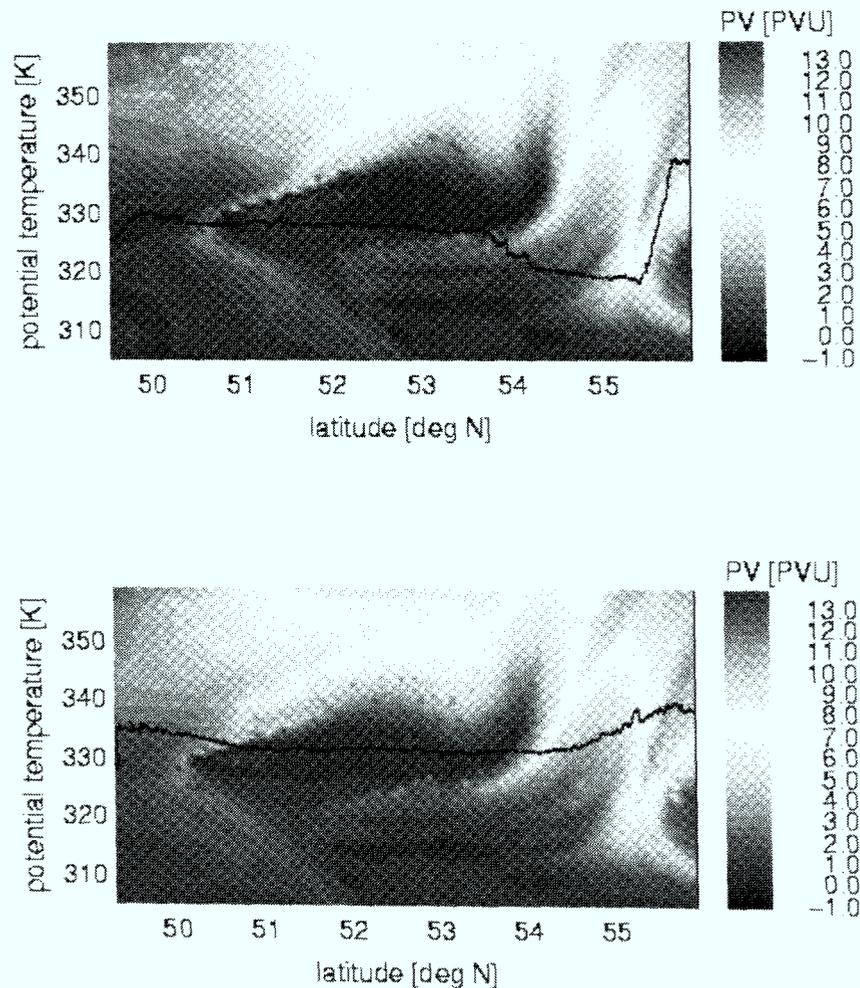


Abbildung 6.3: Mit der RDF Methode berechnete Vertikalschnitte der potentiellen Vorticity für den Flug am 15. Juli 1998, unterteilt nach Hinflug (oben) und Rückflug (unten). Die schwarze durchgezogene Linie markiert die Flugroute (BEUERMAN (2000)).

Der Flug wurde am 15. Juli 1998 um 22.00 Uhr gestartet und verlief in nordwestlicher Richtung auf einer Höhe von 7.8 km. Um 00:18 erreichte die 'Cessna' den nördlichsten Punkt der Fluges und flog in einer Flughöhe von 9.8 km wieder zurück. Der mit der RDF-Methode berechnete Vertikalschnitt durch die PV zeigt eine starke Filamentierung im Bereich der Flugroute (Abbildung 6.3).

Der Hinflug erfolgte auf einen Niveau von 328 K überwiegend in der Troposphäre, jedoch wurden einige kleinere stratosphärische Filamente gestreift. Um 00:10 Uhr streifte die 'Cessna' ein größeres, tiefer reichendes Filament, stieg auf und flog direkt in die Stratosphäre hinein. Um 00:35 verließ die Cessna diese wieder und flog auf einem Niveau von 332 K in der Troposphäre wieder zurück nach Timmins.

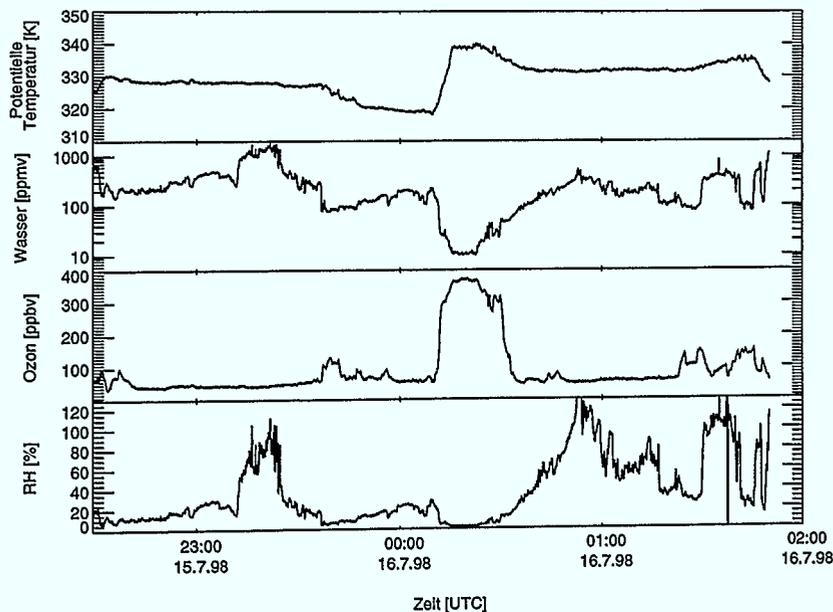


Abbildung 6.4: Messungen der potentiellen Temperatur, Wasser, Ozon und relativer Feuchte während des STREAM Fluges vom 15. Juli 1998.

Abbildung 6.4 zeigt die Messungen von Wasser und Ozon sowie die potentielle Temperatur und die relative Feuchte während des Fluges. In den Messungen sind die Filamente, die während des Fluges gestreift wurden anhand der lokalen Extrema in den Ozon- und Wasserkonzentrationen (22:30 bis 22:45, 23:35 bis 00:05, 00:45 bis 00:50 und 01:20 bis 01:35) zu erkennen. Deutlich in Erscheinung tritt der Bereich in dem sich die 'Cessna' in der Stratosphäre befand (Extrema mit hohen Ozon- und niedrigen Wasserdampfkonzentrationen).

Auffallend ist, daß die die Wasserdampfkonzentrationen im Vergleich zu den Ozonkonzentrationen nur sehr langsam die troposphärischen Werte erreichen. Durch welche Prozesse diese reduzierten  $\text{H}_2\text{O}$  Konzentrationen verursacht wurden, soll im folgenden näher untersucht werden.

### 6.3 Tracer/Tracer Korrelationen

Die Messungen während des Fluges vom 15. Juli 1998 zeigen, daß die Wasserdampfkonzentrationen im Vergleich zu den anderen Komponenten nur sehr langsam die troposphärischen Werte erreichen. Dieses Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß sich Eispartikel gebildet haben, die durch aussedimentieren die Gasphase entleert haben.

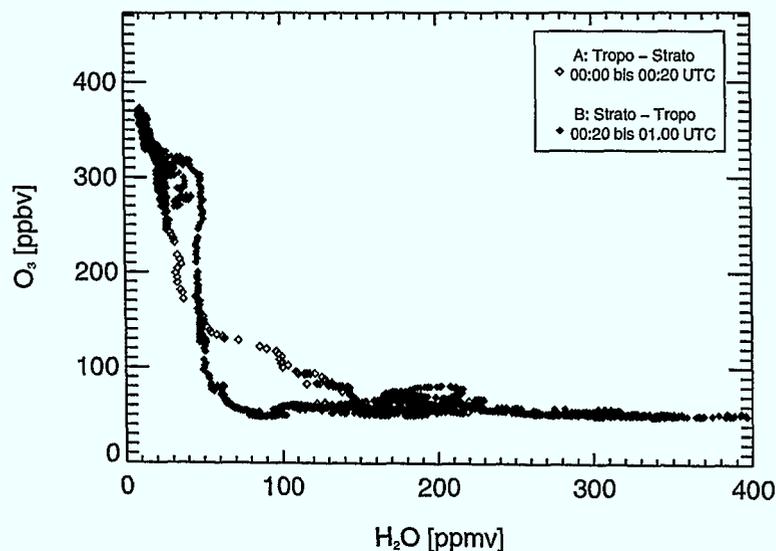


Abbildung 6.5: Korrelation von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  für den Zeitraum von 00 UTC bis 01 UTC unterteilt in zwei Bereiche: Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre (00:00–00:20) und Übergang von Stratosphäre wieder zurück in die Troposphäre (00:20–01:00).

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden die Messungen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  für den Zeitbereich, in dem sich die 'Cessna' in der stratosphärischen Luft befand (00 bis 01 UTC), korreliert und nach Eintritt und Austritt aus der Stratosphäre unterteilt. Die Korrelation für den Eintritt in die Stratosphäre zeigt die typische Mischungsschicht, die den Übergang zwischen troposphärischen und stratosphärischen Luftmassen markiert (BUJOK (1998), BEUERMANN (2000)). Die Korrelation des Austritts aus der Stratosphäre dagegen

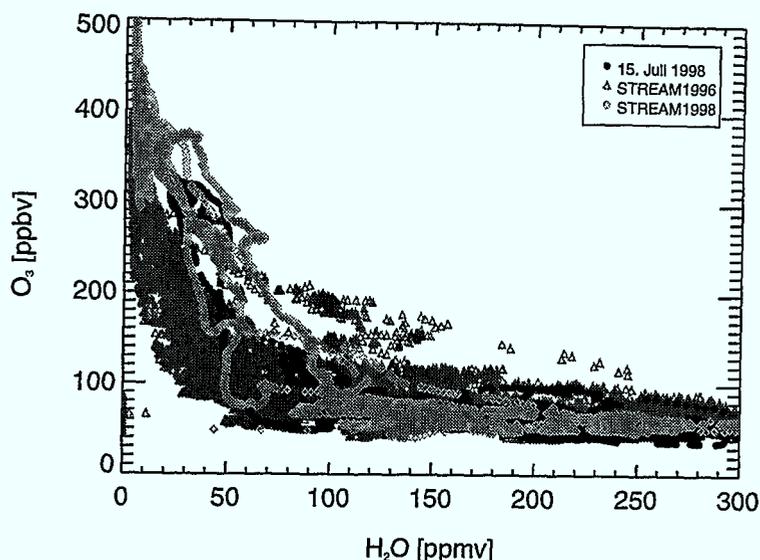


Abbildung 6.6: H<sub>2</sub>O/O<sub>3</sub> Korrelationen der Messungen des Fluges vom 15. Juli 1998, der übrigen Messungen der STREAM 1998 Kampagne und die Messungen der STREAM 1996 Kampagne.

zeigt die 'L' Form, die man theoretisch erhalten würde, wenn stratosphärische und troposphärische Luftmassen exakt getrennt wären (Abbildung 6.5).

Jedoch existiert generell ein Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre, der aufgrund der Vermischung der Luftmassen zur Ausbildung einer Mischungsschicht führt. Die hier gemessenen geringen Wasserdampfkonzentrationen lassen daher darauf schließen, daß diese Luftmasse dehydriert wurde. Ebenfalls zeigt die Korrelation im vertikalen Ast einen Bereich mit erhöhten Wasserdampfkonzentrationen, die jedoch noch im Bereich der Variabilität liegen. Dieses Verhalten wird auch durch die Korrelation des Fluges vom 15. Juli 1998 gegenüber den übrigen Flügen der STREAM 1998 Kampagne und der von STREAM 1996 wiedergegeben (Abbildung 6.6).

## 6.4 Kondensationsprozesse

Mit Hilfe des Boxmodells soll nun untersucht werden, ob sich die fehlenden Wasserdampfkonzentrationen durch Kondensationsprozesse von H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub> auf dem flüssigen Sulfataerosol erklären lassen. Hierzu wurden Trajektorien an jedem Punkt der Messung gestartet ( $\Delta t=1$  s) und über 10 Tage zurückgerechnet.

Aus der Vielzahl der Trajektorien wurde eine Trajektorie im Zeitbereich des Austritts aus der Stratosphäre (00:20–01:00) ausgewählt. Die selektierte Trajektorie wurde um 00:39 UTC gestartet. Am 11. Juli beginnt die Temperatur stark abzunehmen, von 228 K auf 218 K ( $\Delta T = 20$  K). Nach Erreichen des Minimums am 14. Juli 1998 nimmt die Temperatur wieder zu und erreicht am 16. Juli 1998 um 00:39, zum Zeitpunkt des Fluges, eine Temperatur von 235 K.

