

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

vorgelegt von  
Dipl. Phys. Stefan Wilhelm  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2003



# **Untersuchungen zur ioneninduzierten Aerosolbildung in der freien Atmosphäre: Flugzeug- und Labormessungen**

Gutachter: Prof. Dr. Frank Arnold  
Prof. Dr. Bernd Jähne



## **Untersuchungen zur ioneninduzierten Aerosolbildung in der freien Atmosphäre: Flugzeug- und Labormessungen**

Aerosolpartikel spielen für den Strahlungshaushalt der Atmosphäre und bei der Bildung von Wolken und damit für das Klima eine entscheidende Rolle. Ein möglicher Bildungsprozess für Aerosolpartikel in der Atmosphäre ist die ioneninduzierte Nukleation von kondensierbaren Spurengasen wie insbesondere Schwefelsäure. Die massenspektrometrische Untersuchung des Wachstumsverhaltens von Ionen in der Umgebung übersättigter kondensierbarer Gase ist ein sehr effektives Werkzeug bei der Analyse der ioneninduzierten Nukleation. Zu diesem Zweck wurde ein flugzeuggetragenes Massenspektrometer mit einem großen Massenbereich weiterentwickelt, sodaß dessen hohe Nachweisempfindlichkeit noch weiter gesteigert und der Höhenbereich, in dem dieses Massenspektrometer eingesetzt werden kann zu tieferen Höhen ausgedehnt werden konnte. Darüber hinaus wurde es erstmals ermöglicht negative und positive atmosphärische Ionen "quasi" simultan zu messen. Messung in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre haben gezeigt, daß sowohl negative wie auch positive atmosphärische Ionen durch die Anlagerung kondensierbarer Spurengase anwachsen. Das Wachstumsverhalten von atmosphärischen Ionen beider Polaritäten ist sehr ähnlich und deutet darauf hin, daß es sich bei dem nukleierenden Gas hauptsächlich um Schwefelsäure handelt. Die Messungen haben des weiteren gezeigt, daß ioneninduzierte Nukleation häufig zur Bildung sehr kleiner stabiler Aerosolpartikel beiträgt. Die Rate der ioneninduzierten Nukleation ist in Schadstoffbelasteten Luftmassen stark erhöht und zeigt eine gute Korrelation mit der Konzentration kondensierbarer Spurengase. Untersuchungen im Labor haben gezeigt, daß ioneninduzierte Nukleation des Systems Schwefelsäure- Wasser unter Bedingungen stattfinden kann, bei denen homogene Nukleation ausgeschlossen werden kann.

## **Investigations on ion induced aerosol formation in the free atmosphere: aircraft borne and laboratory measurements**

Aerosol particles are important for the radiative budget of the atmosphere and for the formation of clouds and thereby influence the climate. A possible mechanism for the formation of aerosol particles in the atmosphere is the ion induced nucleation of condensable gases like sulfuric acid. A powerful tool to analyze the ion induced nucleation is the mass spectrometric observation of the growth of ions in the presence of supersaturated nucleating gases. For this purpose an aircraft borne mass spectrometer with a large mass range and high sensitivity was further improved. It was possible to increase the sensitivity and extend the altitude range of the mass spectrometer thus it could be operated also at lower altitudes. In addition it was for the first time possible to detect negative and positive ions virtual simultaneous. Measurements in the upper troposphere and the lower stratosphere have shown, that both negative and positive atmospheric ions grow by the attachment of condensable trace gases. The growth of negative and positive atmospheric ions is similar which suggests that the condensable gas is mainly sulfuric acid. In addition the measurements have shown that ion induced nucleation contributes often to the formation of very small stable aerosol particles. The rate of the ion induced nucleation increases steeply in polluted air masses. Laboratory investigations have shown that ion induced nucleation of the system sulfuric acid- water is possible, when homogenous nucleation is not possible.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kosmische Strahlung, Ionen und Aerosolpartikel</b>	<b>4</b>
2.1	Kosmische Strahlung und Ionen in der Atmosphäre . . . . .	4
2.1.1	Quellen und Senken atmosphärischer Ionen . . . . .	4
2.1.2	Ionenkomposition in der Atmosphäre . . . . .	6
2.2	Ist die Atmosphäre eine Nebelkammer? . . . . .	8
2.2.1	Nukleation . . . . .	8
2.2.2	Heteromolekulare homogene Nukleation . . . . .	12
2.3	Nukleation in der Atmosphäre . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Ionenmessmethoden</b>	<b>21</b>
3.1	Massenspektrometrie . . . . .	21
3.1.1	Das lineare Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	21
3.1.2	Die Hochpassmode . . . . .	25
3.2	Vorbereitung des LIOMAS . . . . .	31
3.2.1	Das "doppelte Stabsystem" . . . . .	32
3.2.2	Das Flugzeuginstrument LIOMAS . . . . .	38
3.3	Elektrostatische Sonden . . . . .	45
3.3.1	Das Messprinzip . . . . .	45
3.3.2	Elektrostatische Sonden im Flugzeug . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Störeinflüsse bei Ionenmessungen</b>	<b>50</b>
4.1	Störeinflüsse . . . . .	50
4.2	Der Wolkenioneneffekt . . . . .	52
4.2.1	Messungen während INCA . . . . .	52
4.2.2	Messungen während UFA . . . . .	55
4.2.3	Messungen auf dem Puy de Dome . . . . .	57
4.2.4	Zusammenfassung der Wolkenionenmessungen . . . . .	59
4.3	Ionenproduktion in der Umgebung von Sendeantennen . . . . .	64

<b>5</b>	<b>Ioneninduzierte Nukleation im Labor</b>	<b>67</b>
5.1	Laboraufbau . . . . .	67
5.2	Prozesse im Strömungsreaktor . . . . .	69
5.2.1	Theoretische Betrachtungen . . . . .	70
5.3	Resultate . . . . .	70
5.3.1	Chemische Eigenschaften . . . . .	70
5.3.2	Wachstum durch Anlagerung von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Molekülen . . . . .	74
5.3.3	Liganden Molfraktionen . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Ionenmessungen in der oberen Troposphäre</b>	<b>79</b>
6.1	Die Kampagne CONTRACE . . . . .	79
6.2	Instrumentierung . . . . .	80
6.3	Auswertung . . . . .	83
6.4	Negative und positive Ionen . . . . .	85
6.4.1	Der Flug am 27.11.2001 . . . . .	86
6.5	Kleine Ionen . . . . .	87
6.5.1	Negative kleine Ionen . . . . .	87
6.5.2	Positive kleine Ionen . . . . .	89
6.6	Mittlere Ionen . . . . .	91
6.6.1	Bestimmung der Konzentration kondensierbarer Gase . . . . .	91
6.7	Große Ionen: geladene Aerosolpartikel ? . . . . .	96
6.7.1	Entstehung geladener Aerosolpartikel . . . . .	97
6.7.2	Modell zur Entstehung geladener Aerosolpartikel . . . . .	99
6.7.3	Vergleich des Modells mit den Messungen . . . . .	101
6.8	Ionenwachstum in verschmutzter Luft . . . . .	108
6.8.1	Interkontinentale Abgasfahne . . . . .	108
6.8.2	Ionenwachstum in Abhängigkeit der Luftverschmutzung . . . . .	113
6.8.3	Ionenwachstum und Aerosolpartikel . . . . .	116
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Daten der Kampagne CONTRACE</b>	<b>126</b>
<b>B</b>	<b>Vergleich der Modelldaten</b>	<b>133</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Atmosphäre enthält neben den gasförmigen auch flüssige und feste Bestandteile: sogenannte Aerosolpartikel. Man unterscheidet zwischen den sogenannten primären und sekundären Aerosolpartikeln. Die primären Aerosolpartikeln werden als solche in die Atmosphäre eingetragen, beispielsweise in Form von Ruß bei Verbrennungsprozessen oder Mineralstaub, der besonders in ariden Gegenden vom Erdboden aufgewirbelt wird. Von sekundären Aerosolpartikeln spricht man, wenn diese durch Nukleation kondensierbarer Gase in der Atmosphäre gebildet worden sind.

Aerosolpartikel beeinflussen auf vielfältige Weise den Strahlungshaushalt der Atmosphäre und damit das Klima. Streuung und Absorption von Aerosolpartikeln führt tendenziell zur Erhöhung der planetaren Albedo und zur Abkühlung der Erdoberfläche. Dies wird als **direkter Aerosoleffekt** bezeichnet. Aerosolpartikel, deren Durchmesser größer als ca. 30 - 50 nm sind, können als Wolkenkondensationskerne dienen. Diese Eigenschaft von Aerosolpartikeln wird als **indirekter Aerosoleffekt** bezeichnet. Der indirekte Aerosoleffekt kann sich unterschiedlich auf das Klima auswirken. Zum einen reflektieren Wolken das kurzwellige Sonnenlicht und wirken damit kühlend, zum anderen absorbieren sie langwellige Infrarotstrahlung und tragen damit zur Erwärmung der Atmosphäre bei. Im wesentlichen beeinflusst der indirekte Aerosoleffekt auf zwei Arten die Eigenschaften von Wolken. Sind mehr Wolkenkondensationskerne vorhanden, kann sich eine Wolke mit mehr, dafür aber kleineren Wolkenpartikeln bilden. Dadurch wird die optische Dicke der Wolke erhöht. Dies wird als "erster" indirekter Wolkeneffekt bezeichnet. Eine Reduzierung der Größe der Wolkenkondensationskerne kann eine Verringerung der Niederschlagswahrscheinlichkeit zur Folge haben. Dadurch wird die Lebensdauer einer Wolke verlängert. Dies wird als "zweiter" indirekter Aerosoleffekt bezeichnet.

Zwei für die Entstehung sekundärer Aerosolpartikel relevante Prozesse sind die **homogene Nukleation** und die **ioneninduzierte Nukleation**. Die Neubildung von Aerosolpartikeln durch homogene Nukleation findet nur statt, wenn das Sättigungsverhältnis der beteiligten kondensierbaren Gase  $S > 1$ . Das heißt, wenn der Dampfdruck der entsprechenden Gase größer ist als der Sättigungsdampfdruck über dem Partikel. Da mit abnehmendem Radius der Partikel dieser Sättigungsdampfdruck stark ansteigt (Kelvin Effekt), findet Nukleation nur in stark übersättigten Gasgemischen statt. Ein wichtiges Beispiel für ein Gas, das in der Atmosphäre in Übersättigung vorkommt, ist die Schwefelsäure.

Neben der homogenen Nukleation können Aerosolpartikel auch durch ioneninduzierte Nukleation gebildet werden. Die hierzu notwendigen Ionen werden in der Atmosphäre kontinuierlich durch die Wechselwirkung galaktischer kosmischer Strahlung mit den Bestandteilen der Luft erzeugt.

Die ioneninduzierte Nukleation läuft gegenüber der homogenen Nukleation aus zwei Gründen bevorzugt ab. Zum einen werden neugebildete Aerosolpartikel gegenüber Verdampfen kondensierbarer Gase durch die Ladung-Dipol-Wechselwirkung des Ions stabilisiert. Zum anderen ist der Stossquerschnitt zwischen polaren Molekülen und Ionen größer als der von neutralen Molekülen, wodurch Ionen schneller durch das Anlagern kondensierbarer Gase zu Aerosolpartikeln anwachsen können. Da mit zunehmender Übersättigung kondensierbarer Gase die Rate der homogenen Nukleation stark zunimmt, die ioneninduzierte Nukleation allerdings durch die Ionenpaarbildungsrate limitiert ist, spielt die ioneninduzierte Nukleation nur unter bestimmten Voraussetzungen in der Atmosphäre eine Rolle.

Das Schicksal neugebildeter Aerosolpartikel wird ganz entscheidend durch die Anwesenheit kondensierbarer Gase und bereits existierender Aerosolpartikel bestimmt. Bei einer großen Konzentration bereits existierender Aerosolpartikel können die neugebildeten Aerosolpartikel, aber auch die kondensierbaren Gase an deren Oberfläche verlorengehen. Nur wenn deren Konzentration relativ klein, die Übersättigung kondensierbarer Gase dagegen groß ist, wachsen die neugebildeten Aerosolpartikel zu Wolkenkondensationskernen mit den entsprechenden Auswirkungen auf das Klima an.

In jüngerer Zeit ist die wissenschaftlich Diskussion über die ioneninduzierte Nukleation durch die kontrovers diskutierte Entdeckung eines Zusammenhangs zwischen dem Fluss galaktischer kosmischer Strahlung in der Atmosphäre und dem Grad der globalen Bewölkung [Svensmark and Friis-Christensen, 1997; Jørgensen and Hansen, 2000; Marsh and Svensmark, 2000; Carslaw et al., 2002] belebt worden.

Die zum Verständniss der Klimawirkung der ioneninduzierten Nukleation zu klärenden Fragen lassen sich wie folgt formulieren:

1. Unter welchen Bedingungen werden in der Atmosphäre Aerosolpartikel durch ioneninduzierte Nukleation gebildet?
2. Wie groß ist die Rate ioneninduzierter Nukleation im Vergleich zur homogenen Nukleation in der Atmosphäre?
3. Unter welchen Bedingungen wachsen durch ioneninduzierte Nukleation neugebildete Aerosolpartikel in der Atmosphäre zu Wolkenkondensationskernen?

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf experimentellem Weg das frühe Stadium der Ioneninduzierten Nukleation zu untersuchen. Im Vordergrund standen dabei die ersten beiden der oben genannten Fragen. Aber auch die Frage nach dem weiteren Schicksal neugebildeter Aerosolpar-

tikel sollte durch die Bestimmung der Konzentration kondensierbarer Gase angegangen werden.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit das von unserer Arbeitsgruppe entwickelte und gebaute flugzeuggetragene Massenspektrometer LIOMAS (Large ION MASS Spectrometer) weiterentwickelt [Wohlfrom, 2000; Eichkorn, 2001; Eichkorn et al., 2002a]. LIOMAS ist in der Lage, atmosphärische Ionen in einem großen Massenbereich und mit großer Empfindlichkeit zu detektieren. Die massenspektrometrische Messung der Massenverteilung atmosphärischer Ionen in einem großen Massenbereich ist ein vielfältiges Werkzeug, um die ioneninduzierte Nukleation zu untersuchen. Die Bestimmung der Massenverteilung liefert zum einen direkt die Fraktion derjenigen Ionen, die durch Anlagerung kondensierbarer Gase zu geladenen Aerosolpartikeln angewachsen sind. Zum anderen kann mit Kenntnis der typischen Lebensdauer der Ionen gegenüber Rekombination durch simultane Messung der Massenverteilung negativer und positiver Ionen die Bildungsrate der neutralen Aerosolpartikel bestimmt werden, die durch Rekombination negativer und positiver Ionen entstehen. Da innerhalb ihrer kurzen Lebensdauer (100 - 400 s) die atmosphärischen (troposphärischen) Ionen durch Anlagerung kondensierbarer Gase anwachsen, kann desweiteren aus dem Verlauf der Massenverteilung die Konzentration der kondensierbaren Gase abgeschätzt werden.

Neben der Untersuchung der ioneninduzierten Nukleation mit Hilfe von Messungen in der Atmosphäre wurde die ioneninduzierte Nukleation des Systems Schwefelsäure-Wasser im Labor untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es mit LIOMAS erstmals gelungen, "quasi" simultan negative und positive atmosphärische Ionen in einem großen Massenbereich empfindlich zu detektieren. Damit wurden in einem ausgedehnten Höhenbereich Messungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl negative wie auch positive Ionen in der freien Troposphäre durch Anlagerung kondensierbarer Gase anwachsen. Besonders starkes Ionenwachstum erfahren Ionen beider Polaritäten in schadstoffbelasteten Luftmassen. Mit Hilfe der gewonnenen Daten ist es möglich geworden, die Konzentration kondensierbarer Gase und die Bildungsrate neutraler Aerosolpartikel, die durch Rekombination negativer und positiver Ionen entstanden sind zu bestimmen. In fast allen gemessenen Luftmassen wurde eine sehr kleine Fraktion sehr großer Ionen gefunden. Rechnungen mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, stark vereinfachenden Modell zeigen, daß es sich dabei wahrscheinlich um Aerosolpartikel handelt, die durch Rekombination negativer und positiver Ionen gebildet wurden und später ein Ion angelagert haben. Der Vergleich der gemessenen Daten mit Modellrechnungen zur homogenen Nukleation, die in Zusammenarbeit mit der Universität Helsinki gewonnen wurden, deutet stark darauf hin, daß in etwa 90 % der gemessenen Luftmassen die ioneninduzierte Nukleation im Vergleich zur homogenen Nukleation bevorzugt abläuft.

# Kapitel 2

## Kosmische Strahlung, Ionen und Aerosolpartikel

### 2.1 Kosmische Strahlung und Ionen in der Atmosphäre

Ionen erleben in der Atmosphäre ein "dramatisches Schicksal", so stellen sie nicht nur eine ausgesprochene Minderheit dar - in der Troposphäre kommen auf  $10^{16}$  Luftmoleküle ungefähr ein negatives und ein positives Ion - sondern sie können in ihrem relativ kurzen Dasein (in der Troposphäre  $\sim 100 - 400$  s) vielerlei Prozesse erfahren. So bestimmen sie einerseits die elektrischen Eigenschaften der Atmosphäre und führen damit unter anderem zu dem vielleicht beeindruckendsten atmosphärischen Phänomen - dem Blitz. Andererseits haben sie infolge der langen Reichweite der Ladung-Dipol- Wechselwirkung relativ grosse Stossquerschnitte. Dadurch können sie möglicherweise durch Ionen- Molekülreaktionen die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre beeinflussen und bei der Bildung von sekundären Aerosolpartikeln eine Rolle spielen. Im folgenden werden kurz Quellen und Senken atmosphärischer Ionen und deren Evolution besprochen (Ein Überblick hierzu findet sich beispielsweise bei [Arnold and Krankowsky, 1977; Arnold, 1982; Reiter, 1992; Viggiano and Arnold, 1995]).

#### 2.1.1 Quellen und Senken atmosphärischer Ionen

##### Quellen

Bei der Bildung atmosphärischer Ionen spielen unterschiedliche Prozesse eine Rolle. Die Ionisierungsenergien der häufigsten Bestandteile der Atmosphäre sind 15.58 eV für  $N_2$  und 12.07 eV für  $O_2$  [Lias et al., 1984]. Daher können nur energiereiche Partikel oder sehr kurzwellige elektromagnetische Strahlung  $\lambda \leq 111.8$  nm diese Gase ionisieren.

Im Bereich der freien Troposphäre und der unteren Stratosphäre ist die galaktische kosmische Strahlung die wichtigste Quelle atmosphärischer Ionen, da die energiereiche elektromagnetische Strahlung in der darüberliegenden Atmosphäre beinahe vollständig absorbiert wird. Die galaktische kosmische Strahlung besteht hauptsächlich aus Protonen und  $\alpha$ - Teilchen. Diese erzeugen bei Wechselwirkung mit den Bestandteilen der Atmosphäre Elektronen, Positronen, Nukleonen

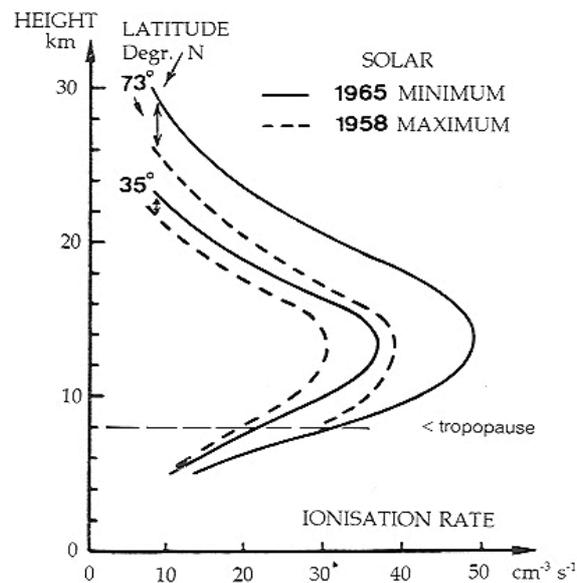


Abbildung 2.1: Ionenpaarbildungsrate als Funktion der Höhe zu Zeiten niederer und hoher solarer Aktivität in zwei verschiedenen geographischen Breiten (aus [Reiter, 1992]).

und  $\gamma$  Quanten, die dann mit den Luftmolekülen reagieren und zu den atmosphärischen Ionen führen. Aufgrund der hohen Energie der galaktischen kosmischen Strahlung ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit für alle atmosphärischen Gase etwa gleich gross. Daher steigt die Ionenpaarproduktionsrate  $Q$  in der Stratosphäre nahezu proportional mit der Neutralgasdichte und erreicht in ca. 13 - 15 km Höhe ein Maximum. In tieferen Schichten der Atmosphäre wird die galaktische kosmische Strahlung weitgehend absorbiert und  $Q$  nimmt ab. Durch die Ablenkung galaktischer kosmischer Strahlung im Magnetfeld der Erde, ist die Ionenpaarbildungsrate in Polnähe grösser als am Äquator. Durch die Variation des abschirmenden interplanetaren Magnetfeldes zeigt die galaktische kosmische Strahlung auf der Erde eine Antikorrelation mit dem Sonnenzyklus [Heaps, 1977; Roble, 1985]. Abbildung 2.1 zeigt die Ionenpaarbildungsrate in Abhängigkeit der Höhe bei hoher und niederer solarer Aktivität in verschiedenen geographischen Breiten.