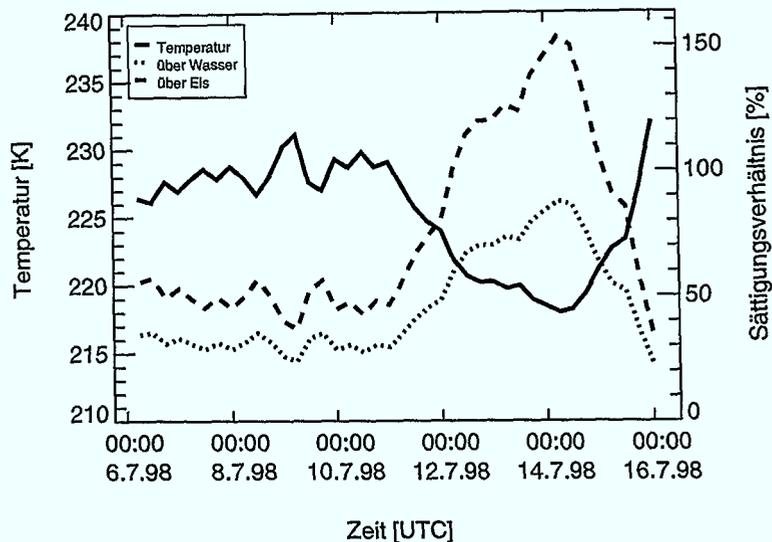


Abbildung 6.7: Temperatur und Sättigungsverhältnisse über Wasser und Eis entlang der selektierten Trajektorie ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 137$  ppmv).

Für die selektierte Trajektorie wurden die Sättigungsmischungsverhältnisse über Eis und Wasser berechnet. Dabei wurde angenommen, das sich vorher mehr  $\text{H}_2\text{O}$  in der Atmosphäre befunden haben muß, daß durch die Eispartikelbildung aus der Gasphase entfernt wurde.

Für die Bildung von Eispartikeln wird ein Sättigungsverhältnis von 80% über Wasser benötigt (JENSEN ET AL. (1994)) und 130% bis 150% über Eis bei Temperaturen  $T < 240$  K (TABAZADEH ET AL. (1997)). Um diese Sättigungen zu erreichen, müssen vorher mindestens 125 ppmv  $\text{H}_2\text{O}$  in der Atmosphäre vorhanden gewesen sein. Gemessen wurden 107 ppmv, d. h. 18 ppmv weniger. Im folgenden wird angenommen, daß sich vorher 137 ppmv in der Atmosphäre befunden haben, also 30 ppmv mehr als gemessen wurde.

Zusätzlich wird angenommen, daß die Aerosole flüssig sind und erst frieren können wenn diese auf  $1 \mu\text{m}$  Radius angewachsen sind und ab  $10 \mu\text{m}$  Radius aussedimentieren können (MEILINGER ET AL. (1999), MÜLLER UND PETER (1992)).

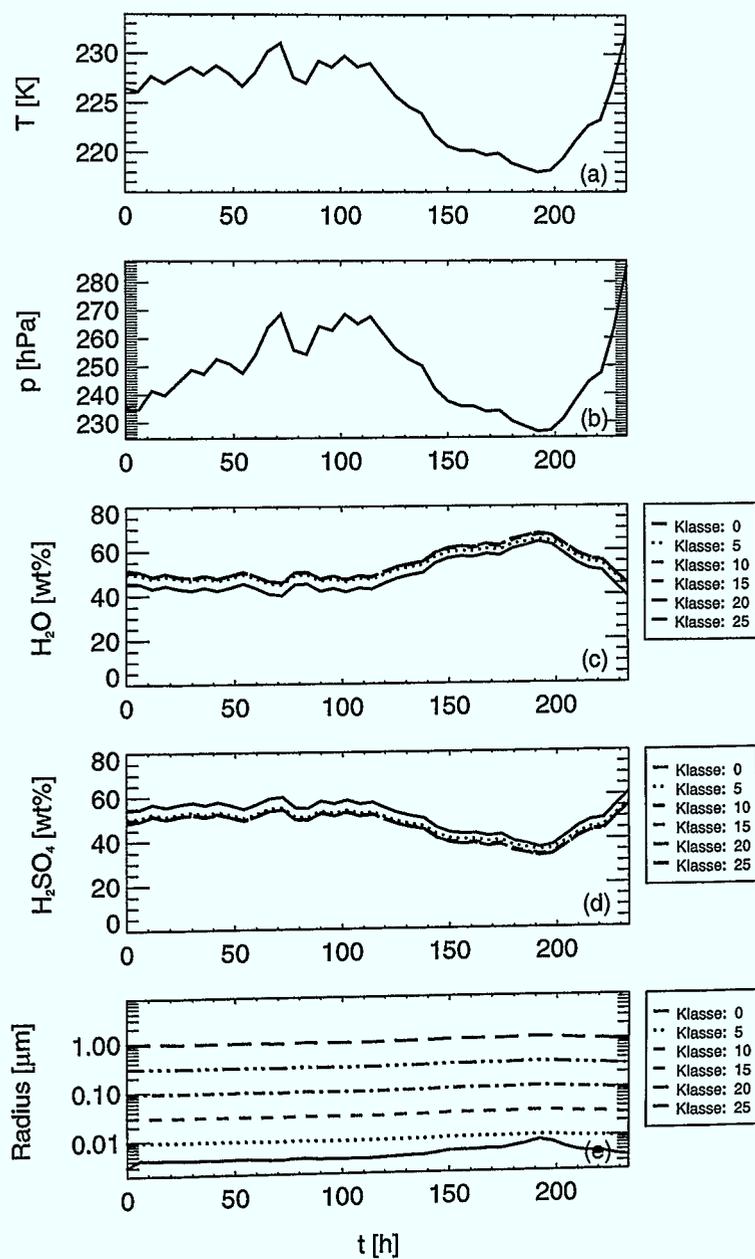


Abbildung 6.8: Zeitliche Entwicklung des  $H_2SO_4/H_2O/HNO_3$  Partikelensembles durch Diffusion (mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus). Dargestellt sind: (a) Temperatur, (b) Druck, (c) Massenanteil von  $H_2O$ , (d) Massenanteil von  $H_2SO_4$  und (e) Radius der Partikel.

Atmosphärenparameter	
$T$	226 K
$p_{air}$	235 hPa
$\mu_{H_2O}$	137 ppmv
$\mu_{HNO_3}$	0.4 ppbv
$\mu_{H_2SO_4}$	0.6 ppbv
$r_{min}$	0.003 $\mu m$
$r_m$	0.08 $\mu m$
$\sigma_s$	1.8
$n_{tot}$	$1 \cdot 10^9 m^{-3}$
$N$	26

Tabelle 6.1: Parameter für die Kondensationsberechnung entlang der selektierten Trajektorie.

Die Berechnung mit dem Boxmodell jedoch läßt keine signifikante Kondensation erkennen. Die Ergebnisse zeigen, daß bei diesen Temperaturen wie erwartet kein  $HNO_3$  (Abschnitt 4.4) aufgenommen wurde und auch nur geringe Mengen von  $H_2O$  auf den Partikeln kondensieren, die nicht ausreichen, um diese signifikant anwachsen zu lassen.

Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß zwar Eispartikel gebildet wurden, jedoch aus Partikeln mit einer anderen Zusammensetzung als  $H_2SO_4/H_2O$  bzw.  $H_2SO_4/H_2O/HNO_3$ . Diese Schlußfolgerung wird durch die Ergebnisse von MURPHY ET AL. (1998) und CHEN UND KREIDENWEIS (1998) bestätigt, die die Zusammensetzung von Aerosolen in der Tropopausenregion gemessen haben. Die Messungen zeigten, daß die Eispartikel eine andere Zusammensetzung als die Mehrzahl der Partikel aufwiesen.

## 6.5 Nukleationsprozesse

An Bord der 'Cessna Citation' befand sich der 'condensation particle counter' (CPC) und der 'optical particle counter' (OPC, SCHRÖDER UND STRÖM (1997)), mit dem die Gesamtpartikelanzahl von Partikeln mit Durchmesser  $dp > 6$  nm,  $dp > 18$  nm und  $dp > 120$  nm gemessen wurde (Abbildung 6.9).

Um abzuschätzen wieviele Partikel neu gebildet wurden, wurden die Messungen der Kanäle mit  $dp > 6$  nm und  $dp > 18$  nm voneinander abgezogen. Aus der Differenz der Partikelmessung kann angenommen werden, daß sich in dem Zeitraum während in der stratosphärischen Luft gemessen wurde

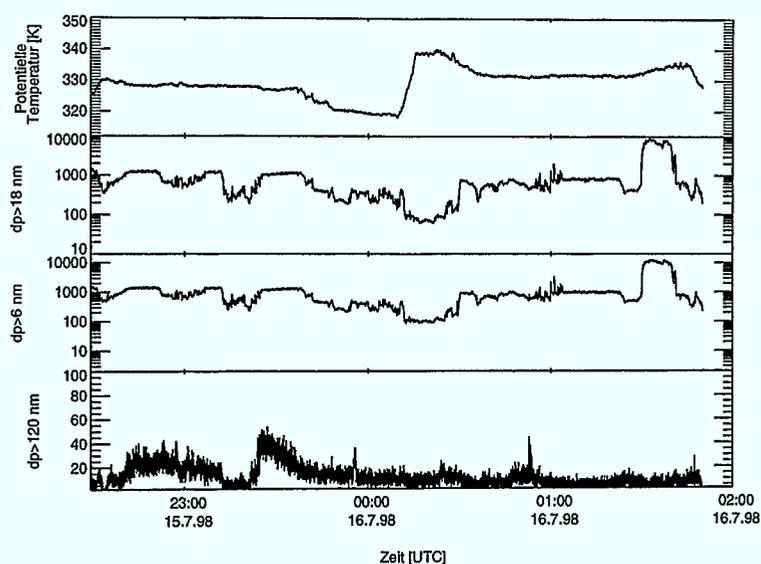


Abbildung 6.9: Messungen der potentiellen Temperatur und der Gesamtpartikelanzahl für Partikel mit Durchmessern von  $dp > 6$  nm,  $dp > 18$  nm und  $dp > 120$  nm (in  $\text{cm}^{-3}$ ) während des STREAM Fluges vom 15. Juli 1998.

(00:00–01:00) ungefähr hundert neue Partikel pro  $\text{cm}^{-3}$  im Bereich von 6 bis 18 nm Durchmesser gebildet haben.

Die Berechnung mit dem Boxmodell wurde für dieselbe Trajektorie wie für die Kondensationsrechnungen durchgeführt. Gestartet wurde diese am 16. Juli 1998 um 00:39 UTC. Da während der STREAM Kampagne kein  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemessen wurde, wurde das  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnis aus den von WEISENSTEIN ET AL. (1997) modellierten Profil abgeschätzt. Aus diesem resultiert ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnis von ca. 0.07 pptv in einer Höhe von 9 km.

Die Ergebnisse des Boxmodells zeigen, daß Nukleation entlang der selektierten Trajektorie aufgetreten ist. Dabei erreichen die Nukleationsraten Werte von bis zu  $13 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Da die Koagulation bei dieser Partikelanzahl recht schwach ist nimmt die Gesamtpartikelanzahl mit der Zeit zu.

Im Bereich von 6 bis 18 nm Durchmesser befinden sich am Ende der Modellrechnung, dies entspricht dem Zeitpunkt zu dem gemessen wurde, etwa hundert neue Partikel pro  $\text{cm}^{-3}$ . Dieser stimmt qualitativ mit dem Wert überein, der zuvor aus der Differenz der Partikelmessung bestimmt wurde.

Die Ergebnisse des Boxmodells zeigen, daß es durchaus möglich ist, daß durch Vermischung von stratosphärischer und troposphärischer Luft und den

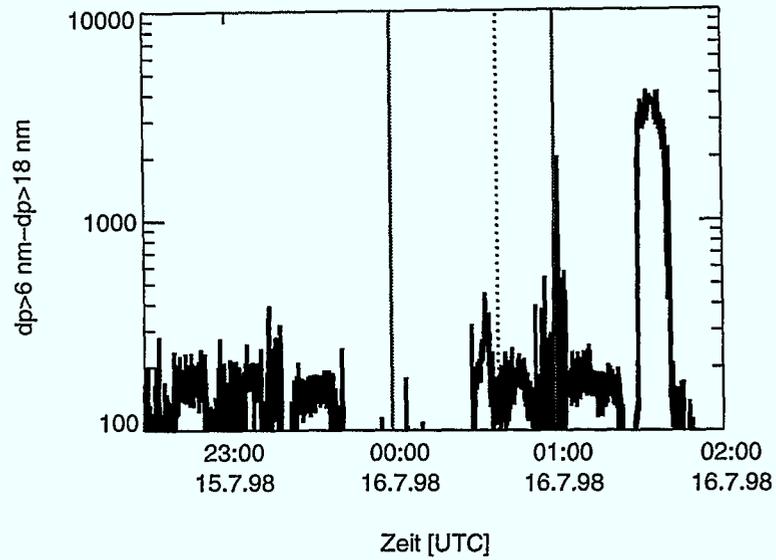


Abbildung 6.10: Differenz der Partikelmessungen mit Durchmessern  $dp > 6 \text{ nm}$  und  $dp > 18 \text{ nm}$  in  $\text{cm}^{-3}$ . Die durchgezogenen Linien markieren den Bereich in dem sich die 'Cessna' in der Stratosphäre befand und die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt an dem die Trajektorie gestartet wurde.