Nahe der Erdoberfläche nimmt über den Kontinenten die Ionisierungsrate wieder zu. Die galaktische kosmische Strahlung ist hier zwar kaum noch wirksam, doch radioaktive Substanzen im Boden und der Atmosphäre sind in der Lage die atmosphärischen Bestandteile zu ionisieren. Die Ionisierungsrate der radioaktiven Substanzen hängt dabei von ihrem Ionisierungsvermögen und der Reichweite der ausgesandten  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ - Strahlung ab. In den unterschiedlichen Böden kommen die Elemente der Uran- und Thoriumzerfallsreihen und außerdem das radioaktive Kalium vor. Wichtigste Quelle radioaktiver Strahlung ist das Radon [Volland, 1984]. Die Ionisierungsrate durch radioaktive Substanzen steigt durch Radioaktive Verschmutzung der Atmosphäre z.B. Ausstoß von  $Kr^{85}$  aus Kernkraftwerken [Reiter, 1992].

Eine weitere Quelle atmosphärischer Ionen sind Blitze, die in der Troposphäre lokal für kurze Zeit sehr hohe Ionendichten erzeugen können.

In der oberen Atmosphäre (oberhalb von ca. 60 - 70 km) ist die Erzeugung atmosphärischer Ionen größtenteils auf kurzweilige elektromagnetische Strahlung zurückzuführen.

### Senken

Die wichtigste Senke atmosphärischer Ionen ist die Rekombination eines negativen mit einem positiven Ion. Während in der oberen Atmosphäre der Zweikörperprozess:

$$A^+ + B^- = C \quad (2.1)$$

am wichtigsten ist, spielen mit zunehmender Dichte Dreikörperprozesse die Hauptrolle [Bates, 1982, 1985]. In der unteren Stratosphäre und der Troposphäre spielt der Prozess:

$$A^+ + B^- + Z = A + B + Z. \quad (2.2)$$

die entscheidende Rolle bei der Rekombination negativer und positiver Ionen. Betrachtet man ein geladenes Aerosolpartikel nicht mehr als Ion, ist die Anlagerung von Ionen an Aerosolpartikel eine weitere Senke für atmosphärische Ionen. Die zeitliche Entwicklung der Ionenanzahl  $n$  kann dann mit der Annahme, daß negative und positive Ionen gleich häufig sind geschrieben werden als:

$$\frac{dn}{dt} = Q - \alpha n^2 - \beta nZ. \quad (2.3)$$

Hier ist  $Q$  die Ionenpaarproduktionsrate,  $\alpha$  der Ionenrekombinationskoeffizient,  $Z$  die Anzahl aller Aerosolpartikel und  $\beta$  der Ratenkoeffizient für das Anlagern eines Ions an ein Aerosolpartikel. Hier wurde vereinfachend angenommen, daß der Ratenkoeffizient für das Anlagern eines Ions an ein Aerosolpartikel unabhängig von der Größe des Aerosolpartikels ist. Im Gleichgewicht  $\frac{dn}{dt} = 0$  folgt daraus:

$$n = \frac{\sqrt{4\alpha Q + \beta^2 Z^2} - \beta Z}{2\alpha}. \quad (2.4)$$

Vernachlässigt man die Anlagerung von Ionen an Aerosolpartikel wird daraus  $n = \sqrt{Q/\alpha}$ . Dann erwartet man mit  $\alpha \approx 1.6 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  und  $Q \approx 25 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  in der Tropopausenregion (siehe Abbildung 2.1)  $n \approx 4000 \text{ cm}^{-3}$  (mit für die Troposphäre typischen Werten:  $\beta = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  und  $Z = 100 \text{ cm}^{-3}$  ist  $n \approx 4000 \text{ cm}^{-3}$ ). Damit ergibt sich eine Lebensdauer gegenüber Rekombination  $t_r = 1/(\alpha n) \approx 150 \text{ s}$ .

### 2.1.2 Ionenkomposition in der Atmosphäre

Die Evolutionen atmosphärischer Ionen von den primär gebildeten positiven Atom- und Molekülionen bzw. freien Elektronen bis hin zu stabilen Molekülclusterionen wurde vor allem durch den Einsatz von Massenspektrometern auf fliegenden Plattformen (Raketen, Ballons und Flugzeugen) weitgehend analysiert. Im folgenden wird kurz die Zusammensetzung der negativen und

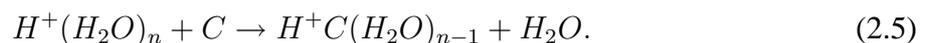
positiven Molekülclusterionen in der unteren Stratosphäre und der Troposphäre beschrieben. Dabei wird nur auf die häufigsten Ionen eingegangen (eine Übersicht zur Komposition atmosphärischer Ionen findet sich beispielsweise bei [Viggiano and Arnold, 1995], dort sind auch Verweise zu detaillierteren Darstellungen zu finden).

### Negative Ionen

Durch die Wechselwirkung mit galaktischer kosmischer Strahlung werden in der Stratosphäre und der Troposphäre hauptsächlich  $O_2^+$ ,  $N_2^+$  und freie Elektronen gebildet. Die freien Elektronen lagern sich schnell an neutrale Moleküle an, es entstehen vorwiegend  $O_2^-$  Ionen. Diese Molekülionen werden in einer ganzen Reihe von Reaktionen zu immer stabileren Ionen umgewandelt. Daraus entstehen bei Reaktionen mit den häufigsten Bestandteilen der Stratosphäre bzw. Troposphäre (O,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  und  $H_2O$ ) in nur  $\sim 10^{-3}$  s Ionen der Form  $CO_3^-(H_2O)_n$ . In weiteren Reaktionen mit Stickoxiden entstehen daraus innerhalb  $\lesssim 1$  s stabilere  $NO_3^-(HNO_3)_n$  Ionen. Da diese Ionen einerseits sehr stabil sind und andererseits die Zeitskalen für deren Bildung viel kürzer ist, als die typische Rekombinationslebensdauer ( $\approx 150$  s, siehe oben) können diese Ionen als "primäre" negative Ionen betrachtet werden. Wegen der großen Gasphasensäurestärke von  $H_2SO_4$  können daraus in Ionenaustauschreaktionen  $HSO_4^-(H_2SO_4)_m(HNO_3)_n$  Ionen gebildet werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese negativen Ionen mit grosser Wahrscheinlichkeit als Ausgangsbasis für die weitere Evolution negativer Ionen identifiziert werden (siehe Kapitel 6.5).

### Positive Ionen

Die durch die galaktische kosmische Strahlung gebildeten  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N^+$  und  $O^+$  Ionen werden in der Stratosphäre und der Troposphäre schnell zu  $O_2^+$  und  $NO^+$  Ionen umgewandelt. In einer Folge von Anlagerungs und Austauschprozessen vor allem mit  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  bilden sich stabile Protonenhydrate der Form  $H^+(H_2O)_n$ . Die Bildung dieser stabilen Molekülclusterionen findet in der Stratosphäre und der Troposphäre innerhalb von ca.  $10^{-3}$  s statt. Ähnlich wie bei den negativen Ionen können diese positiven Ionen, da sie einerseits stabil sind und andererseits die Zeitskalen für deren Bildung viel kürzer sind, als die typische Rekombinationslebensdauer als "primäre" positive Ionen betrachtet werden. In weiteren Reaktionen können Ionen deren Protonenaffinität grösser ist als die von  $H_2O$  ( $170 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) in Austauschreaktionen



Molekülclusterionen der Form  $H^+C_m(H_2O)_n$  bilden. Ein wichtiges Beispiel für C ist  $(CH_3)_2CO$  (Azeton). Im Rahmen dieser Arbeit konnten solche positiven Ionen mit grosser Wahrscheinlichkeit als Ausgangsbasis für die weitere Evolution positiver Ionen identifiziert werden (siehe Kapitel 6.5).

## 2.2 Ist die Atmosphäre eine Nebelkammer?

Seit den Versuchen von Wilson [1897] ist bekannt, daß Ionen bei der Tröpfchenbildung eine Rolle spielen<sup>1</sup>. Die Wilson Kammer nutzt dabei das Prinzip der heterogenen Nukleation an Ionen. In der Atmosphäre sind, vor allem durch die Wechselwirkung galaktischer kosmischer Strahlung mit den Bestandteilen der Atmosphäre, Ionen vorhanden (siehe Abschnitt 2.1). Das Prinzip der Wilson Kammer sollte also auch in der Atmosphäre eine Rolle spielen.

Um die Antwort auf die Frage in der Überschrift vorwegzunehmen: Die Atmosphäre ist natürlich keine Nebelkammer, allerdings spielt auch in der Atmosphäre die ioneninduzierte Nukleation möglicherweise eine Rolle bei der Bildung von Aerosolpartikeln. Im folgenden wird kurz anhand einer klassischen Betrachtung der homogenen und ioneninduzierten Nukleation das Prinzip der Wilson Kammer und dessen Übertragbarkeit auf die Atmosphäre erläutert.

### 2.2.1 Nukleation

#### Homogene Nukleation

Eine ausführliche Beschreibung zur homogenen Nukleation findet sich beispielsweise bei Seinfeld and Pandis [1998], daher wird hier nur eine kurze Zusammenfassung der klassischen Theorie der homogenen Nukleation gegeben. Übersteigt oberhalb der ebenen Oberfläche einer Flüssigkeit des Stoffes A der Dampfdruck von A,  $p_A$  den Sättigungsdampfdruck  $p_A^0$ , kondensiert A solange bis  $p_A = p_A^0$ . Ohne die Anwesenheit einer Oberfläche kann  $p_A$  viel grösser werden als der Sättigungsdampfdruck  $p_A^0$  bevor es zu spontaner Nukleation und damit zu Tröpfchenbildung kommt.

Der Übergang von der Gasphase zur flüssigen Phase findet dann spontan statt, wenn die freie Enthalpie

$$G = U + pV - TS \quad (2.6)$$

bei diesem Prozess abnimmt. Betrachtet man die Bildung eines einzelnen Tropfens aus  $n$  Molekülen des Stoffes A mit dem Radius  $r$ , muss also gelten:

$$\Delta G = G_{Tropfen} - G_{Dampf} < 0. \quad (2.7)$$

Ist  $g_l$  die freie Enthalpie eines Moleküls in der flüssigen und  $g_v$  in der Gasphase, lässt sich  $\Delta G$  in einen Volumenanteil und einen Oberflächenanteil zerlegen:

$$\Delta G = n(g_l - g_v) + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.8)$$

---

<sup>1</sup>In der Wilson- oder Nebelkammer wird ein mit Wasserdampf gefülltes Volumens durch Expansion adiabatisch abgekühlt. Dadurch wird erreicht, daß der Wasserdampfpartialdruck  $p_{H_2O}$ , den Wasserdampfsättigungsdampfdruck  $p_{H_2O}^0$  übersteigt. Oder mit anderen Worten: das Sättigungsverhältnis  $S$  (im folgenden kurz mit "Sättigung" bezeichnet)  $S = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^0} > 1$ . Gasmoleküle, die entlang der Bahnen energiereicher Teilchen ionisiert wurden dienen in dem übersättigten Wasserdampf als Kondensationskeime und bilden Wassertröpfchen. Beleuchtet man das Volumen gleichzeitig von der Seite, wird das Licht an den Tröpfchen gestreut, und die Bahnen werden sichtbar.

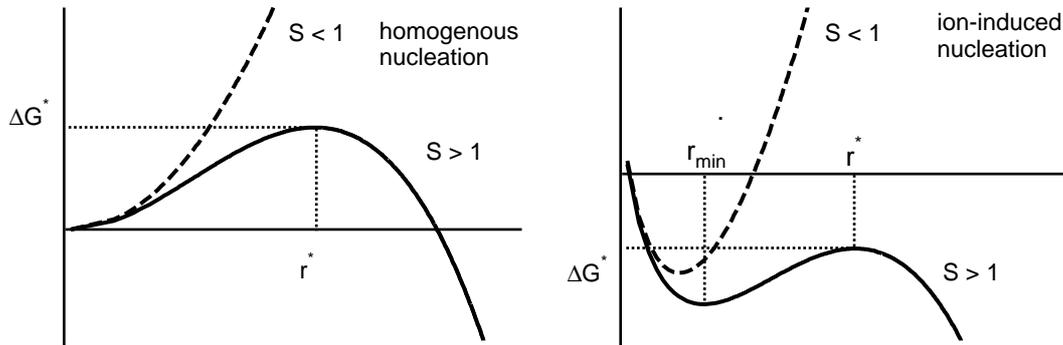


Abbildung 2.2: Freie Enthalpie für die homogene (links) und ioneninduzierte (rechts) Nukleation eines Aerosolpartikels aus der Gasphase in Abhängigkeit des Tropfenradius für verschiedene Sättigungen  $S$ .

Hier ist  $\sigma$  die Oberflächenspannung des Stoffes A. Mit

$$(g_l - g_v) = -kT \ln \frac{p_A}{p_A^0} \quad (2.9)$$

folgt daraus:

$$\Delta G_{hom} = -nkT \ln \frac{p_A}{p_A^0} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (2.10)$$

$n$  und  $r$  sind über die Beziehung

$$n = \frac{4\pi r^3}{3v_l} \quad (2.11)$$

miteinander verknüpft.  $v_l$  ist das Volumen eines Moleküls A in der flüssigen Phase. Mit der Definition  $p_A/p_A^0 = S$  folgt daraus:

$$\Delta G_{hom} = \underbrace{-\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v_l} \ln S}_V + \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_O. \quad (2.12)$$

Abbildung 2.2 (links) zeigt die freie Enthalpie für die homogene Nukleation eines Tropfens aus der Gasphase in Abhängigkeit des Tröpfchenradius. Für  $S < 1$  sind beide Terme (O und V) in Gleichung 2.12 positiv und  $\Delta G$  steigt monoton mit  $r$ . Für  $S > 1$  ist der linke Term V in Gleichung 2.12 negativ und der rechte Term O positiv. Bei kleinen Radien  $r$  dominiert der Oberflächenterm O und  $\Delta G$  verhält sich ähnlich wie im Fall mit  $S < 1$ . Mit zunehmendem  $r$  wird der Volumenterm V wichtiger und  $\Delta G$  erreicht einen maximalen Wert  $\Delta G_{hom}^*$  bei  $r = r^*$  und nimmt dann ab. Aus Gleichung 2.12 lässt sich der Radius bei  $\Delta G^*$  mit  $\partial \Delta G / \partial r = 0$  berechnen:

$$r^* = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S}. \quad (2.13)$$

Erst wenn ein Tropfen  $r^*$  erreicht hat wird die freie Enthalpie des Tropfens bei Aufnahme eines weiteren Moleküls A abnehmen, und der Tropfen kann durch Kondensation von A anwachsen. Durch Einsetzen von  $p_A/p_A^0 = S$  lässt sich aus Gleichung 2.13 die Kelvin Gleichung bestimmen:

$$p_A = p_A^0 \exp\left(\frac{2\sigma v_l}{kTr}\right) \quad (2.14)$$

Die Kelvingleichung 2.14 beschreibt die Tatsache das mit abnehmenden Radius eines Tropfens der Dampfdruck über dem Tropfen zunimmt. Dieser Effekt wird in der Literatur häufig als Kelvineffekt bezeichnet. Die Ursache hierfür ist, daß ein Molekül an einer stark gekrümmten Oberfläche durch weniger Nachbarmoleküle gebunden wird. Die Energie, die notwendig ist, um ein Molekül aus der Oberfläche des Tropfens zu entfernen nimmt also mit zunehmender Krümmung des Tropfens ab. Welchen dramatischen Einfluss der Kelvineffekt, hat zeigt sich an folgendem Beispiel: bei 20°C ist die Rate für homogene Nukleation von Wasserdampf bei einer Luftfeuchtigkeit von 200% die Nukleationsrate  $J = 2 \cdot 10^{-54} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  [Seinfeld and Pandis, 1998]. Das heisst, daß in  $10^{54}$  s (1 Jahr  $\sim 3 \cdot 10^7$  s) ein Wassertropfen in einem  $\text{cm}^3$  gebildet wird! Der Prozess der homogenen Nukleation von reinem Wasserdampf wird also in der Atmosphäre nie beobachtet werden können.

### Ioneninduzierte Nukleation

Trägt ein Tropfen eine Ladung, wird die Freie Enthalpie des Tropfens aus Gleichung 2.12 um die potentielle elektrische Energie erweitert (siehe z.B. [Thomfor and Volmer, 1939]).

$$\Delta G_{inu} = \Delta G_{hom} + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0}(1 - \epsilon^{-1})(r^{-1} - r_0^{-1}) \quad (2.15)$$

Hier ist  $q$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Influenzkonstante,  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des nukleierenden Dampfes und  $r_0$  der Anfangsradius des Tropfens. Diese Beschreibung basiert auf makroskopischen Grössen und berücksichtigt nicht die mikroskopische Natur kleiner Cluster bzw. Tropfen. In dieser Beschreibung spielt auch die Polarität eines geladenen Tropfens keine Rolle. Diese Vereinfachung berücksichtigt sicherlich nicht alle Effekte und steht auch teilweise im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen (siehe Beispielsweise [Castleman Jr. and Tang, 1972; Castleman Jr., 1974; Castleman Jr. et al., 1978; Laaksonen et al., 1995]). Allerdings beschreibt dieses klassische Konzept die meisten experimentellen Daten besser, als neuere Theorien [Laaksonen et al., 1995].