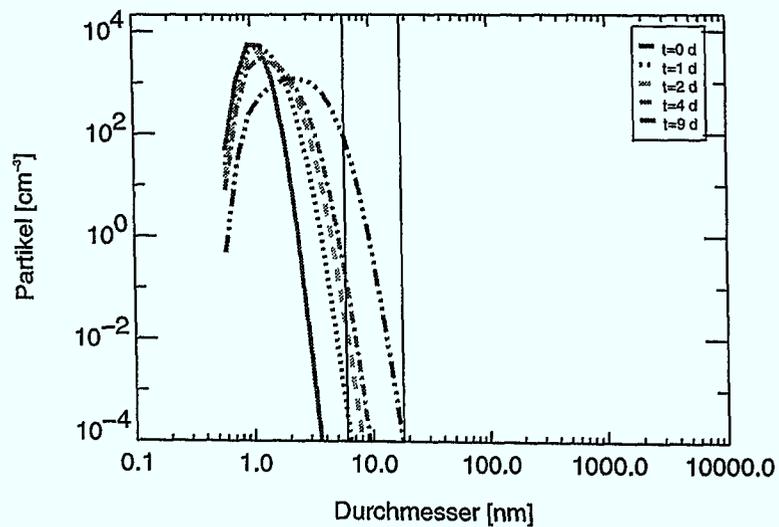


Abbildung 6.11: Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Nukleation und Koagulation entlang der selektierten Trajektorie. Die durchgezogenen Linien markieren den Bereich von 6 bis 18 nm Durchmesser.

daraus resultierenden Temperaturfluktuationen neue Partikel gebildet wurden. Weitere Studien mit gemessenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mischungsverhältnissen sind jedoch nötig, um die Anzahl der neugebildeten Partikel genauer bestimmen zu können.

## Kapitel 7

# Transport von H<sub>2</sub>O durch die Tropopause

Die Tropopause stellt die Grenze dar, die die troposphärische Luft von der stratosphärischen trennt und einen Transport zwischen diesen beiden Schichten prinzipiell verhindert. Ein Stratosphären–Troposphären Austausch ist jedoch entlang von isentropen Flächen, die die Tropopause schneiden, möglich. Messungen der Wasserdampfverteilung mit dem auf dem 'Upper Atmosphere Research Satellite' (UARS) installierten 'Halogen Occultation Experiment' (HALOE) zeigen eine deutliche Trennung von stratosphärischer und troposphärischer Luft, die darauf schließen läßt, daß Wasser das von der Troposphäre in die Stratosphäre transportiert wird, relativ schnell abgebaut wird oder erst gar nicht in die Stratosphäre transportiert wird. Im folgenden soll mit dem Chemisch Lagrangeschen Modell für die Stratosphäre (CLaMS für 'Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere', MCKENNA ET AL. (2001a,b)) untersucht werden inwieweit Mischungs- und Kondensationsprozesse zum Erhalt der mit HALOE gemessenen Wasserdampfverteilung beitragen können.

### 7.1 Isentroper Transport

Der globale Stratosphären-Troposphären Austausch erfolgt in der Atmosphäre über die Brewer–Dobson–Zirkulation (BREWER (1949)). Die Brewer–Dobson–Zirkulation, die anhand von Wasserdampfmessungen in der Stratosphäre entdeckt wurde, besteht aus einer einzelnen mittleren meridionalen Zelle in jeder Hemisphäre mit einer aufsteigenden Bewegung durch die tropische Tropopause in die Stratosphäre. Die Brewer–Dobson–Zirkulation

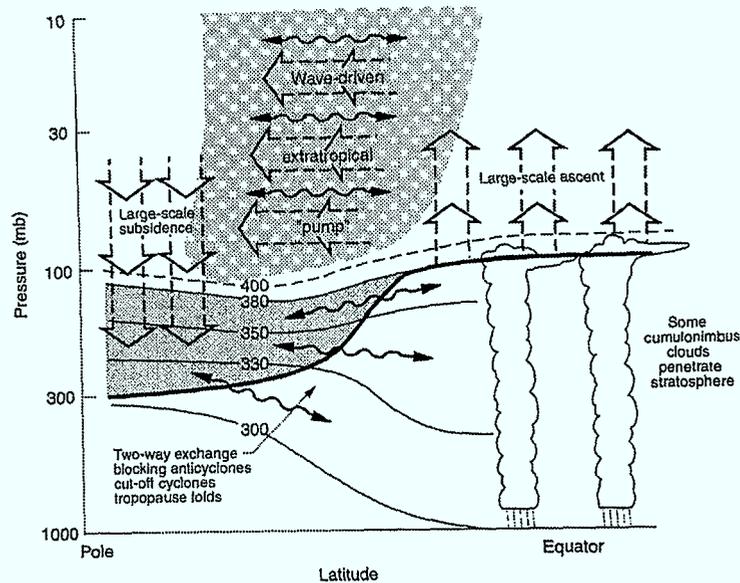


Abbildung 7.1: Dynamische Aspekte des Stratosphären–Troposphären Austauschs. Die dicke Linie markiert die Tropopause, die dünnen Linien markieren die Isentropen Flächen in Kelvin. Die Brewer–Dobson–Zirkulation ist durch die offenen Pfeile dargestellt. Die geschwungenen Pfeile markieren den Transport entlang von Isentropen Flächen (aus HOLTON ET AL. (1995)).

transportiert somit in den Tropen troposphärische Luft in die Stratosphäre und in den polaren Breiten, stratosphärische Luft in die Troposphäre.

Die Atmosphäre kann nach HOSKINS (1991) in drei Schichten unterteilt werden, die 'over world', die 'middle world' und die 'under world'. Isentrope Flächen liegen oberhalb der Tropopause in der 'over world', schneiden die Tropopause, aber nicht den Erdboden in der 'middle world' und alle Isentropen sind mit dem Erdboden verbunden in der 'under world' (Abbildung 7.1). Der Transport entlang von Isentropen Flächen erfolgt adiabtisch, während für den Transport durch die Isentropen Flächen diabatische Prozesse benötigt werden (HOLTON (1995)).

Modellrechnungen von CHEN (1995) zeigen, daß in der 'middle world' unterhalb der 330 K Isentropen Fläche der Stratosphären–Troposphären Austausch das ganze Jahr stattfindet, hauptsächlich verursacht durch irreversible Mischung und Transport durch brechende barokline Störungen auf der synoptischen Skala.

Oberhalb der 340 K Isentropen Fläche unterliegt der Stratosphären–Troposphären Austausch dagegen starken jahreszeitlichen Schwankungen. Dabei

findet nur ein schwacher Austausch in der Winterhemisphäre statt, jedoch ein starker Austausch in der Sommerhemisphäre (CHEN (1995)).

## 7.2 Das Chemisch Lagrangsche Modell (CLaMS)

Das am Institut für stratosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich entwickelte Chemisch Lagrangsche Modell für die Stratosphäre (CLaMS) ist ein modular aufgebautes Modell zur Simulation der Chemie und Dynamik in der Stratosphäre (MCKENNA ET AL. (2001a,b)).

Für die Simulationen mit CLaMS wird eine Vielzahl von Trajektorien berechnet. Anschließend werden die Luftpakete initialisiert und entlang der Trajektorien transportiert. Die Chemie innerhalb dieser Luftpakete wird dabei mit einem chemischen Box Modell berechnet.

Die Mischung wird durch die Wechselwirkung der Luftpakete beschrieben. Dabei wird die Intensität der Mischung durch die horizontale Windscherung angetrieben. Nähern sich zwei Luftpakete bis zu einer definierten kritischen Entfernung  $d_{\pm}^c$  an, so verschmelzen diese und ihre Position wird gemittelt. Im umgekehrten Fall dagegen, wenn sich zwei benachbarte Luftpakete weiter als  $d_{\pm}^c$  voneinander entfernen, wird ein zusätzliches Luftpaket hinzugefügt. Dabei ergeben sich die Mischungsverhältnisse der Tracer aus der Interpolation der Tracerkonzentrationen der beiden wechselwirkenden Luftpakete.

Für die kritischen Abstände ergibt sich, bezogen auf den ursprünglichen Abstand  $d_0$  der Luftpakete und der zeitlichen Änderung  $\Delta t$ :

$$d_{\pm}^c = d_0 \exp(\pm \lambda_c \Delta t) \quad (7.1)$$

Dabei beschreibt  $\lambda$  den Lyapunov-Exponent. Dieser ist ein Maß für die zeitintegrierte Streckung (+) oder Stauchung (-) eines individuellen Luftpakets in der Zeit  $\Delta t$ . Überschreitet  $\lambda$  den kritischen Wert von  $\lambda_c$ , so werden zusätzliche Luftpakete erzeugt. Somit bildet  $\lambda_c$  das Kriterium für die Mischung zweier Luftpakete.

## 7.3 Simulationen mit CLaMS

Um den Transport von  $\text{H}_2\text{O}$  entlang von Isentropen zu untersuchen, wurden Simulationen mit CLaMS über einen Zeitraum von 60 Tagen durchgeführt. Hierfür wurde zuerst die Advektion alleine und anschließend wurde zusätzlich zur Advektion die Mischung berechnet. Da ein Großteil der Sulfataerosole in der tropischen Tropopausenregion gebildet wird, und somit  $\text{H}_2\text{O}$  an

diesen kondensieren kann, wurde zusätzlich zur Advektion der Einfluß der Kondensation abgeschätzt. Die Wasserdampfverteilung wurde hierfür mit den HALOE Daten initialisiert (RUSSELL ET AL. (1993)). Die Messungen decken im Laufe eines Jahres einen horizontalen Bereich von  $80^\circ N$  bis  $80^\circ S$  ab, und in der vertikalen von 15 km bis 80 km. Für die Initialisierung wurden die im Zeitraum vom 12. Dezember 1996 bis 3. Februar 1997 gemessenen Daten verwendet.

### 7.3.1 Advektion

Die Simulation wurde am 1. Januar 1997 gestartet und über einen Zeitraum von 60 Tagen die Advektion entlang der 350 K Isentrope berechnet. Initialisiert wurden 6000 Luftpakete. Die Messungen von HALOE liegen zwar oberhalb der 350 K Isentrope, jedoch kann angenommen werden, daß die Form der Wasserdampfverteilung sich in diesem Niveau nicht wesentlich ändert, lediglich die  $H_2O$  Werte sind höher. Die Messungen von Januar bis März 1997 zeigen, daß sich die aus diesen Daten resultierende Verteilung über einen Zeitraum von 10 Wochen nicht wesentlich ändern sollte.

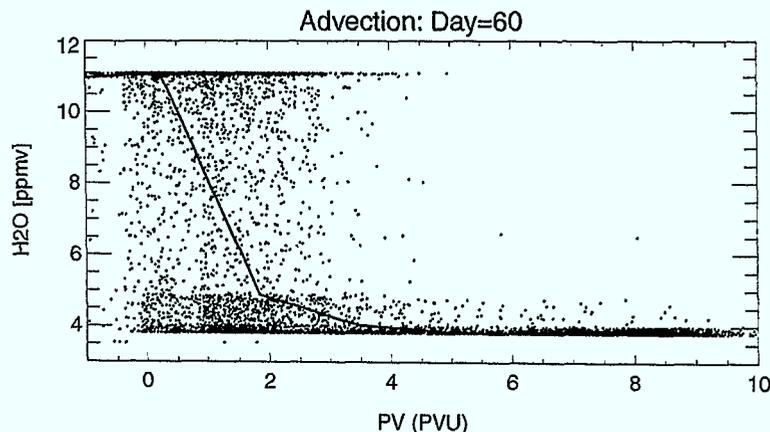


Abbildung 7.2: Ergebnis der Simulation mit CLaMS (nur Advektion). Dargestellt ist der letzte Tag der Simulation. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der für die Initialisierung verwendeten Approximation der HALOE Daten (1. Januar 1997).

Die Initialisierung der Wasserdampfverteilung mit den HALOE Daten ist als Korrelation von PV und  $H_2O$  in Abbildung 7.2 dargestellt. Die PV kann hier als horizontales und vertikales Maß dienen. So entspricht der Bereich mit niedrigen PV-Werten und hohen  $H_2O$ -Werten der Troposphäre und somit den Tropischen Regionen, der Bereich mit hohen PV-Werten und

niedrigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Werten entspricht der Stratosphäre und somit den mittleren und polaren Breiten.

Die Advektion wurde mit Windfeldern des UKMO (United Kingdom Meteorological Office) Datensatzes berechnet. Die horizontale Auflösung dieser Daten beträgt  $2.5^\circ \times 3.75^\circ$  bei 22 vertikalen Schichten von 1000 bis 0.316 hPa bei einer zeitlichen Auflösung von einem Tag.

Das Ergebnis der Simulation mit CLaMS zeigt, daß die Advektion eine starke Streuung der Luftpakete verursacht (Abbildung 7.2). Somit ist, wie erwartet, die Advektion alleine nicht in der Lage die Wasserdampfverteilung aufrechtzuerhalten. Weitere Prozesse die zusätzlich betrachtet werden müssen, sind die Mischung und die Kondensation.

### 7.3.2 Advektion und Mischung

Zusätzlich zur Advektion wurde entlang der Trajektorien Mischung berechnet. Als kritischer Lyapunov-Exponent wurde ein Wert von  $1.2 \text{ Tag}^{-1}$  verwendet. Angetrieben wird die Mischung durch die Windscherung, daher erfolgt diese zeitlich und räumlich inhomogen und ist dort am stärksten, wo die Windscherung am größten ist. Das Ergebnis der Simulation (Abbildung 7.3) zeigt, daß die Mischung die Konzentrationsgradienten reduziert und somit zur Erhaltung der Wasserdampfverteilung beitragen kann.

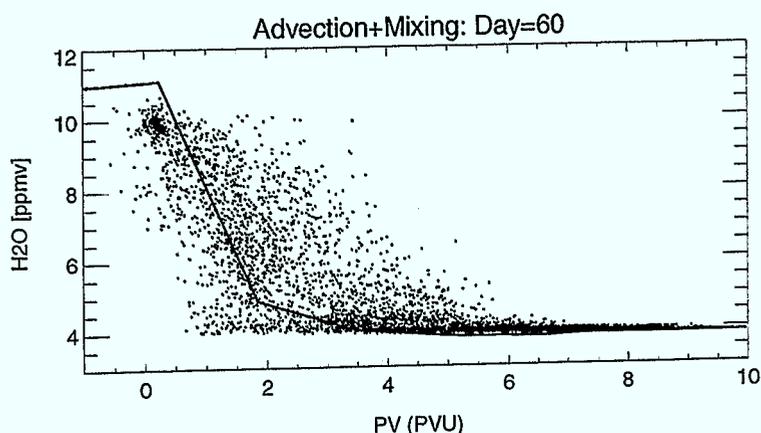


Abbildung 7.3: Ergebnis der Simulation mit CLaMS (Advektion und Mischung). Dargestellt ist der letzte Tag der Simulation. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der für die Initialisierung verwendeten Approximation der HALOE Daten (1. Januar 1997).

### 7.3.3 Advektion und Kondensation

Zusätzlich zur Advektion wurde die Kondensation berücksichtigt. Um den Einfluß der Kondensation abschätzen zu können, wurden in den Ergebnissen nur Luftpakete unterhalb eines kritischen Sättigungswertes geplottet (Abbildung 7.4). Diese zeigen, daß die Kondensation ebenfalls zu Erhaltung der Wasserdampfverteilung beitragen kann.

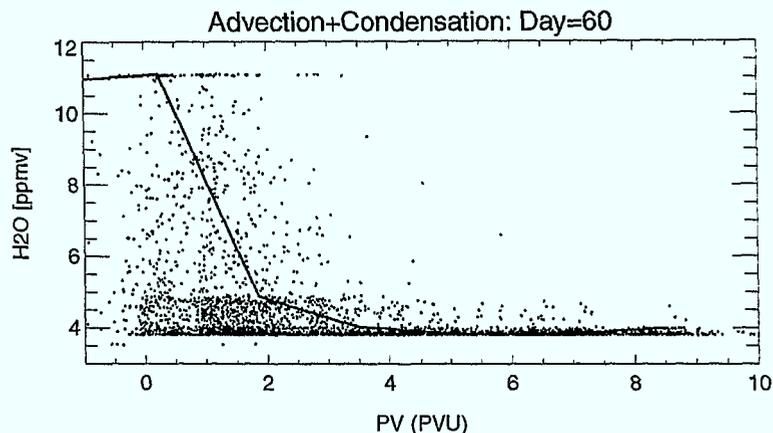


Abbildung 7.4: Ergebnis der Simulation mit CLaMS (Advektion und Kondensation). Dargestellt ist der letzte Tag der Simulation. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der für die Initialisierung verwendeten Approximation der HALOE Daten (1. Januar 1997).

Am letzten Tag der Simulation werden jedoch nur Sättigungsverhältnisse von maximal 0.4 erreicht. Unter diesen Bedingungen würde die Kondensation keinen Einfluß auf die Wasserdampfverteilung haben. Berücksichtigt man jedoch, daß die mit HALOE gemessenen  $H_2O$  Werte zu niedrig sind, da HALOE erst ab 400 K mißt, aber hier für 350 K simuliert wird, und setzt den kritischen Wert so an, daß 80% der Luftpakete unterhalb diesen Wertes liegen, so kann dieser, um den prinzipiellen Einfluß der Kondensation abschätzen zu können, auf 0.2 festgesetzt werden.

Das in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre durchaus sehr hohe Sättigungen von bis zu 150 % erreicht werden können, und somit die Kondensation von  $H_2O$  einen großen Einfluß auf die Wasserdampfverteilung haben kann, belegen die Auswertungen der MOZAIC (Measurement of Ozone on Airbus In-service Aircraft) Wasserdampfmessungen von GIERENS ET AL. (1999).

## 7.4 Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der Simulationen mit CLaMS zeigen, daß sowohl die Mischung als auch die Kondensation dazu beitragen die Wasserdampfverteilung zu erhalten. Jedoch konnte die Auswirkung dieser Prozesse auf die Advektion nur einzeln untersucht werden. Wichtig wäre jedoch beide Prozesse zusammen zusätzlich zur Advektion zu betrachten.

Zudem konnten mit der zwei-dimensionalen Version des Modells nur die adiabatischen Prozesse berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung der diabatischen Prozesse ist jedoch notwendig, da diese auch eine nicht zu vernachlässigende Rolle beim Stratosphären-Troposphären Austausch spielen. Die diabatischen Prozesse sind wegen der hohen konvektiven Aktivitäten, in der tropischen Region, wo auch der meiste Transport von der Troposphäre in die Stratosphäre stattfindet, besonders ausgeprägt.

Weiterhin stellt sich die Frage, inwieweit die Kondensation von  $H_2O$  auf Sulfataerosolen eine Rolle bei der Erhaltung der Wasserdampfverteilung spielt. Um dies genauer untersuchen zu können, wäre eine Kopplung des mikro-physikalischen Boxmodells mit CLaMS notwendig.

Ebenfalls sollte, insbesondere für die Kondensation, zur Initialisierung der Wasserdampfverteilung ein geeigneterer Datensatz verwendet werden. Da HALOE erst ab einem isentropen Niveau von 400 K mißt, sind die  $H_2O$  Werte für das 350 K Niveau viel zu niedrig, was wiederum zu geringeren Sättigungen führt. Dies zeigt, daß weitere Studien nötig sind, um die genauen Mechanismen bestimmen zu können, die zum Erhalt der Wasserdampfverteilung beitragen.

## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein mikrophysikalisches Boxmodell entwickelt, das die Bildungs- und Wachstumsprozesse des stratosphärischen Aerosols unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen simulieren kann. Schwerpunkt war die qualitative Untersuchung der vermischungsinduzierten Bildung von stratosphärischen Aerosolen sowie von Kondensationsprozessen in der Tropopausenregion.

Für die in das Modell implementierten mikrophysikalischen Prozesse der binären, homogenen Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , der Brownschen Koagulation und des diffusiven Wachstums von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem flüssigen Sulfataerosol wurden Sensitivitätsstudien durchgeführt. Mit diesen konnte gezeigt werden, daß das Boxmodell in der Lage ist, das stratosphärische Aerosol sowohl unter ungestörten, als auch unter vulkanisch gestörten Bedingungen quantitativ zu beschreiben. Durch die Berücksichtigung des durch Nukleations- und Kondensationsprozesse verursachten Gasphasenabbaus der an diesen Prozessen beteiligten Substanzen wird gewährleistet, daß die Gesamtmasse der einzelnen Komponenten erhalten bleibt.

Daß nicht nur Vulkanausbrüche zu einer Erhöhung der Nukleationsrate und somit zu einer Störung des stratosphärischen Hintergrundaerosols führen können, zeigen die hier vorgestellten Studien zur vermischungsinduzierten Bildung von Aerosolen. Dabei konnte gezeigt werden, daß in der Stratosphäre Erhöhungen der Nukleationsrate von bis zu vier und in der Troposphäre bis zu neun Größenordnungen resultieren können.

Die Vermischung kann jedoch nicht nur zu einer Erhöhung der Nukleationsrate, sondern auch zu einer Erhöhung der Kondensationsrate führen. Die in

dieser Arbeit erstmals vorgestellten Berechnungen der aus der Vermischung resultierenden Sättigungen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  über ternären Lösungen zeigen, daß insbesondere  $\text{HNO}_3$  schnell Übersättigung erreicht und somit von einer erhöhten  $\text{HNO}_3$  Kondensation ausgegangen werden kann. Um abzuschätzen, wie stark die Kondensation durch die Vermischung erhöht wird und wie sich die Massenanteile von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  während des Kondensationsprozesses ändern, sind jedoch weitergehende Studien nötig.

Messungen während der STREAM 1998 Kampagne zeigen, daß ein Eintrag von stratosphärischer Luft in die Troposphäre stattgefunden hat. Das Wasserdampfmischungsverhältnis erreicht jedoch, im Vergleich zu den anderen Komponenten, nur sehr langsam die troposphärischen Werte, was darauf hindeutet, daß sich Eiskristalle gebildet haben müssen, die anschließend aussedimentiert sind und dabei die  $\text{H}_2\text{O}$  Konzentration in der Gasphase abgebaut haben. Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen mit dem Boxmodell konnte gezeigt werden, daß kein signifikantes Wachstum der stratosphärischen Aerosolpartikel aufgetreten ist und somit die Eiskristalle eine andere Zusammensetzung als  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  aufweisen müssen. Dieses Ergebnis wird durch die Messungen von MURPHY ET AL. (1995) und CHEN UND KREIDENWEISS (1998) bestätigt, die die Zusammensetzung von Aerosolen in der Tropopausenregion gemessen haben und dabei herausfanden, daß die Eiskristalle eine andere Zusammensetzung aufweisen, als die Mehrzahl der Partikel.

Während des STREAM Fluges wurden Partikel mit Durchmessern von  $dp > 6$  nm,  $dp > 18$  nm und  $dp > 120$  nm gemessen. Die Differenz der unteren Kanäle des Meßgerätes ( $dp > 6$  nm und  $dp > 18$  nm) führt zu der Annahme, daß in dem Zeitintervall in dem in der stratosphärischen Luft gemessen wurde sich im Bereich von 3 bis 9 nm ungefähr 200 neue Partikel pro  $\text{cm}^3$  gebildet haben. Berechnungen mit dem Boxmodell liefern ähnliche Werte. Jedoch lagen keine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Messungen vor, so daß auf Literaturwerte zurückgegriffen werden musste.

Die mit HALOE gemessene Wasserdampfverteilung, die sich über einen Zeitraum von mehreren Wochen nicht wesentlich ändert, zeigt eine deutliche Trennung von stratosphärischer und troposphärischer Luft. Um zu untersuchen welche Prozesse für die Erhaltung der mit HALOE gemessenen Wasserdampfverteilung verantwortlich sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit Simulationen mit CLaMS zum Transport von  $\text{H}_2\text{O}$  durch die subtropische Tropopause durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß zusätzlich zur Advektion die Mischung und die Kondensation betrachtet werden müssen, da diese zum Erhalt der Wasserdampfverteilung beitragen. Jedoch konnten beide Prozesse nur einzeln betrachtet werden. Um genauere Aussagen machen zu können wie sich beide Prozesse zusammen auf die Advektion auswir-

ken wäre eine Kopplung dieser Prozesse nötig. Zudem konnte der Einfluß der Kondensation nur abgeschätzt werden. Ebenfalls stellt sich die Frage welche chemischen, dynamischen oder mikrophysikalischen Prozesse zusätzlich berücksichtigt werden müssen. Eine Kopplung des Boxmodells mit CLaMS würde genauere Berechnungen ermöglichen inwieweit die Kondensation von  $H_2O$  auf flüssigen Sulfataerosolen zum Erhalt der Wasserdampfverteilung beiträgt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Studien zeigen, daß das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Boxmodell neben den Messungen ein nützliches Hilfsmittel zum quantitativen Verständnis mikrophysikalischer Prozesse von stratosphärischen Aerosolen in der Atmosphäre darstellt. Insbesondere die Ankopplung an CLaMS würde den Anwendungsbereich des Boxmodells auf Transport- und Mischungsprozesse in der Atmosphäre erweitern. Umgekehrt würde die Ankopplung eine Erweiterung von CLaMS in Bezug auf mikrophysikalische Prozesse bedeuten, welche insbesondere für chemische Berechnungen zum Ozonabbau in den polaren Region von großer Bedeutung sind.

## Anhang A

### Initialisierung

Als Anfangsbedingung wird angenommen, daß sich die Partikel im Gleichgewicht befinden. Ausgehend von der Köhler Gleichung kann der Massenanteil von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berechnet werden.

$$\ln S_w = \frac{2M_w\sigma}{r\rho RT} + \ln a_w, \quad (\text{A.1})$$

wobei  $S_w$  die Sättigung,  $M_w$  die Molmasse und  $a_w$  die Aktivität von Wasser ist.