In Abbildung 2.2 (rechts) erkennt man, daß im Bereich sehr kleiner Radien die Ladung eine entscheidende Rolle spielt. Bei der homogenen Nukleation steigt für  $S > 1$  die freie Enthalpie  $\Delta G_{hom}$  kontinuierlich bis zum Erreichen des Maximum an  $\Delta G_{hom}^*$ . Im Fall der ioneninduzierten Nukleation verringert das anziehende Coulombpotential in Gleichung 2.15 für sehr kleine Radien  $\Delta G_{inu}$  bis zum Erreichen des lokalen Minimums bei  $r_{min}$  und steigt dann bis zum Erreichen der Nukleationsschwelle  $\Delta G_{inu}^*$ . Dieses Minimum führt dazu, das die Verteilung geladener Cluster bei  $r_{min}$  ein Maximum erreicht. Auch bei der ioneninduzierten Nukleation muss also die Nukleationsschwelle  $\Delta G_{inu}^*$  erreicht werden, allerdings hat die Verteilung sehr kleiner Cluster

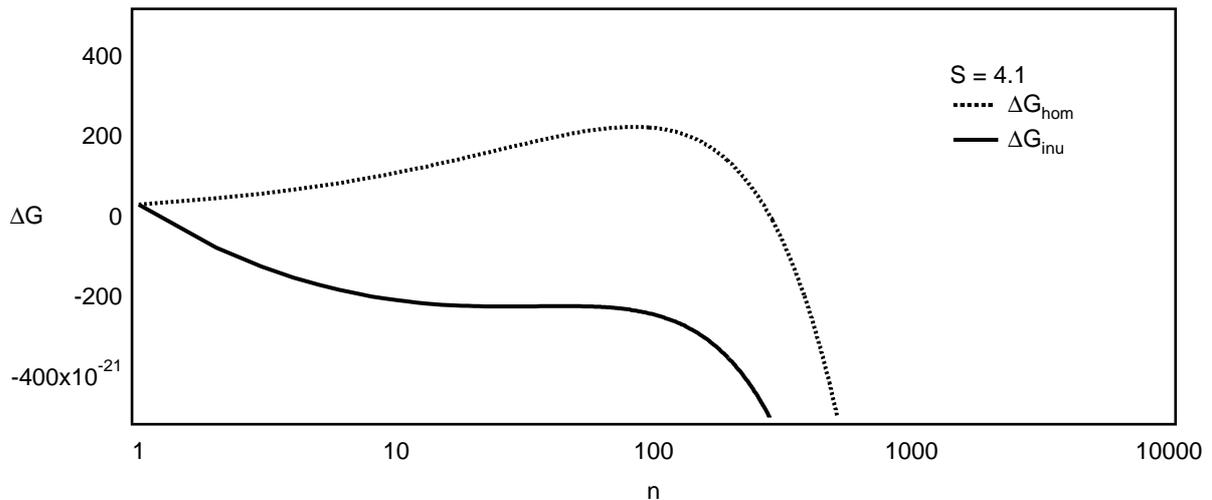


Abbildung 2.3: Freie Enthalpie für die homogene (links) und ioneninduzierte (rechts) Nukleation eines Aerosolpartikels aus der Gasphase in Abhängigkeit des Tropfenradius für verschiedene Sättigungen  $S$ .

ein Maximum bei  $n_{min} = \frac{4\pi r_{min}^3}{3v_l}$  Cluster enthaltenen Molekülen  $A$  im Cluster.

Mit zunehmender Sättigung nimmt  $r^*$  ab und  $r_{min}$  steigt. Dadurch verschwindet bei einer bestimmten Sättigung  $S$  die Nukleationsschwelle bei  $r^*$ . Es können also alle Cluster spontan durch Aufnahme von Molekülen  $A$  anwachsen.

Abbildung 2.3 zeigt die freie Enthalpie  $\Delta G$  für homogene und ioneninduzierte Nukleation für eine Wasserdampfsättigung  $S = 4.1$ . Im Fall der ioneninduzierten Nukleation besteht keine Nukleationsschwelle mehr. Alle Ionen können durch Kondensation Aerosolpartikel bilden. Im Fall der homogenen Nukleation können nur Cluster die aus  $n \approx 100$  Molekülen bestehen durch Kondensation zu Aerosolpartikeln werden. In der Wilsonkammer wird genau dieser Effekt genutzt. Durch schnelle Expansion eines mit Wasserdampf gefüllten Volumens wird das Gas adiabatisch abgekühlt und es kommt zur Übersättigung des Wasserdampfes. Die Expansion des Volumens wird so eingestellt, daß gerade  $S \approx 4.1$  erreicht wird, dadurch findet Kondensation an Ionen statt während bei homogener Nukleation immer noch eine Nukleationsschwelle  $\Delta G_{hom}^*$  besteht. Erst wenn die Sättigung noch weiter erhöht wird, spielt der Volumenterm in Gleichung 2.12 auch bei kleinen Radien eine Rolle und spontane Nukleation kann zu Tröpfchenbildung führen.

Auch wenn die ioneninduzierte Nukleation dafür sorgt, das Aerosolpartikel bzw. Tropfen bei geringerer Übersättigung gebildet werden können, reichen atmosphärische Wasserdampfsättigungen niemals aus (in der Atmosphäre wird nur in seltenen Fällen  $S > 1.01$  erreicht, das entspricht einer Übersättigung von 1 %, daher gilt immer  $S_{atm} \ll 4.1$ ), um spontan zu homogener oder ioneninduzierter Nukleation zu führen. **Die Atmosphäre ist also keine Nebelkammer.**

### 2.2.2 Heteromolekulare homogene Nukleation

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß homomolekulare homogene und ioneninduzierte Nukleation nur stattfinden kann, wenn das nukleierende Gas übersättigt, also  $S > 1$  ist. Falls unterschiedliche Gase vorhanden sind, von denen keines übersättigt ist, kann dennoch Nukleation stattfinden wenn die einzelnen Komponenten in Bezug auf die flüssige Lösung der beteiligten Substanzen übersättigt sind.

Betrachtet man ein System aus zwei Substanzen A und B, kann analog wie bei der homomolekularen homogenen Nukleation hier die freie Enthalpie geschrieben werden als (siehe Gleichung 2.10):

$$\Delta G_{hom} = -n_A kT \ln \frac{p_A}{p_{Asol}} - n_B kT \ln \frac{p_B}{p_{Bsol}} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (2.16)$$

Hier sind  $p_{Asol}$  bzw.  $p_{Bsol}$  Die Sättigungsdampfdrücke der Substanzen A bzw. B über der unendlich ausgedehnten Oberfläche der flüssigen Lösung. Der Radius wird mit  $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho = n_A m_A + n_B m_B$  bestimmt.  $m_A$  bzw.  $m_B$  sind die molekularen Gewichte der Substanzen A und B. Besteht ein System aus mehr als zwei Substanzen muss Gleichung 2.16 um die entsprechenden Terme erweitert werden.

Im Fall der homogenen Nukleation wird  $\Delta G$  durch die Anzahl der Moleküle A in einem Cluster bestimmt, bei der heteromolekularen Nukleation ist  $\Delta G$  abhängig von der Anzahl der Moleküle  $n_A$  und  $n_B$  in einem Cluster. Heteromolekulare Nukleation tritt nur dann ein, wenn die ersten beiden Terme auf der rechten Seite in Gleichung 2.16 negativ sind, also wenn die Dampfdrücke beider Substanzen A und B grösser sind also die Sättigungsdampfdrücke der Substanzen A bzw. B über der unendlich ausgedehnten Oberfläche der flüssigen Lösung. Das bedeutet nicht, daß die Dampfdrücke der beiden Substanzen jeweils grösser sein müssen als der Sättigungsdampfdruck oberhalb der unendlich ausgedehnten Oberfläche der reinen Substanz.  $\Delta G$  kann in Abhängigkeit der Anzahl  $n_A$  und  $n_B$  als dreidimensionale Fläche dargestellt werden (siehe Abbildung 2.4). Bei kleinen  $n_A$  und  $n_B$  überwiegt der Oberflächenterm in Gleichung 2.16  $\Delta G$  nimmt also mit wachsendem  $n_A$  und  $n_B$  zu. Erreicht ein Cluster den Sattelpunkt  $\Delta G^*$  auf der  $\Delta G$  Fläche kann er durch Anlagern von A bzw. B Molekülen weiter anwachsen.

#### Das System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

In der Atmosphäre spielt besonders die heteromolekulare Nukleation von Schwefelsäure und Wasser eine grosse Rolle. Bereits 1961 zeigte Doyle [1961] daß auch bei relativer Luftfeuchtigkeit  $< 100\%$  schon sehr kleine Konzentrationen von gasförmiger Schwefelsäure ausreichen, um heteromolekulare Nukleation zu ermöglichen. Die Rate der heteromolekulare Nukleation von Schwefelsäure und Wasser ist stark abhängig von der Temperatur, der relativen Luftfeuchtigkeit und der Schwefelsäurekonzentration. Diese starke Abhängigkeit führt zu grossen Unsicherheiten in quantitativen Aussagen in den Theorien zur heteromolekulare Nukleation von Schwefelsäure und Wasser. So ist beispielsweise die genaue Kenntniss des Sättigungsdampfdrucks von Schwefelsäure bzw. Wasser über der unendlich ausgedehnten Oberfläche der Lösung beider Substanzen wichtig, um Nukleationsraten bestimmen zu können. Ein Überblick über die zahlreichen Unter-

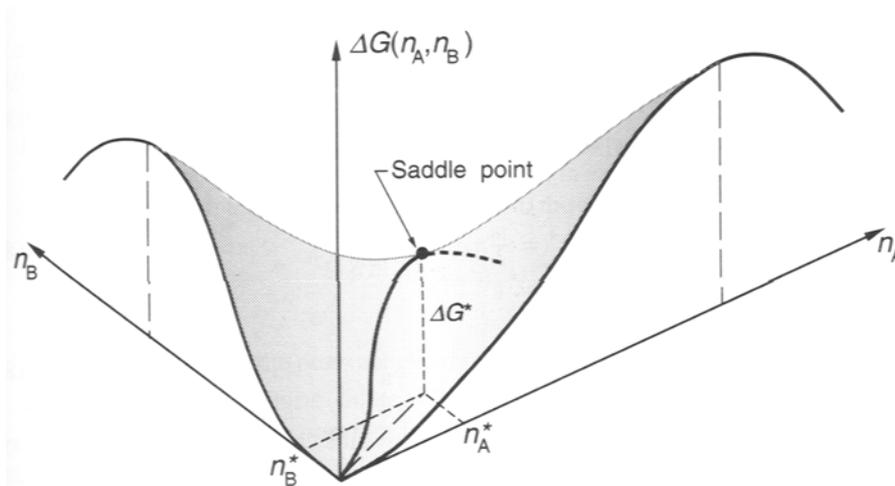


Abbildung 2.4: Schema des Sattelpunkts der freien Enthalpie  $\Delta G(n_A, n_B)$  auf der  $\Delta G$  Fläche (aus [Seinfeld and Pandis, 1998]).

suchungen zur heteromolekularen homogenen Nukleation von Schwefelsäure und Wasser findet sich bei [Jaeger-Voirol and Mirabel, 1988; Kulmala et al., 2000; Laaksonen et al., 1995].

### Modellrechnungen zum System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

In Zusammenarbeit mit der Universität Helsinki wurde unter Verwendung des AEROFOR Modells [Pirjola and Kulmala, 1999] die Lage der Sattelpunkte von  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Clustern für atmosphärische Bedingungen berechnet wie sie typischerweise in der oberen Troposphäre angetroffen werden. Damit sind die Eigenschaften eines kritischen Clusters unter den entsprechenden atmosphärischen Bedingungen bestimmt. Abbildung 2.5 zeigt die Anzahl von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a) und  $\text{H}_2\text{O}$  (b) Molekülen in einem kritischen Cluster zusammen mit der kritischen Masse (c) und der Nukleationsrate (d) in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration. Die Rechnungen wurden für 220 K, 225 K, 230 K und 235 K und für zwei Wasserdampfkonzentration von  $(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt (das entspricht bei  $(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  einer relativen Luftfeuchtigkeit  $rh = 79\%$  für  $T = 225 \text{ K}$ ,  $rh = 46\%$  für  $T = 230 \text{ K}$  und  $28\%$  für  $T = 235 \text{ K}$ ; bei  $(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$   $rh = 68\%$  für  $T = 220 \text{ K}$ ,  $rh = 39\%$  für  $T = 225 \text{ K}$  und  $rh = 23\%$  für  $T = 230 \text{ K}$ ). Die Wasserdampfkonzentrationen und Temperaturen, die während der Messungen atmosphärischer Ionen angetroffen wurden, lagen meist innerhalb dieses Bereichs (siehe Kapitel 6).

Wie man in Abbildung 2.5 (a) erkennt, ist die Anzahl von Schwefelsäuremolekülen in einem kritischen Cluster  $n_{crit}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  stark von der Temperatur, Schwefelsäurekonzentration und Wasserdampfkonzentration abhängig. Mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration bzw. bei größerer Wasserdampfkonzentration nimmt  $n_{crit}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ab. Mit zunehmender Temperatur steigt  $n_{crit}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

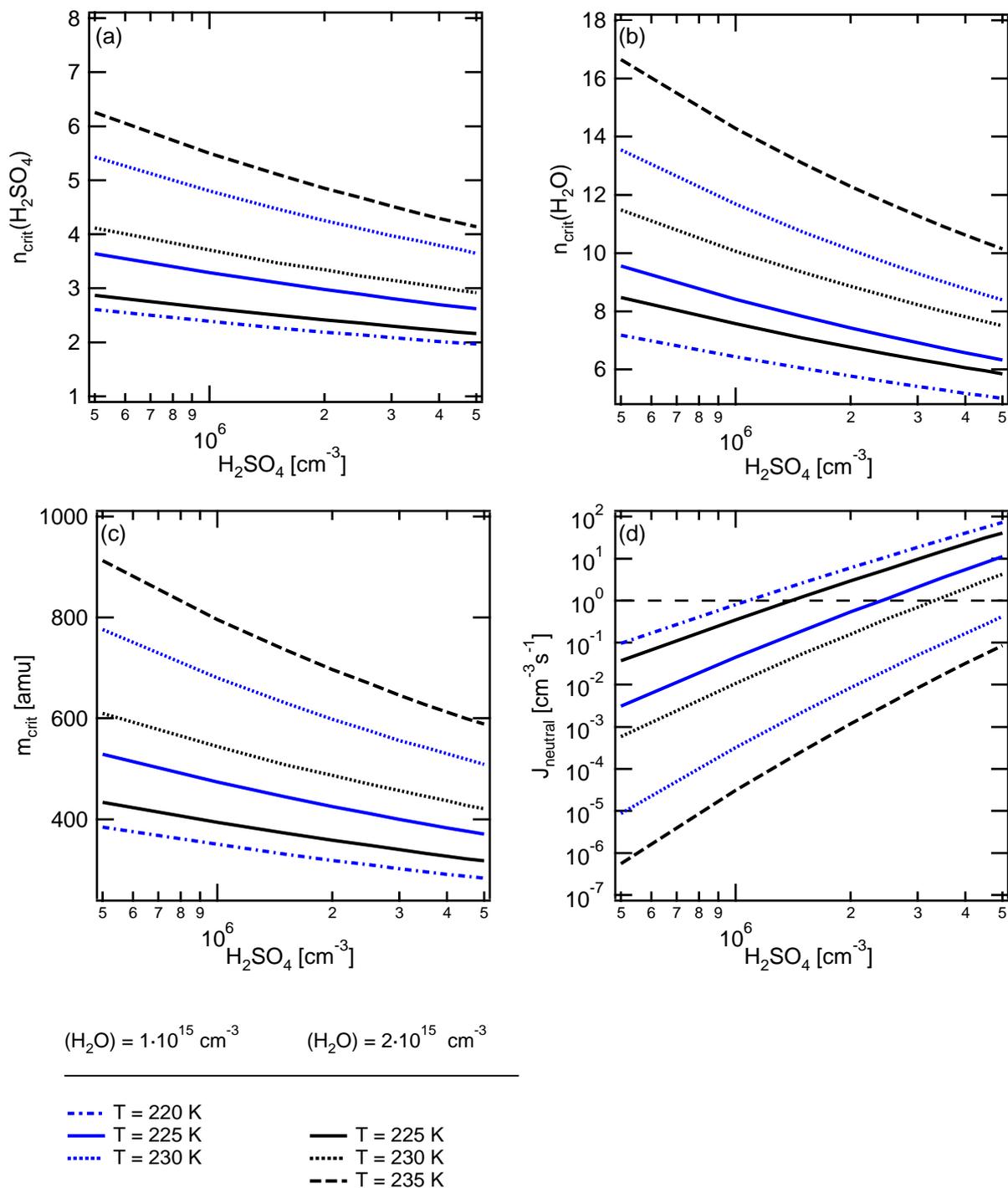


Abbildung 2.5: Ergebnisse des AEROFOR Modells zur homogenen Nukleation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration sind die Anzahl der Schwefelsäuremoleküle (a), der Wassermoleküle (b) und die Masse eines kritischen Clusters gezeigt. Die Rate homogener Nukleation in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration ist in (d) gezeigt.

Abbildung 2.5 (b) zeigt die Anzahl der Wassermoleküle in einem kritischen Cluster  $n_{crit}(H_2O)$ . Auch hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Temperatur, Schwefelsäure- und Wasserdampfkonzentration. Bei höherem Wasserdampfgehalt bzw. steigender Schwefelsäurekonzentration findet man kleinere  $n_{crit}(H_2O)$ . Mit steigender Temperatur nimmt  $n_{crit}(H_2O)$  zu.

Abbildung 2.5 zeigt die aus  $n_{crit}(H_2SO_4)$  und  $n_{crit}(H_2O)$  bestimmte Masse  $m_{crit}$  eines kritischen  $H_2SO_4$ - $H_2O$  Clusters in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration für verschiedene Temperaturen und Wasserdampfkonzentrationen. Hier ist klar zu erkennen, daß mit zunehmender Schwefelsäure- bzw. Wasserdampfkonzentration und mit abnehmender Temperatur die Masse eines kritischen Clusters abnimmt.

Abbildung 2.5 (d) zeigt die Nukleationsrate  $J_{neutral}$  für unterschiedliche Temperaturen und Wasserdampfkonzentrationen in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration. Hier erkennt man sehr deutlich den Einfluss der Schwefelsäure- bzw. Wasserdampfkonzentration und der Temperatur auf die Bildung kritischer Cluster. Die Nukleationsrate nimmt mit zunehmender Schwefelsäure- bzw. Wasserdampfkonzentration und abnehmender Temperatur stark zu. Man erkennt weiterhin, daß mit zunehmender Temperatur die Schwefelsäurekonzentration die Nukleationsrate stärker beeinflusst. Für  $(H_2O) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $T = 225 \text{ K}$  steigt die Nukleationsrate  $J_{neutral}$  um ca. drei Größenordnungen bei Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  auf  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bei  $T = 235$  steigt sie bei der gleichen Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration um mehr als fünf Größenordnungen.

Die Ergebnisse des Modells zeigen eindrucksvoll, daß im System  $H_2SO_4$ - $H_2O$  heteromolekulare homogene Nukleation unter Bedingungen möglich ist, die es nicht zulassen würden, daß homomolekulare homogene Nukleation statt findet. Der Sättigungsdampfdruck von Schwefelsäure beträgt bei  $T = 225 \text{ K}$   $8.69 \cdot 10^{-9} \text{ mmHg}$  [Kulmala and Laaksonen, 1990], das entspricht  $(H_2SO_4) = 3.73 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Zur homomolekularen homogenen Nukleation ist es also notwendig, daß  $(H_2SO_4) > 3.73 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . In Abbildung 2.5 (d) kann man erkennen, daß bei Anwesenheit von  $(H_2O) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  schon bei  $(H_2SO_4) = 1.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$   $J_{neutral} > 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  erreicht wird. Oder mit anderen Worten: Im System  $H_2SO_4$ - $H_2O$  findet bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% und einer Schwefelsäuresättigung (relative acidity) von  $ra = 0.4$  homogene Nukleation statt.

### Ioneninduzierte heteromolekulare Nukleation

Wie bereits oben beschrieben muss im Fall der ioneninduzierten Nukleation die freie Enthalpie der homogenen Nukleation um die potentielle elektrische Energie erweitert werden. Damit folgt aus Gleichung 2.15 und 2.16:

$$\Delta G_{inu} = -n_A kT \ln \frac{p_A}{p_{A_{sol}}} - n_B kT \ln \frac{p_B}{p_{B_{sol}}} + 4\pi r^2 \sigma + \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0} (1 - \epsilon^{-1})(r^{-1} - r_0^{-1}). \quad (2.17)$$

Das anziehende Coulombpotential macht sich besonders bei kleinen Radien bemerkbar. Dadurch findet wie im Fall der homomolekularen Nukleation die ioneninduzierte heteromolekulare gegenüber der heteromolekularen homogenen Nukleation bevorzugt statt.

## 2.3 Nukleation in der Atmosphäre

Unabhängig davon, welcher Prozess, für die Neubildung von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre verantwortlich ist, wird Nukleation nur beobachtet, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Die an der Nukleation beteiligten Spurengase müssen gegenüber dem nukleierenden System übersättigt sein.
- Hohe Wasserdampfkonzentrationen bzw. relative Luftfeuchtigkeiten erhöhen im Fall heteromolekularer Nukleation die Nukleationsraten (siehe Abschnitt 2.2.2).
- Die Oberfläche bereits vorhandener Aerosolpartikel muss möglichst klein sein, da die Kondensation der nukleierenden Gase auch an der Oberfläche von bereits existierenden Aerosolpartikeln stattfindet. Daher wird bei einer großen Oberfläche bereits vorhandener Aerosolpartikel die Konzentration kondensierbarer Spurengase in der Gasphase klein.