Aus dem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Massenanteil lassen sich die Massenanteile, sowie die Anzahl der Mole von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in den Partikeln berechnen. Die Berechnung der Anzahl der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Mole im Partikel erfolgt über:

$$\frac{4\pi}{3}r^3\rho = M_0n_0 + M_1n_1 + M_2n_2 \quad (\text{A.2})$$

Wird diese Gleichung mit  $M_0n_0$  erweitert, so folgt für  $n_0$ :

$$n_0 = \frac{4\pi}{3}r^3 \frac{x_0}{M_0} \rho \quad (\text{A.3})$$

Die Massenanteile  $x_1$  und  $x_2$  sind definiert über (0= $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1= $\text{HNO}_3$ , 2= $\text{H}_2\text{O}$ ):

$$x_1 = \frac{n_1M_1}{n_0M_0 + n_1M_1 + n_2M_2} \quad x_2 = \frac{n_2M_2}{n_0M_0 + n_1M_1 + n_2M_2} \quad (\text{A.4})$$

Lösen des Gleichungssystems liefert die folgenden Ausdrücke für die Anzahl der Mole von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  :

$$n_1 = \frac{x_1n_0M_0}{M_2(1-x_1-x_2)} \quad n_2 = \frac{x_2n_0M_0}{M_2(1-x_1-x_2)} \quad (\text{A.5})$$

Mit

$$x_0 + \sum_{i=1}^2 x_i = 1 \quad (\text{A.6})$$

folgt  $x_0 = 1 - \sum_{i=1}^2 x_i$  und die Gleichung (A.4) lässt sich vereinfachen zu:

$$n_1 = \frac{n_0 x_1 M_0}{M_1 x_0} \quad n_2 = \frac{n_0 x_2 M_0}{M_2 x_0} \quad (\text{A.7})$$

Da jedoch von reinem  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Partikeln ausgegangen wird, wird  $x_1 = 0$ , und somit auch  $n_1 = 0$  gesetzt. Mit  $x_2 = 1 - x_0$  folgt für  $n_2$ :

$$n_2 = \frac{n_0(1 - x_0)M_0}{M_2 x_0} \quad (\text{A.8})$$

Um aus den Molzahlen die Molekülzahlen zu erhalten müssen  $n_1$  und  $n_2$  mit der Avogadro Konstante  $N_{av}$  multipliziert werden. Die Massenanteile können dann mittels Gleichung (A.4) berechnet werden.

## Anhang B

# Köhler Gleichung

Die Gibbsche freie Energie für die Bildung eines Partikels mit  $n_o$  Molen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $n_w$  Molen  $\text{H}_2\text{O}$  ist gegeben durch:

$$\Delta G = n_o(\mu_{ol} - \mu_{og}) + n_w(\mu_{wl} - \mu_{wg}) + 4\pi r^2\sigma \quad (\text{B.1})$$

Dabei beschreiben  $\mu_{ol}$  und  $\mu_{wl}$  die chemischen Potentiale der beiden Komponenten in der flüssigen Phase und  $\mu_{og}$  und  $\mu_{wg}$  die chemischen Potentiale in der Gasphase im Gleichgewicht mit einem Partikel mit Radius  $r$ . Mit der Gleichgewichtsbedingung

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_w}\right)_{n_o} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_o}\right)_{n_w} = 0 \quad (\text{B.2})$$

können die Köhler Gleichungen in der folgenden Form hergeleitet werden (NAIR UND VOHRA (1975), YUE (1979))

$$\ln \frac{S_w}{a_w} = \frac{2}{RT} \frac{M_w \sigma}{\rho} \frac{1}{r} \left[ 1 + \frac{x}{\rho} \frac{d\rho}{dx} - \frac{3x}{2\sigma} \frac{d\sigma}{dx} \right] \quad (\text{B.3})$$

und

$$\ln \frac{S_o}{a_o} = \frac{2}{RT} \frac{M_o \sigma}{\rho} \frac{1}{r} \left[ 1 - \frac{(100-x)}{\rho} \frac{d\rho}{dx} - \frac{3(100-x)}{2\sigma} \frac{d\sigma}{dx} \right] \quad (\text{B.4})$$

Unter der Annahme, daß die Dichte  $\rho$  und die Oberflächenspannung  $\sigma$  konstant sind, vereinfacht sich Gleichung (B.3) zu:

$$\ln S_w = \frac{2M_w\sigma}{r\rho RT} + \ln a_w \quad (\text{B.5})$$

## Anhang C

# Diffusionskoeffizienten

### C.1 Diffusionskoeffizienten in der Gasphase

Nach PRUPPACHER UND KLETT (1978) kann der Diffusionskoeffizient für Wasser aus

$$D_w = 0.211 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1.94} \left( \frac{p_0}{p_{air}} \right) \quad (C.1)$$

mit  $T_0 = 273.15$  K,  $p_0 = 1013.25$  hPa für einen Temperaturbereich von  $-40^\circ < T < 40^\circ$  C berechnet werden ( $D_{H_2O}$  in  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ). Für andere Moleküle sind die Diffusionskoeffizienten gegeben durch  $(T/T_0)^{n_d}$ , wobei  $n_d$  zwischen 1.5 und 2.0 liegt. Für HCl und  $\text{HNO}_3$  kann derselbe Wert wie für Wasser angenommen werden.

Für Gase mit niedrigem Druck hängen die Diffusionskoeffizienten im wesentlichen von der mittleren Geschwindigkeit  $c_i$  und der mittleren freien Weglänge der Moleküle  $\lambda = 1/\sqrt{2}n_{air}\sigma_{mol}$  ab.

$$D_i \simeq \frac{1}{3}c_i\lambda = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{kT}{\sigma_{mol}p_{air}} \propto \sqrt{\frac{1}{M_i}} \quad (C.2)$$

Hierbei bezeichnet  $M_i$  die Molekülmasse,  $n_{air}$  die Molekülanzahldichte und  $\sigma_{mol}$  den Wirkungsquerschnitt zwischen einem Molekül der Spezies  $i$  und einem Luftmolekül ( $\sigma_{mol} = \pi r_{mol}^2$ ). Für die mittlere Größe der Luftmoleküle wird ein Wert von  $r_{mol} \simeq 3 \text{ \AA}$  angenommen.

Mit Gleichung (C.2) lassen sich die Diffusionskoeffizienten für  $\text{HNO}_3$  und HCl in der Gasphase bestimmen zu:

$$D_i \simeq D_w \sqrt{\frac{M_w}{M_i}} \quad (C.3)$$

## C.2 Der effektive Diffusionskoeffizient

Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten in Kapitel 3.2.3 wurde angenommen, daß die Gasphase als ein Kontinuum außerhalb ihres Volumens angesehen werden kann. Das dieses Kontinuum exakt die Oberfläche des flüssigen Aerosols erreicht ist nur gegeben, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle viel kleiner als der Radius des Partikels ist (PRUPPACHER UND KLETT (1978)).

$$r_0 \gg \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n_{air}\sigma_{mol}} \approx 1 \mu\text{m} \quad (\text{C.4})$$

Jedoch ist dies für stratosphärische Aerosole nicht gegeben, da diese einen mittleren Radius von  $0.1 \mu\text{m}$  erreichen. Die Annahme des kontinuierlichen Flusses in Richtung der Partikeloberfläche ist somit für stratosphärische Partikel nicht gültig.

Bevor die evaporierenden Moleküle mit anderen Gasmolekülen kollidieren, legen sie eine Distanz  $\lambda$  zurück. Der Partialdruck in der Gasphase in einer Entfernung  $\lambda$  von der Oberfläche wird dadurch erhöht. Der weitere Transport wird durch die Diffusivität der Gasphase begrenzt. Die diffusive Flußdichte der Spezies kann dann geschrieben werden als ( $r_d \leq r_0 + \lambda$ ,  $p_i(r_0 + \lambda) = p_i^{surf}$ ):

$$\vec{j}_i^{diff}(r_d) = \frac{D_i}{kT} (p_i^{surf} - p_i^\infty) \frac{r_0 + \lambda}{r_d^2} \vec{e}_r \quad (\text{C.5})$$

Da Gleichgewicht angenommen wird muß der totale Molekülfluß überall gleich sein, also  $j^{kin} = j^{diff}$ . Integration über die Oberfläche liefert ( $\alpha_i$ =Abgabe- und Aufnahmekoeffizient):

$$4\pi r_0^2 \frac{\alpha_i c_i}{4kT} (p_i^{vap}(r_0) - p_i^{surf}) = 4\pi (r_0 + \lambda) \frac{D_i}{kT} (p_i^{surf} - p_i^\infty) \quad (\text{C.6})$$

Der Partialdruck über dem Partikel ergibt sich dann zu:

$$p_i^{surf} = \frac{p_i^\infty + \frac{r_0}{r_0 + \lambda} \frac{\alpha_i c_i r_0}{4D_i} p_i^{vap}(r_0)}{1 + \frac{r_0}{r_0 + \lambda} \frac{\alpha_i c_i r_0}{4D_i}} \quad (\text{C.7})$$

Einsetzen von  $p_i^{surf}$  in Gleichung (C.5) ergibt:

$$\vec{j}_i(r_d) = \frac{D_i}{\frac{r_0}{r_0 + \lambda} + \frac{4D_i}{\alpha_i c_i r_0}} \left( \frac{p_i^{vap}(r_0) - p_i^\infty}{kT} \right) \frac{r_0}{r_d^2} \vec{e}_r, \quad (\text{C.8})$$

wobei

$$D_i^* = \frac{D_i}{\frac{r_0}{r_0 + \lambda} + \frac{4D_i}{\alpha_i c_i r_0}} \quad (\text{C.9})$$

Eine Abschätzung von MEILINGER (1995) hat ergeben, daß die Verwendung der Gleichung (3.44), welche die 'jump correction' nicht berücksichtigt zu einem Fehler von 22% führt.

## Anhang D

# Gleichgewichtsdrücke

Die Dampfdrücke für H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub> über ternären Lösungen werden nach LUO ET AL. (1995) parametrisiert. Das Modell auf dem die Parametrisierung beruht, liefert eine thermodynamisch, selbst-konsistente Extrapolation der Flüssigphasen Aktivitäten und den Dampfdrücken, bis zu sehr niedrigen Temperaturen ( $T > 185$  K).

Die Parametrisierung eignet sich besonders für stratosphärische Bedingungen und ist in einem Temperaturbereich von  $185 < T < 235$  K und Konzentrationen von  $0 < x_{\text{HNO}_3} + x_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 0.7$  anwendbar ( $x_i = x_i\%/100 = \text{Massenanteile der Spezies } i$ ). Mit  $x_1 = \text{wt}\%(\text{HNO}_3)/100$  und  $x_2 = \text{wt}\%(\text{H}_2\text{SO}_4)/100$  folgt:

$$\ln p_{\text{HNO}_3} = A_{\text{HNO}_3} + \frac{B_{\text{HNO}_3}}{T} + \ln[x_1(x_1 + 0.09x_2)] \quad (\text{D.1})$$

wobei die Koeffizienten  $A_{\text{HNO}_3}$  und  $B_{\text{HNO}_3}$  gegeben sind durch:

$$A_{\text{HNO}_3} = a_0 + a_0x_1 + a_2x_0 + a_3\sqrt{x_1} + a_4\sqrt{x_0} + a_5x_1^2 + a_6x_1x_0 + a_7x_0^2 \quad (\text{D.2})$$

$$B_{\text{HNO}_3} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_0 + b_3\sqrt{x_1} + b_4\sqrt{x_0} + b_5x_1^2 + b_6x_1x_0 + b_7x_0^2, \quad (\text{D.3})$$

mit den Koeffizienten  $a_i$  und  $b_i$  (Tabelle D.1):

	$a_0b_0$	$a_1b_1$	$a_2b_2$	$a_3b_3$	$a_4b_4$	$a_5b_5$	$a_6b_6$	$a_7b_7$
$A_{\text{HNO}_3}$	22.74	29	-0.457	-5.03	1.447	-29.72	-13.9	6.1
$B_{\text{HNO}_3}$	-7689.8	-2896.1	2859.8	-274.2	-389.5	7281	6475	801

Tabelle D.1: Koeffizienten für die Dampfdruckberechnung.

Die  $\text{H}_2\text{O}$  Gleichgewichtsdrücke werden in einer etwas einfacheren Form berechnet:

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}} = A_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{B_{\text{H}_2\text{O}}}{T} \quad (\text{D.4})$$

wobei

$$A_{\text{H}_2\text{O}} = 23.306 - 4.5261x_1 - 5.3465x_0 + x_h(7.451x_1 + 12x_0) - x_h^2(4x_1 + 8.19x_0) \quad (\text{D.5})$$

$$B_{\text{H}_2\text{O}} = -5814 + 1033x_1 + 928.9x_0 - x_h(2309x_1 + 1876.7x_0) \quad (\text{D.6})$$

mit  $x_h = x_1 + 1.4408x_2$ .

Die Fehler zwischen der obigen Parametrisierung und dem Modell beträgt bei  $\text{HNO}_3$  ungefähr 40% und bei  $\text{H}_2\text{O}$  ungefähr 20%.

## Anhang E

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### E.1 Symbole

$A_{ij}$	korrigierte Koagulationskoeffizienten
$a$	kinetischer Vorfaktor (Nukleationsgleichung)
$a_w$	Aktivität von Wasser
$c_i$	thermische Geschwindigkeit
$c_v$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$d_0$	ursprünglicher Abstand der Luftpakete
$d_{\pm}^c$	kritische Entfernung
$D_i^c$	Diffusionskoeffizient für ein Partikel der Klasse $i$ (Koagulation)
$D_i$	Diffusionskoeffizient der Komponente $i$ (Diffusion)
$D_i^*$	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente $i$
$E_1$	exponentielles Integral
$\vec{e}_r$	Einheitsvektor der vom Partikelzentrum weg zeigt
$f(r) = f$	Partikelanzahldichte
$f_i$	Partikelanzahldichte in der Klasse $i$
$\Delta G$	Gibbsche freie Energie
$\Delta G^*$	Sattelpunkt der Gibbschen freien Energie
$\Delta G^{hyd}$	Gibbsche freie Energie der Hydrate
$\Delta G^{unhyd}$	Gibbsche freie Energie (entspricht $\Delta G$ )
$g_i$	Korrekturfaktor für das Nichtkontinuum
$h$	Anzahl der Wassermoleküle pro Hydrat
$H$	Hydratkorrektur
$J$	Nukleationsrate
$\vec{j}_i$	Flußdichte des molekularen Transports der Komponente $i$

$\vec{j}_i^{cond}$	Flußdichte der Komponente $i$ bei Kondensation
$\vec{j}_i^{diff}$	Flußdichte der Komponente $i$ bei Gasphasendiffusion
$\vec{j}_i^{evap}$	Flußdichte der Komponente $i$ bei Evaporation
$\vec{j}_i^{surf}$	Flußdichte der Komponente $i$ beim Transport durch die Flüssig-Gas Grenze
$K_c$	Koagulationskern
$K_i$	Gleichgewichtskonstante der Hydratbildung
$K_i(r_0)$	Kelvin Term für ein Partikel der Klasse $i$ mit Radius $r_0$
$K_{ij}$	Koagulationskoeffizienten
$Kn_i$	Knudsenzahl
$k_b$	Boltzmann Konstante $k_b = 1.38066 \cdot 10^{-23}$ J/K
$l_i$	mittlere freie Weglänge der Partikel
$M_w$	Molekülmasse von Wasser
$M_{sa}$	Molekülmasse von $H_2SO_4$
$M_i$	Molmasse der Komponente $i$
$m_i$	Masse des Partikels in der Klasse $i$
$N$	Anzahl der Klassen
$N_i$	Molekülanzahl der Komponente $i$
$N_{sa}$	Anzahl der $H_2SO_4$ Moleküle (Partikel)
$N_w$	Anzahl der $H_2O$ Moleküle (Partikel)
$N(\nu)$	Anzahl der Partikel in einem Luftpaket mit Volumen $V$
$N_{po}$	totale Anzahl der Partikel zum Zeitpunkt $t=0$ in einem Luftpaket mit Volumen $V$
$n$	Anzahlkonzentration der Moleküle in einem Luftpaket
$n_{sa}$	Anzahlkonzentration der $H_2SO_4$ Moleküle (Gasphase)
$n_{tot}$	Gesamtanzahl der Partikel
$n_w$	Anzahlkonzentration der $H_2O$ Moleküle (Gasphase)
$n_i$	Anzahl der Mole in einem Partikel der Klasse $i$
$n_h$	Anzahldichte der Hydrate
$n(\nu)$	Anzahl der Partikel pro Volumen $\nu$
$n_p$	totale Anzahl der Partikel
$n_{po}$	totale Anzahl der Partikel zum Zeitpunkt $t = 0$
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$ in der Gasphase
$p_{air}$	Atmosphärendruck
$p_0$	Standarddruck $p_0 = 1013.25$ hPa
$p_{sa}$	Partialdruck von $H_2SO_4$ in der Gasphase
$p_w$	Partialdruck von $H_2O$ in der Gasphase
$p_w^S$	Dampfdruck von $H_2O$ über einer ebenen Fläche
$p_{sa}^S$	Dampfdruck von $H_2SO_4$ über einer ebenen Fläche
$p_w^{sol}$	Dampfdruck von $H_2O$ über dem Partikel
$p_{na}^{sol}$	Dampfdruck von $HNO_3$ über dem Partikel
$p_{w_{sol}}$	Partialdruck $H_2O$ über einer ebenen Fläche der Lösung

$p_i^{depl}$	Druckkorrektur (Abbau in der Gasphase)
$p_i^{vap}(r_0)$	Dampfdruck über dem Partikel mit Radius $r_0$
$p_{i,flat}^{vap}$	Dampfdruck der Komponente $i$ über einer ebenen Fläche der Lösung
$p_i^{surf}$	Partialdruck der Komponente $i$ an der Gas-Flüssigkeitsgrenze
$p_i^\infty$	Partialdruck weit weg vom Partikel
$R$	Gaskonstante $R = 8.31441 \text{ J/K mol}$
$RH$	Relative Feuchte
$r$	Radius des Partikels
$r_d$	radiale Entfernung zum Partikelzentrum
$r_i$	Radius des Partikels der Klasse $i$
$r_h$	Radius des Hydrats
$r_m$	mittlerer Radius der Log-Normalverteilung
$r_0$	Partikelradius
$r_*$	kritischer Radius bei der Partikelbildung
$S$	Sättigungsverhältnis
$S_{sa}$	Sättigungsverhältnis von $\text{H}_2\text{SO}_4$
$S_w$	Sättigungsverhältnis von $\text{H}_2\text{O}$
$S_w^{sol}$	Sättigungsverhältnis von $\text{H}_2\text{O}$ über dem Partikel
$S_{na}^{sol}$	Sättigungsverhältnis von $\text{HNO}_3$ über dem Partikel
$T$	Temperatur
$T_0$	Standardtemperatur $T_0 = 273.15 \text{ K}$
$t_{lag}$	Verzögerung bei der Nukleation ('time lag')
$U$	Innere Energie
$v_i$	Molares Volumen
$V$	Volumen eines Luftpakets
$V_{po}$	totale Volumen der Partikel zum Zeitpunkt $t = 0$
$V_{rat}$	Volumenverhältnis
$x_i$	Massenanteil der Komponente $i$
$x_{sa}$	Massenanteil von $\text{H}_2\text{SO}_4$
$x_{sol}$	Zusammensetzung der Lösung
$Z$	Zeldovich Faktor $Z = 0.085$
$\alpha_i^{cond}$	Abgabekoeffizient der Komponente $i$
$\alpha_i^{evap}$	Aufnahmekoeffizient der Komponente $i$
$\beta_{sa}$	kinetische Stoßrate
$\gamma_E$	Euler-Mascheroni Konstante $\gamma_E = 0.5722\dots$
$\delta_{ij}$	Delta-Funktion für Koagulationsberechnung
$\eta$	Viskosität der Luft $\mu = 1.74 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\lambda_c$	Lyapunov-Exponent
$\lambda_t$	Parameter der die freie Energiebarriere charakterisiert
$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$\rho$	Dichte des Partikels

$\sigma$	Oberflächenspannung
$\sigma_s$	Standardabweichung
$\sigma_{mol}$	Wirkungsquerschnitt
$\Theta$	potentielle Temperatur
$\mu_h$	reduzierte Masse (Hydratbildung)
$\mu_{H_2SO_4}$	Mischungsverhältnis von $H_2SO_4$
$\mu_{HNO_3}$	Mischungsverhältnis von $HNO_3$
$\mu_{H_2O}$	Mischungsverhältnis von $H_2O$
$\nu$	Volumen des Partikels
$\phi$	Funktion des kritischen Massenanteils von $H_2SO_4$ im Kern
$\tau$	Charakteristische Zeit der binären Nukleation

## E.2 Abkürzungen

CLaMS	Chemical Lagrangian Model of the Stratosphere
CPC	Condensation Particle Counter
ECMWF	European Centre for Medium Range Weather Forecasts
FCKW	Flour-Chlor-Kohlen-Wasserstoffe
FISH	Fast In-situ Stratospheric Hygrometer
GOES	Geostationary Operational Environmental Satellite
GPC	Gas-to-Particle Conversion
HALOE	Halogen Occultation Experiment
MOZAIC	Measurement of Ozone on Airbus In-service Aircraft
OPC	Optical Particle Counter
PSC	Polar Stratospheric Clouds
RDF	Reverse Domain Filling
STREAM	Stratosphere-Troposphere Experiments by Aircraft Measurements
UARS	Upper Atmosphere Research Satellite
UKMO	United Kingdom Meteorological Office

# Literaturverzeichnis

- BEUERMANN, J. (2000): Einfluß von Transportprozessen auf die Wasserdampfverteilung in der Tropopausenregion, Dissertation, Universität Bonn.
- BIGG, E.K. (1997): A mechanism for the formation of new particles in the atmosphere, *Atmospheric Research*, 43, 129–137.
- BORRMANN, S. (2000): Die physikalische Chemie der oberen und unteren Stratosphäre, Vorlesungsskript, Universität Mainz.
- BORRMANN, S. ET AL. (1993): In-situ measurements of changes in stratospheric aerosol in the N<sub>2</sub>O–aerosol relationship inside the polar vortex, *Geophysical Research Letters*, 22, 2559–2562.
- BÖTTGER, T. (2000): Aufbau einer Anlage zur Beschichtung luftgetragener Aerosolpartikel mit H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Diplomarbeit, FH Aachen.
- BREGMAN, A. ET AL. (1995): Aircraft measurements of O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, and N<sub>2</sub>O in the winter Arctic lower stratosphere during the Stratosphere–Troposphere Experiment by Aircraft Measurements (STREAM) I, *Journal of Geophysical Research*, 100, 11,245–11,260.
- BREWER, A.W. (1949): Evidence of a world circulation provided by measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 75, 351–363.
- BROCK, C.A., HAMILL, P., WILSON, J.C., JONSSON, H.H., CHANG, K.R. (1995): Particle formation in the upper tropical troposphere: A source of nuclei for the stratospheric aerosol, *Science*, 270, 1650–1653.
- BUJOK, O. (1998): In-situ Messung langlebiger Spurengase in der untersten Stratosphäre: Entwicklung und Anwendung einer flugzeuggestützten gaschromatographischen Nachweismethode, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3517.

- CHEN, Y. UND KREIDENWEIS, S. (1998): Single particle analysis of nucleating aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 25, 1391–1394.
- CHEN, P. (1995): Isentropic cross-tropopause mass exchange in the extratropics, *Journal of Geophysical Research*, 100, 16,661–16,673.
- CRUTZEN, P. (1976): The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere, *Geophysical Reserach Letters*, 3, 73–76.
- DEUFLHARD, P. (1983): Order and stepsize control in extrapolation methods, *Numerische Mathematik*, 41, 399–422.
- DEUFLHARD, P. (1985): Recent progress in extrapolation methods for ordinary differential equations, *SIAM Review*, 27, 505–535.
- DESHLER, T., HOFMANN, D.J., JOHNSON, B.J., ROZIER, W.R. (1992): Balloonborne measurements of the Pintabo aerosol size distribution and volatility at Laramie, Wyoming during summer of 1991, *Geophysical Research Letters*, 19, 199–202.
- DESHLER, T., JOHNSON, B.J., ROZIER, W. (1993): Balloonborne measurements of Pinatubo aerosol during 1991 and 1992 at 41° N: Vertical profiles, size distributions, and volatility, *Geophysical Research Letters*, 14, 1435–1438.
- DYE, J.E., BAUMGARDNER, D., GANDRUD, B.W., KAWA, S.R., KELLY, K.K., LOEWENSTEIN, M., FERRY, G.V., CHAN, K.R., GARY, B.L. (1992): Particle size distributions in arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation, *Journal of Geophysical Research*, 97, 8015–8034.
- EASTER, R.C. UND PETERS, L.K. (1994) Binary homogenous nucleation: Temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere, *Journal of Applied Meteorology*, 33, 775–784.
- ENGEL, A. UND SCHMIDT, U. (1994): Vertical profile measurements of Carbonylsulfide in the stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 21, 2219–2222.
- FARMAN, J.C., GARDINER, B.G., SHANKLIN, J.D. (1985): Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, 315, 207–210.
- FUCHS, N.A. (1964): Mechanics of aerosols, Pergamon, New York.

- GIERENS, K., SCHUMANN, U., HELTEN, M., SMIT, H., MARENCO, A. (1999): A distribution law for relative humidity in the upper troposphere and lower stratosphere derived from three years of MOZAIC measurements, *Annales Geophysicae*, 17, 1218–1226.
- HAMILL, P., TOON, O.B., KIANG, C.S. (1977): Microphysical processes affecting the stratospheric aerosol particles, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34, 1104–1119.
- HAMILL, P., TURCO, R.P., KIANG, C.S., TOON, O.B., WHITTEN, R.C. (1982): An analysis of various nucleation mechanisms for sulfate particles in the stratosphere, *Journal of Aerosol Science*, 13, 561–585.
- HAMILL, P., JENSEN, E.J., RUSSEL, P.B., BAUMAN, J.J. (1997): The life cycle of stratospheric aerosol particles, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 1395–1410.
- HEGG, D.A., COVERT, D.S., KAPUSTIN, V.N. (1992): Modeling a case of particle nucleation in the marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 97, 9851–9857.
- HOFMANN, D.J. UND ROSEN, J.M. (1983): Stratospheric sulfuric acid fraction and mass estimate for the 1982 volcanic eruption of El Chichón, *Geophysical Research Letters*, 4, 313–316.
- HOLTON, J.R., HAYNES, P.H., MCINTYRE, M.E., DOUGLASS, A.R., ROOD, R.B., PFISTER, L. (1995): Stratosphere–troposphere exchange, *Reviews of Geophysics*, 33, 403–439.
- HOSKINS, B.J. (1991): Towards a PV–theta view of the general circulation, *Tellus*, 43AB, 27–35.
- JAECKER–VOIROL, A., MIRABEL, P., REISS, H. (1987): Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid–water vapor: A reexamination, *Journal of Chemical Physics*, 87, 4849–4852.
- JAENISCH, V., STRATMANN, F., NILSSON, D., AUSTIN, P.H. (1998): Influence of turbulent mixing processes on new particle formation, *Journal of Aerosol Science*, 29, Suppl.1, S1063–S1064.
- JAESCKE, W., SCHMITT, R., GEORGII, H.-W. (1976): Preliminary results of stratospheric SO<sub>2</sub>-measurements, *Geophysical Research Letters*, 3, 517–519.
- JUNGE, C.E., CHAGNON, C.W., MANSON, J.E. (1961): Stratospheric aerosols, *Journal of Meteorology*, 18, 81–108.
- JUNGE, C.E. (1963): *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York.