Die ersten beiden Punkte zeigten sich deutlich in den Modellrechnungen zu Nukleation im System  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (siehe Abschnitt 2.2.2). Mit abnehmender Temperatur steigt die relative Feuchtigkeit und Sättigung kondensierender Spurengase in einer bestimmten Luftmasse. Daher kann man erwarten, daß besonders in der oberen Troposphäre Nukleation stattfindet.

Besonders durch dynamische Prozesse wie Konvektion, Turbulenzen und Durchmischung wird in der Atmosphäre die Nukleation angetrieben [Easter and Peters, 1994; Nilsson and Kulmala, 1998], da bei diesen Prozessen die Luftmassen schnell abgekühlt werden können, und damit die Sättigung der nukleierenden Gase zunimmt.

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben ist, bedarf es sehr grosser Übersättigungen um durch homogene Nukleation Tropfen bzw. Aerosolpartikel bilden zu können. Dennoch wird in der freien Troposphäre die Neubildung von Aerosolpartikeln beobachtet (siehe beispielsweise [Clarke, 1992; Clarke et al., 1998b; Schröder and Ström, 1997; Weber et al., 1999; Kulmala et al., 2000; Laaksonen et al., 2000]). Diese Beobachtungen können allerdings nur in wenigen Fällen mit der klassischen Theorie binärer homogener Nukleation erklärt werden [Clarke et al., 1998a; Weber et al., 1998]. Zur Lösung dieses Widerspruchs wird in den letzten Jahren die Nukleation in ternären oder möglicherweise komplizierteren Systemen diskutiert. Das System  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  gilt dabei als ein sehr wahrscheinlicher Kandidat [Korhonen et al., 1999; Kulmala et al., 2000]. Ein möglicher Einfluss organischer Verbindungen bei der homogenen Nukleation wird zwar häufig in Betracht gezogen, allerdings gibt es bisher keine experimentelle Bestätigung. Insbesondere wurden bisher keine Konzentrationen kondensierbarer organischer Verbindungen in der Atmosphäre beobachtet, die homogene Nukleation erklären könnten. Eine weitere Möglichkeit, zur Auflösung dieses Widerspruchs bietet die ioneninduzierte Nukleation [Arnold et al., 1982; Yu and Turco, 2000, 2001; Yu, 2002; Eichkorn et al., 2002a]. Dabei spielt die Rekombination bereits gewachsener Clusterionen möglicherweise eine entscheidende Rolle [Turco et al., 1998, 2000; Eichkorn et al., 2002a].

Im Abgasstrahl von Flugzeugen findet man sehr hohe Konzentrationen von Schwefelsäure [Curtius et al., 1998; Curtius. et al., 2002; Kiendler and Arnold, 2002b], Ionen [Arnold et al., 2000] und einer Vielzahl weiterer (teilweise organischer) Spurengase [Kiendler and Arnold, 2002a] und Russpartikel. In den typischen Reiseflughöhen wird das Abgas schnell mit der Umgebungsluft vermischt und dabei stark abgekühlt. Dadurch können die im Abgas enthaltenen kondensierbaren Gase sehr hohe Übersättigungen erreichen, und spontan Nukleieren. Teilweise kann man diesen Effekt durch die Ausbildung von Kondensstreifen beobachten, doch auch wenn kein Kondensstreifen sichtbar ist, findet man im Nachlauf von Flugzeugen sehr hohe Konzentrationen von Aerosolpartikeln [Petzold et al., 1997; Petzold and Schröder, 1998; Schröder et al., 1998, 2000]. Messungen von Ionenmassenverteilungen unserer Arbeitsgruppe [Wohlfrom, 2000; Eichkorn et al., 2002b; Arnold et al., 2003] haben gezeigt, daß im Abgas von Flugzeugen sehr schwere Ionen bzw. geladene Aerosolpartikel mit  $m \geq 8000$  amu zahlreich vorhanden sind. Modellrechnungen von Yu and Turco [1997, 1998] sagen voraus, das Ionen die beim Verbrennungsprozess in grosser Anzahl entstehen, eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Aerosolpartikeln im sehr jungen Abgas von Flugzeugen spielen. Wie jüngste Messungen unserer Gruppe innerhalb eines simulierten Flugzeugtriebwerks zeigen konnten findet man schon unmittelbar nach der Brennkammer grosse Konzentrationen geladener Aerosolpartikel [Katragkou et al., 2003; Wilhelm et al., 2003b].

Die Untersuchungen im Abgas von Flugzeugen haben gezeigt, daß die ioneninduzierte Nukleation bei sehr grossen Übersättigungen eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von Aerosolpartikeln spielen kann. In der sogenannten Hintergrundatmosphäre<sup>2</sup> sind die Konzentrationen bzw. Sättigungen der an der Nukleation beteiligten Gase nicht in den Konzentrationen vorhanden, wie sie im Abgas von Flugzeugen gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die ioneninduzierte Nukleation in der Atmosphäre einen Beitrag zur Bildung von Aerosolpartikeln leisten kann.

Abbildung 2.6 gibt einen Überblick über die wichtigsten Prozesse, die bei der ioneninduzierten Bildung von Aerosolpartikeln bzw. Wolkenkondensationskeimen eine Rolle spielen können. Wie man schon in dem stark vereinfachten Schema (Abbildung 2.6) erkennen kann spielen bei der ioneninduzierten Bildung von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre sehr viele teilweise konkurrierende Prozesse eine Rolle. Die Vielzahl dieser Prozesse und damit auch die Vielzahl der Parameter, die die Nukleation beeinflussen können, machen es schwierig, den gesamten Prozess in der Atmosphäre zu beobachten.

Im folgenden werden die wichtigsten Prozesse kurz dargestellt. In Kapitel 6 folgt eine ausführliche Diskussion der Prozesse. Insbesondere werden dort die im Schema hellblau unterlegten Elemente, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, genauer besprochen.

Um den Prozess der ioneninduzierten Nukleation initiieren zu können, bedarf es atmosphärischer Ionen. Diese werden in der freien Troposphäre hauptsächlich durch die galaktische kosmische

---

<sup>2</sup>Mit Hintergrundatmosphäre werden Gebiete der Atmosphäre bezeichnet, die nicht bzw. nur wenig durch den Eintrag von Schadstoffen, wie beispielsweise aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe aber auch Vulkaneruptionen beeinflusst sind.

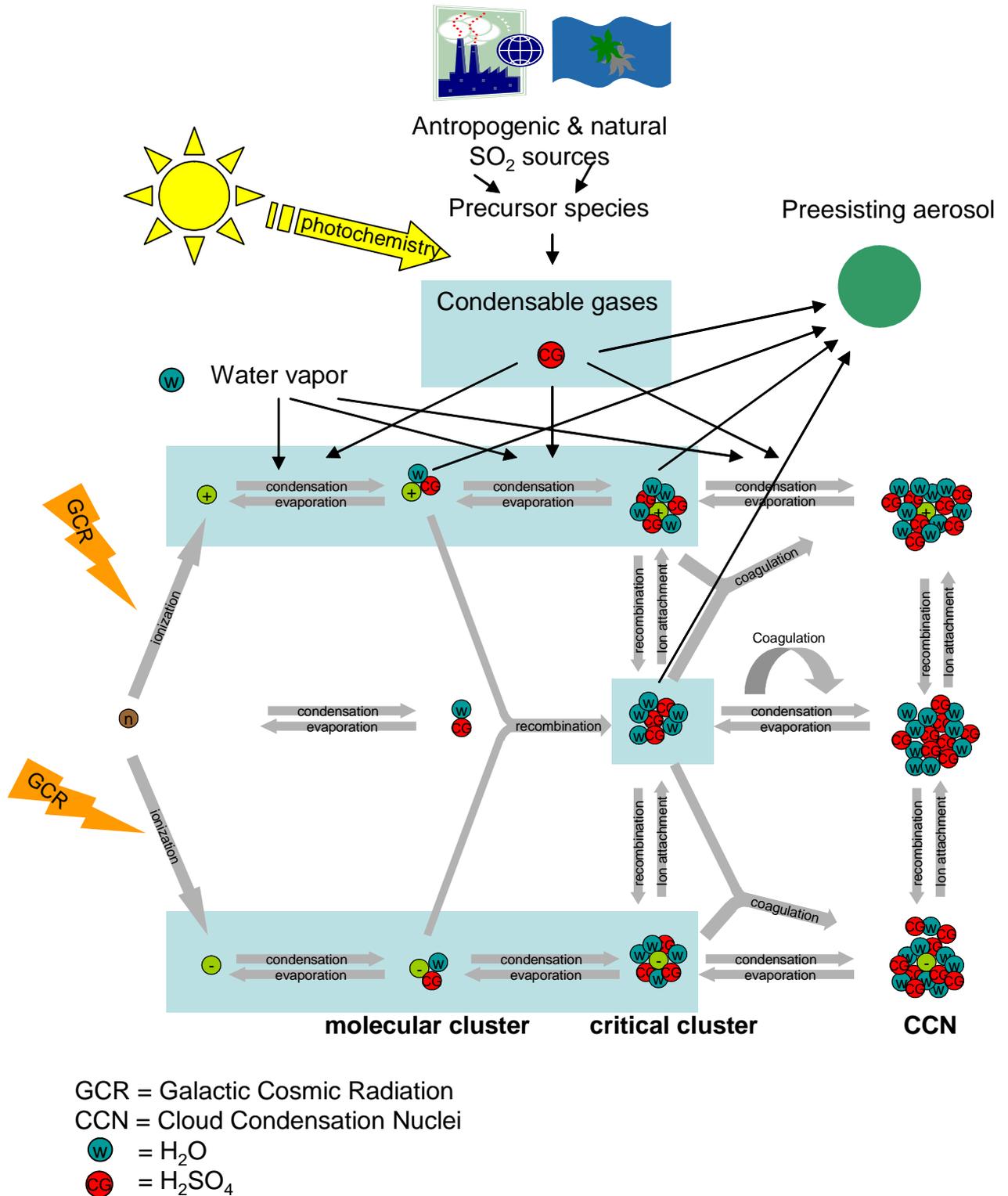


Abbildung 2.6: Schema der wichtigsten Prozesse bei der ioneninduzierten Bildung von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre. Die hellblau unterlegten Bestandteile wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Details siehe Text.