- KERMINEN, V.M. UND WEXLER, A.S. (1995): Enhanced formation and development of sulfate particles due to marine boundary layer circulation, *Journal of Geophysical Research*, 100, 23,051–23,062.
- KÄRCHER, B. (1998): Physicochemistry of aircraft-generated aerosols, soot, and ice particles, *Journal of Geophysical Research*, 103, 17,111–17,128.
- KRITZ, A.M. (1975): Formation mechanism of the stratospheric aerosol, Dissertation, Yale University.
- LAAKSONEN, A. UND KULMALA, M. (1991): Homogenous heteromolecular nucleation of acid and water vapours in stratospheric conditions: A theoretical study of the effect of hydrate interaction, *Journal of Aerosol Science*, 22, 779–787.
- LABITZKE, K. UND MCCORMICK, M.P. (1992): Stratospheric temperature increases due to Pinatubo aerosols, *Geophysical Research Letters*, 19, 207–120.
- LARSEN, N. (1991): Polar stratospheric clouds: A microphysical model, Scientific Report 91-2, Danish Meteorological Institute, Copenhagen.
- LUO, B., CARSLAW, K.S., PETER, T., CLEGG, S.L. (1995): Vapour pressures of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl/HBr/H<sub>2</sub>O solutions to low stratospheric temperatures, *Geophysical Research Letters*, 22, 247–250.
- MCCORMICK, M.P., STEELE, H.M., HAMILL, P., CHU, W.P., SWISSLER, T. (1982): Polar stratospheric cloud sightings by SAM II, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 39, 1387–1397.
- MCKEEN, S.A., LIU, S.C., KIANG, C.S. (1984) On the chemistry of stratospheric SO<sub>2</sub> from volcanic eruptions, *Journal of Geophysical Research*, 89, 4873–4881.
- MCKENNA, D.S., GROOSS, J.U., GÜNTHER, G., KONOPKA, P., MÜLLER, R. (2001a): A new chemical Lagrangian model of the stratosphere (CLaMS): Part I Formulation of transport and mixing, *Journal of Geophysical Research*, submitted.
- MCKENNA, D.S., GROOSS, J.U., GÜNTHER, G., KONOPKA, P., MÜLLER, R. (2001b): A new chemical Lagrangian model of the stratosphere (CLaMS): Part II Formulation of chemistry scheme and initialisation, *Journal of Geophysical Research*, submitted.
- MEILINGER, S.K. (1995): Non-equilibrium liquid stratospheric aerosols, Diplomarbeit, MPI für Chemie, Mainz.

- MEILINGER, S.K. ET AL. (1999): HNO<sub>3</sub> partitioning in cirrus clouds, *Journal of Geophysical Research*, 26, 2207–2210.
- MEILINGER, S.K., KOOP, T., LUO, B.P. HUTHWELKER, T., CARSLAW, K.S., KRIEGER, U., CRUTZEN, P.J., PETER, T. (1995): Size-dependent stratospheric droplet composition in lee wave temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing, *Geophysical Research Letters*, 22, 3031–3034.
- MIDDLEBROOK, A.M., THOMASON, D.S., MURPHY, D.M. (1997): On the purity of laboratory-generated sulfuric acid droplets and ambient particles studied by laser mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, 27, 293–307.
- MOLINA, L.T. UND MOLINA, M.J. (1987): Production of Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from the selfreaction of the ClO radical, *Journal of Physical Chemistry*, 91, 433–436.
- MOLINA, M.J. UND ROWLAND, F.S. (1974): Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810–812.
- MÜLLER, R. UND PETER, T. (1992): The numerical modelling of sedimentation of polar stratospheric cloud particles, *Physikalische Chemie*, 96, 353–361.
- MURPHY, D.M., THOMSON, D.S., MAHONEY, M.J. (1998): In situ measurements of organics, meteoric material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, 282, 1664–1669.
- NAIR, P.V.N. UND VOHRA, K.G. (1975): Growth of aqueous sulphuric acid droplets as a function of relative humidity, *Journal of Aerosol Science*, 6, 265–271.
- NILSSON, E.D. UND KULMALA, M. (1998): The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate, *Journal of Geophysical Research*, 103, 1381–1389.
- PETER, T. (1997): Microphysics and heterogenous chemistry of polar stratospheric clouds, *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 48, 785–822.
- PHILLIPS, W.F. (1975): Drag on a small sphere moving through a gas, *Physics of Fluids*, 18, 1089–1093.
- PINNICK, R.G., ROSEN, J.M., HOFMAN, D.J. (1976) Stratospheric aerosol measurements III: Optical model calculations, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 22, 304–314.

- PRUPPACHER, H.R. UND KLETT, J.D. (1978): Microphysics of clouds and precipitation, D. Reidel Publishing Company, Holland.
- PÜSCHEL, R.F., RUSSELL, P.B., ALLEN, D.A., FERREY, G.V., SNETSINGER, K.G., LIVINGSTON, J.M., VERMA, S. (1994): Physical and optical properties of the Pinatubo volcanic aerosol: Aircraft observations with impactors and a sun-tracking photometer, *Journal of Geophysical Research*, 99, 12,915–12,922.
- ROSEN, J.M. (1971): The boiling point of stratospheric aerosols, *Journal of Applied Meteorology*, 10, 1044–1045
- RUSSELL, J.M. III ET AL. (1993): The halogen occultation experiment, *Journal of Geophysical Research*, 98, 10,777–10,797.
- SCHULT, I. (1991): Bildung und Transport von Aerosolteilchen in der Stratosphäre und ihre Bedeutung für den Strahlungshaushalt, Examensarbeit Nr.11, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg.
- SCHRÖDER, F. UND STRÖM, J. (1997): Aircraft measurements of sub micrometer particles ( $> 7$  nm) in the midlatitude free troposphere and tropopause region, *Atmospheric Research*, 44, 333–356.
- SEINFELD, J.H. UND PANDIS, S.N. (1998): Atmospheric chemistry and physics, John Wiley & Sons, New York.
- SOLOMON, S., GARCIA, R.R., ROWLAND, F.S., WUEBBLES, D.J.: On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, 321, 755–758.
- STEELE, H.M., HAMILL, P., MCCORMICK, M.P., SWISSLER, T.J. (1983): The formation of polar stratospheric clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 40, 2055–2067.
- STOCKWELL, W.R. UND CALVERT, J.G. (1983): The mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> reaction, *Atmospheric Environment*, 17, 2231–2235.
- SUTTON, R.T., MACLEAN, H., SWINBANK, R., O'NEILL, A., TAYLOR, F. W.: High-resolution stratospheric tracer fields estimated from satellite observations using Lagrangian trajectory calculations, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 51, 2995–3005.
- TABAZADEH, A., JENSEN, J., TOON, O.B. (1997): A model description for cirrus cloud nucleation from homogenous freezing of sulfate aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 102, 23,845–23,850.
- TIMMRECK, C. (1997): Simulationen zur Bildung und Entwicklung von stratosphärischem Aerosol unter besonderer Berücksichtigung der Pinatuboepisode, Examensarbeit Nr. 46, MPI Hamburg.

- TOON, O.B., TURCO, R.P., HAMILL, P., KIANG, C.S., WHITTEN, R.C. (1979): A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere: II. Sensitivity studies and comparison with observations, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 36, 718–736.
- TOON, O.B., HAMILL, P., TURCO, R.P., PINTO, J. (1986): Condensation of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  in winter polar stratospheres, *Geophysical Research Letters*, 13, 1284–1287.
- TOON, O.B., TURCO, R.P., WESTPHAL, D., MALONE, R., LIU, M.S. (1988): A multidimensional model for aerosols: Description of computational analogs, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 45, No.15, 2123–2143.
- TOON, O.B., TURCO, R.P., JORDAN, J., GOODMAN, J., FERRY, G. (1989): Physical processes in polar stratospheric ice clouds, *Journal of Geophysical Research*, 94, 11,359–11,380.
- TURCO, R.P., HAMILL, P., TOON, O.B., WHITTEN, R.C., KIANG, C.S. (1979): A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere: I. Physical processes and mathematical analogs, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 36, 699–717.
- TURCO, R.P., WHITTEN, R.C., TOON, O.B. (1982): Stratospheric aerosols: Observation and theory, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20, 233–279.
- TURCO, R.P. UND YU, F. (1998): Aerosol size distribution in a coagulating plume: Analytical behavior and modelling applications, *Geophysical Research Letters*, 25, 927–930.
- VOLKERT, H. UND INTES, D. (1992): Orographically forced stratospheric waves over northern scandinavia, *Geophysical Research Letters*, 19, 1205–1208.
- WALTER, H. (1972): Theoretische Studien zur Koagulation und Größenverteilung von Kondensationsaerosolen, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- WALTER, H. (1973): Coagulation and size distribution of condensation aerosols, *Journal of Aerosol Science*, 4, 1–15.
- WARNECK, P. (2000): Chemistry of the natural atmosphere, 2. Auflage, Associated Press, San Diego.
- WEISENSTEIN, D.K., YUE, G.H., KO, M.K.W., SZE, N-D., RODRIGUEZ, J.M., SCOTT, C.J. (1997): A two-dimensional model of sulfur species and aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 102, 13,019–13,035.

- WHITTEN, R.C., TOON, O.B., TURCO, R.P. (1980) The stratospheric aerosol layer: Processes, models, observations, and simulations, *Pageoph*, 118, 86–127.
- WILSON, J.C., BLACKSHEAR, E.D., HYUN, J.H. (1983): Changes in the sub-2.5 micron diameter aerosol observed at 20 km altitude after the eruption of El Chichon, *Geophysical Research Letters*, 10, 1029–1032.
- WYSLOUZIL, B.E. UND WILEMSKI, G. (1996): Binary nucleation kinetics: III. Transient behaviour and time lags, *Journal of Chemical Physics*, 105, 1090–1100.
- YUE, G.K. (1979): A quick method for estimating the equilibrium size and the composition of aqueous sulfuric acid droplets, *Journal of Aerosol Science*, 10, 75–86.
- YUE, G.K. UND HAMILL, P. (1979): The homogenous nucleation rates of  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aerosols particles in air, *Journal of Aerosol Science*, 10, 609–614.
- ZELLNER, R. (1999): Global aspects of atmospheric chemistry, Topics in Physical Chemistry 6, Springer, New York.
- ZÖGER, M., SCHILLER, C., EICKE, N. (1999): Fast in-situ hygrometers: A new family of balloonborne and airborne Lyman- $\alpha$  photofragment fluorescence hygrometers, *Journal of Geophysical Research*, 104, 1807–1816.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Lebenszyklus stratosphärischer Aerosole (nach HAMILL ET AL. (1997)). Die Aerosolpartikel werden in den Tropen gebildet und wachsen durch Kondensation und Koagulation an. Schließlich werden sie in die mittleren Breiten transportiert und dort durch Mischungsprozesse durch die Tropopause entfernt. In den polaren Regionen werden sie mit den absinkenden Luftmassen im Polarwirbel in die Troposphäre zurück transportiert und dort ausgewaschen. . . . .	2
2.1	Schematische Darstellung der vertikalen Aerosolverteilung für die Troposphäre und die Stratosphäre (nach JUNGE (1963)).	10
3.1	Binäre Nukleationsraten für verschiedene $\text{H}_2\text{SO}_4$ Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur (Gleichung 3.9, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=5$ ppmv, $p_{\text{air}}=50$ hPa). . . . .	16
3.2	Binäre, homogene Nukleationsraten in Abhängigkeit vom $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ Mischungsverhältnis ( $T=200$ K (oben) und $T=180$ K (unten), $p=50$ hPa). . . . .	18
3.3	Brownsche Koagulationskoeffizienten $K_{12}$ für Partikel mit Radien $r_1$ und $r_2$ . . . . .	21
4.1	Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Nukleation und Koagulation über einen Zeitraum von 22 Tagen (Nukleationsrate $J = 1.8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ , ohne Hintergrundverteilung). . . . .	29
4.2	Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Koagulation. Vergleich zwischen analytischer Lösung (gestrichelt) und Modell (durchgezogen) für exponential verteilte Partikel. . . . .	31

- 4.3 Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Koagulation in 20 km Höhe unter stratosphärischen Hintergrundbedingungen über einen Zeitraum von 2 Jahren. . . . . 33
- 4.4 Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Koagulation unter vulkanisch gestörten Bedingungen in der Stratosphäre über einen Zeitraum von 18 Tagen. . . . . 34
- 4.5 Berechnung der Koagulation für eine Gesamtpartikelanzahl von  $5 \cdot 10^4$  Partikel/cm<sup>3</sup> (oben) und  $5 \cdot 10^5$  Partikel/cm<sup>3</sup> (unten) für  $t=0,3600,7200,10800,14400,18000$  Sekunden (entspricht  $t=1,2,3,4,5$  Stunden). . . . . 35
- 4.6 Zeitliche Entwicklung des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> Ein-Partikel Systems durch Diffusion mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Dargestellt sind: (a) Druck und Temperatur, (b) Partialdruck von HNO<sub>3</sub>, (c) Massenanteil von HNO<sub>3</sub>, (d) Massenanteil von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (e) Radius des Partikels. . . . . 38
- 4.7 Zeitliche Entwicklung des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> Partikelensembles durch Diffusion mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Dargestellt sind: (a) Druck und Temperatur, (b) Partialdruck von HNO<sub>3</sub>, (c) Massenanteil von HNO<sub>3</sub>, (d) Massenanteil von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (e) Radius der Partikel. . . . . 40
- 4.8 Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro m<sup>3</sup> von H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub> (liq, gas, ges) und der Gesamtmasse in kg während der Diffusionsberechnung unter Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. . . . . 42
- 4.9 Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro m<sup>3</sup> von H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub> (liq, gas, ges) und der Gesamtmasse in kg während der Diffusionsberechnung ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. . . . . 43
- 4.10 Zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung durch Nukleation und Koagulation mit und ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. Oben: ohne Gasphasenabbau, unten: mit Gasphasenabbau. . . . . 45
- 4.11 Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro m<sup>3</sup> von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oben) und der Gesamtmasse in kg (unten) während der Nukleationsberechnung mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. . . . . 46
- 4.12 Zeitliche Entwicklung der Anzahl der Moleküle pro m<sup>3</sup> von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oben) und der Gesamtmasse in kg (unten) während der Nukleationsberechnung ohne Berücksichtigung des Gasphasenabbaus. . . . . 47

5.1 Sättigungsdampfdruckkurven von H<sub>2</sub>O (oben) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (unten). Die Punkte 1 und 2 beschreiben die Anfangszustände der Luftpakete, und 3 das resultierende Luftpaket, wenn die Luftpakete 1 und 2 miteinander vermischt werden. . . . . 50

5.2 Nukleationsraten (in m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>) in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte für ein konstantes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Mischungsverhältnis von 2 ppbv. . . . . 52

5.3 Erhöhung der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur- und Feuchtedifferenz durch Vermischung zweier Luftpakete (nach JAENISCH ET AL. (1998)),  $\Delta J = \log(J_3) - \log(J_{1,2})$ ,  $T_1 = 273$  K,  $RH_1 = 90\%$ ,  $T_2 = [273, \dots, 293$  K],  $RH_2 = [10, \dots, 90\%]$ ,  $J_{1,2} = 10^3$  m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. . . . . 53

5.4 Nukleationsraten (in m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>) in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte für ein konstantes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Mischungsverhältnis von 1 pptv. . . . . 54

5.5 Erhöhung der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur- und Feuchtedifferenz durch Vermischung zweier Luftpakete ( $\Delta J = \log(J_3) - \log(J_{1,2})$ ,  $T_1 = 200$  K,  $RH_1 = 90\%$ ,  $T_2 = [200, \dots, 220$  K],  $RH_2 = [10, \dots, 90\%]$ ,  $J_{1,2} = 10^3$  m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>). . . . . 55

5.6 Zeitliche Entwicklung der Partikelverteilung durch Nukleation und Koagulation (ohne Berücksichtigung einer Hintergrundverteilung). Oben: 1. bzw. 2. Luftpaket,  $J_{1,2} = 10^3$  m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. Unten: 3. Luftpaket,  $J = 2 \cdot 10^8$  m<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup>. . . . . 56

5.7 Sättigungsdampfdruckkurven von H<sub>2</sub>O (oben) und HNO<sub>3</sub> (unten) über einer ternären H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> Lösung (LUO ET AL. (1995)). Die Punkte 1 und 2 beschreiben die Anfangszustände der Luftpakete, und 3 das resultierende Luftpaket, wenn die Luftpakete 1 und 2 miteinander vermischt werden. . . . . 58

5.8 Temperaturdifferenzen die benötigt werden, damit aus der Vermischung zweier Luftpakete Sättigung von H<sub>2</sub>O (oben) bzw. HNO<sub>3</sub> (unten) über einer ternären H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> Lösung mit konstanter Zusammensetzung resultiert. . . . . 60

5.9 Aus der Vermischung resultierende Sättigungsverhältnisse von H<sub>2</sub>O und HNO<sub>3</sub> über dem Partikel in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz der Ausgangsluftpakete für verschiedene Partikelradien ( $r = 0.01, 0.1, 1, 10$  μm,  $\Delta T = T_2 - T_1$ ,  $RH_1 = RH_2 = 80\%$ ). . . . . 61

- 6.1 Aus den ECMWF-Analysen berechnete PV für den 16. Juli 1998, 00:00 UTC ( $\Theta = 330$  K). . . . . 64
- 6.2 Zeitliche Entwicklung der PV (ECMWF) auf dem 330 K Niveau zu den Zeitpunkten: (a) 12. Juli 1998 18 UTC, (b) 14. Juli 1998 00 UTC, (c) 14. Juli 12 UTC, (d) 15. Juli 1998 00 UTC, 15. Juli 1998 12 UTC und (f) 16. Juli 1998 00 UTC. . . 65
- 6.3 Mit der RDF Methode berechnete Vertikalschnitte der potentiellen Vorticity für den Flug am 15. Juli 1998, unterteilt nach Hinflug (oben) und Rückflug (unten). Die schwarze durchgezogene Linie markiert die Flugroute (BEUERMANN (2000)). . . 66
- 6.4 Messungen der potentiellen Temperatur, Wasser, Ozon und relativer Feuchte während des STREAM Fluges vom 15. Juli 1998. . . . . 67
- 6.5 Korrelation von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$  für den Zeitraum von 00 UTC bis 01 UTC unterteilt in zwei Bereiche: Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre (00:00–00:20) und Übergang von Stratosphäre wieder zurück in die Troposphäre (00:20–01:00). . . . . 68
- 6.6  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$  Korrelationen der Messungen des Fluges vom 15. Juli 1998, der übrigen Messungen der STREAM 1998 Kampagne und die Messungen der STREAM 1996 Kampagne. . . 69
- 6.7 Temperatur und Sättigungsverhältnisse über Wasser und Eis entlang der selektierten Trajektorie ( $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 137$  ppmv). . . . 70
- 6.8 Zeitliche Entwicklung des  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  Partikelensembles durch Diffusion (mit Berücksichtigung des Gasphasenabbaus). Dargestellt sind: (a) Temperatur, (b) Druck, (c) Massenanteil von  $\text{H}_2\text{O}$ , (d) Massenanteil von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und (e) Radius der Partikel. . . . . 71
- 6.9 Messungen der potentiellen Temperatur und der Gesamtpartikelanzahl für Partikel mit Durchmessern von  $dp > 6$  nm,  $dp > 18$  nm und  $dp > 120$  nm (in  $\text{cm}^{-3}$ ) während des STREAM Fluges vom 15. Juli 1998. . . . . 73
- 6.10 Differenz der Partikelmessungen mit Durchmessern  $dp > 6$  nm und  $dp > 18$  nm in  $\text{cm}^{-3}$ . Die durchgezogenen Linien markieren den Bereich in dem sich die 'Cessna' in der Stratosphäre befand und die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt an dem die Trajektorie gestartet wurde. . . . . 74

6.11	Zeitliche Änderung der Aerosolgrößenverteilung durch Nukleation und Koagulation entlang der selektierten Trajektorie. Die durchgezogenen Linien markieren den Bereich von 6 bis 18 nm Durchmesser. . . . .	74
7.1	Dynamische Aspekte des Stratosphären-Troposphären Austauschs. Die dicke Linie markiert die Tropopause, die dünnen Linien markieren die Isentropen Flächen in Kelvin. Die Brewer-Dobson-Zirkulation ist durch die offenen Pfeile dargestellt. Die geschwungenen Pfeile markieren den Transport entlang von Isentropen Flächen (aus HOLTON ET AL. (1995)).	78
7.2	Ergebnis der Simulation mit CLaMS (nur Advektion). Dargestellt ist der letzte Tag der Simulation. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der für die Initialisierung verwendeten Approximation der HALOE Daten (1. Januar 1997). . . . .	80
7.3	Ergebnis der Simulation mit CLaMS (Advektion und Mischung). Dargestellt ist der letzte Tag der Simulation. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der für die Initialisierung verwendeten Approximation der HALOE Daten (1. Januar 1997). . . . .	81
7.4	Ergebnis der Simulation mit CLaMS (Advektion und Kondensation). Dargestellt ist der letzte Tag der Simulation. Die schwarze durchgezogene Linie entspricht der für die Initialisierung verwendeten Approximation der HALOE Daten (1. Januar 1997). . . . .	82

# Tabellenverzeichnis

2.1	Globale Quellen und Senken von OCS (in $\text{Tg year}^{-1}$ (WARNECK (2000))). . . . .	6
2.2	Natürliche Quellen für Schwefel in der Atmosphäre (in $\text{Gmol year}^{-1}$ (WARNECK (2000))). . . . .	7
2.3	Charakterisierung der Nukleation (SEINFELD UND PANDIS (1998)). . . . .	8
4.1	Parameter für die Nukleationsberechnung unter gestörten Bedingungen in der Stratosphäre (z. B. nach einem Vulkanausbruch). . . . .	28
4.2	Parameter für die Koagulationsberechnung unter ungestörten Bedingungen in der Stratosphäre (stratosphärisches Hintergrundaerosol) nach TIMMRECK (1997). . . . .	32
4.3	Parameter für die Diffusionsberechnung (Ein-Partikel System) nach MEILINGER (1995). . . . .	37
4.4	Parameter für die Diffusionsberechnung (Partikelensemble) nach MEILINGER (1995). . . . .	39
6.1	Parameter für die Kondensationsberechnung entlang der selektierten Trajektorie. . . . .	72
D.1	Koeffizienten für die Dampfdruckberechnung. . . . .	97

## Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Daniel S. McKenna danken, daß er es mir ermöglicht hat, diese Arbeit am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 1 – Stratosphärische Chemie – durchführen zu können. Insbesondere möchte ich mich für die Diskussionen und Anregungen bedanken. Bei Herrn Prof. Dr. Stephan Borrmann vom Institut für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg Universität Mainz möchte ich mich ganz herzlich für die Übernahme des ersten Gutachtens bedanken. Mein Herzlicher Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Andreas Bott vom Meteorologischen Institut der Rheinischen Friedrich Wilhelms Universität Bonn für seine Bereitschaft zur Übernahme des zweiten Gutachtens. An dieser Stelle sei auch Herrn Dr. Paul Konopka für die Betreuung dieser Arbeit gedankt.

Wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit haben die zahlreichen Diskussionen mit Herrn Dr. Rolf Müller beigetragen. Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Stephan Borrmann, der als mein Mentor immer ein offenes Ohr hatte. Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Stratosphärische Chemie möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bedanken. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Adam Wollny für die Durchführung der Modellrechnungen zum Laborexperiment bedanken. Frau Dr. Martina Krämer möchte ich dafür danken, daß ich mich durch ihre Literatursammlung wählen durfte, was mir sehr bei den Auswertungen zur STREAM Kampagne geholfen hat. Vielen Dank an dieser Stelle auch an Dr. Jürgen Beuermann für die zahlreichen Diskussionen. Herrn Dr. Bernd Kärcher vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt möchte ich für die Überlassung seines Nukleationsprogramms danken sowie dem Konrad-Zuse Institut Berlin für die Überlassung des Solvers zum Lösen der Differentialgleichungen, wodurch mir sehr viel Arbeit erspart wurde.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen, deren Daten ich im Rahmen dieser Arbeit benutzen durfte. Genannt seien hier Dr. Johan Ström für die Aerosoldaten, Prof. Dr. Jos Lelieveld für die Ozondaten, Dr. Cornelius Schiller und Dr. Jürgen Beuermann für die Wasserdampfdaten sowie dem European Centre for Medium Range Weather Forecasts für die Meteorologischen Daten.

Meinen Kollegen Martin Bläsner und Thomas Böttger möchte ich für die zahlreichen Diskussionen und Aufmunterungen danken sowie dafür, daß sie mich immer mit Kaffee versorgt haben und mir den Arbeitsalltag mit Keksen und anderen Naschereien versüßt haben. Auch allen anderen, die ich vergessen habe zu erwähnen sei an dieser Stelle nochmals gedankt sowie meinen Freunden, insbesondere Guido, Susanne und Petra, und ganz besonders Lutz, für ihre Unterstützung und Aufmunterungen während der letzten drei Jahre.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3884  
Juli 2001  
ISSN 0944-2952