Strahlung gebildet (siehe Abschnitt 2.1). Die typische Lebensdauer dieser Ionen beträgt in der freien Troposphäre typischerweise einige 100 s. In der freien Troposphäre werden kondensierbare Spurengase photochemisch gebildet. Das wichtigste Beispiel hierfür ist die photochemische Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxid. Das Vorläufergas Schwefeldioxid stammt hauptsächlich aus dem Abgas bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Die wichtigste natürliche Quelle ist das hauptsächlich vom Phytoplankton stammende Dimethylsulfid ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) welches in der Troposphäre durch OH zu  $\text{SO}_2$  oxidiert wird. Der Ratenkoeffizient für den Stoss zwischen einem atmosphärischen Ion und einem Molekül beträgt ca.  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Daher können diese Ionen, wenn kondensierbare Spurengase in ausreichender Konzentration vorhanden sind innerhalb ihrer typischen Lebenszeit zu grossen Molekülclustern Anwachsen. Sind kondensierbare Spurengase in grosser Konzentration vorhanden, können einige dieser Molekülcluster bis zum kritischen Radius anwachsen  $r^*$  (siehe Abschnitt 2.2.2) und damit zum geladenen Aerosolteilchen werden. Auch wenn kleinere Konzentrationen kondensierbarer Spurengase vorhanden sind, können die Ionen zur Bildung von Aerosolpartikeln einen Beitrag leisten: selbst wenn ein negatives oder positives Ion nicht durch Kondensation kondensierbarer Spurengase innerhalb seiner typischen Lebenszeit bis zu  $r^*$  anwächst, kann ein Teil der neutralen Cluster, die aus der Rekombination der negativen und positiven Ionen entstehen, den kritischen Radius  $r^*$  erreichen. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Resultate deuten stark darauf hin, daß dieser Prozess eine grosse Anzahl von Aerosolpartikel produzieren kann.

Das weitere Schicksal eines solchen geladenen oder elektrisch neutralen Aerosolpartikels kann mehrere Wege gehen. durch Anlagerung von Molekülclusterionen können sich neutrale Aerosolpartikel aufladen und geladene Aerosolpartikel können rekombinieren. In der Atmosphäre werden auch mehrfach geladene Aerosolpartikel (Aerosolpartikel die mehr als ein Elementarladung tragen) beobachtet [Harrison and Aplin, 2001], diese werden allerdings nicht weiter besprochen. Durch Koagulation<sup>3</sup> und weiterer Kondensation kondensierbarer Spurengase können die neugebildeten Aerosolpartikel unter Umständen bis zur Grösse von Wolkenkondensationskeimen ( $\sim 100 \text{ nm}$  [Wayne, 2000]) anwachsen.

Die Bildung neuer Aerosolpartikel und deren weiteres Schicksal hängen allerdings nicht nur von dem Vorhandensein kondensierbarer Spurengase ab. In der freien Troposphäre trifft man auch in sauberen Luftmassen bereits existierende Aerosolpartikel an. An deren Oberfläche kondensierbare Gase kondensieren. In Luftmassen, die bereits eine grosse Aerosoloberflächendichte besitzen, gehen kondensierbare Spurengase an der Oberfläche dieser Aerosolpartikel verloren. Dadurch wird die Neubildung von Aerosolpartikeln unterdrückt. Auch die Koagulation neugebildeter Aerosolpartikel an bereits existierendem Aerosol verringert die Konzentration neugebildeter Aerosolpartikel.

Um den komplizierten Prozess der ioneninduzierten Neubildung von Aerosolpartikeln besser zu verstehen, war es Ziel dieser Arbeit das Wachstumsverhalten negativer und positiver atmosphärischer Ionen zu untersuchen. Die Bestimmung der Massenverteilung atmosphärischer Ionen ist ein sehr hilfreiches Werkzeug den Beginn deren möglicher Evolution bis hin zum Wolkenkondensationskern zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit flug-

---

<sup>3</sup>Man spricht von Koagulation, wenn zwei Teilchen ein einem Trägergas zusammenstossen, aneinander haften und so ein Partikel mit grösserer Masse bilden.

zeuggetragene massenspektrometrische Messungen durchgeführt, um den Weg der Ionen bei ihrem Wachstum zu untersuchen. Dabei war es möglich die in Abbildung 2.6 hellblau unterlegten Komponenten direkt bzw. indirekt zu bestimmen. Dies war durch die Weiterentwicklung eines sehr empfindlichen Massenspektrometers mit grossem Massenbereich möglich (siehe [Eichkorn, 2001; Eichkorn et al., 2002a]). Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messungen schliessen eine Lücke im Grössenspektrum der Aerosolpartikel, die mit den bisher verwandten hauptsächlich optischen Methoden nicht erfasst werden konnten.

# Kapitel 3

## Ionenmessmethoden

### 3.1 Massenspektrometrie zur Bestimmung der Ionen-Massenverteilung

Um die Prozesse der ioneninduzierten Nukleation in der Natur beobachten zu können, ist es hilfreich, die Massenverteilung der in der Natur vorkommenden Ionen zu messen. Da die Beweglichkeit von Ionen in einem Medium auch von deren Masse abhängt, bietet die Beweglichkeitsspektroskopie eine indirekte Möglichkeit, die Ionen-Massenverteilung zu bestimmen. Eine direkte Messung der Ionen-Massenverteilung bietet die Massenspektrometrie. Um den Prozess der ioneninduzierten Nukleation umfassend untersuchen zu können, benötigt man einerseits einen großen Massenbereich, und, um den Prozess unter atmosphärischen Bedingungen nachzuweisen, benötigt man andererseits eine sehr hohe Empfindlichkeit. Das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte lineare Quadrupol-Massenspektrometer LIOMAS (Large ION Mass Spectrometer) wird beiden Anforderungen gerecht.

#### 3.1.1 Das lineare Quadrupol-Massenspektrometer

Das von Paul erstmals vorgeschlagene Lineare Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) [Paul and Raether, 1955; Paul and Steinwedel, 1953; Paul et al., 1958; Paul, 1990] basiert auf der Bewegung geladener Teilchen in einem elektrischen Quadrupolfeld <sup>1</sup>. Bei einem klassischen QMS werden vier zylindrische Elektroden der Länge  $L$  und einem Radius  $r = 1.148 \cdot r_0$  [Dawson, 1976] um eine Symmetrieachse  $Z$  angeordnet. Dabei ist der Feldradius  $r_0$  definiert als der halbe Abstand zwischen zwei sich diagonal gegenüberliegenden Elektroden. Die Ionen werden mit Hilfe einer konstanten anziehenden Spannung  $U_{Achse}$  in  $z$ -Richtung beschleunigt. Das Poten-

---

<sup>1</sup>Ein ideales Quadrupolfeld wird von 4 symmetrisch um eine Symmetrieachse  $Z$  angeordneten, hyperbolischen unendlich ausgedehnten Elektroden erzeugt, wobei an jeweils gegenüberliegenden Elektroden das gleiche Potential anliegt. Liegt der Ursprung des Koordinatensystems auf der Symmetrieachse, und werden die Scheitelflächen der Elektroden von der  $X$  bzw.  $Y$ -Achse geschnitten, dann herrscht zwischen den Elektroden das Potential  $\Phi(x, y) = \Phi_0(x^2 - y^2)/(2r_0)$

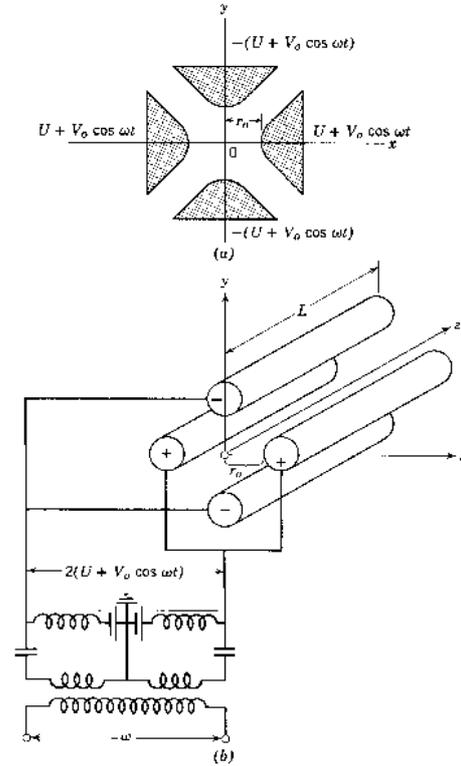


Abbildung 3.1: Konfiguration eines linearen Quadrupolfeldes. Im oberen Teil (a) ist eine idealisierte Geometrie mit hyperbolischen Potentialflächen, im unteren Teil (b) eine in der Praxis verwandte Geometrie gezeigt (aus [White, 1968]).

tial  $\Phi_0(t)$ , das aus einem Gleichspannungsteil  $U$  und einem Wechselspannungsteil  $V \cos \omega t$  besteht, wird wie in Abbildung 3.1 an die Elektroden gelegt. Liegt der Ursprung des Koordinatensystems auf der Symmetrieachse  $Z$  und werden die Mittelpunkte der Elektroden von der  $X$  bzw.  $Y$ -Achse geschnitten, folgt ein geladenes Teilchen den Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}x + \frac{2ne}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t) \cdot x &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2}y + \frac{2ne}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t) \cdot y &= 0 \\ \frac{d^2}{dt^2}z &= 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

mit den dimensionslosen Größen

$$a = \frac{8neU}{m\omega^2 r_0^2}, \quad q = \frac{4neV}{m\omega^2 r_0^2}, \quad \xi = \frac{\omega t}{2} \quad (3.2)$$

lassen sich die ersten beiden Gleichungen als die sogenannten Mathieusche Differentialgleichungen schreiben:

$$\begin{aligned}\frac{d^2x}{d\xi^2} + [a - 2q \cos 2\xi]x &= 0 \\ \frac{d^2x}{d\xi^2} - [a - 2q \cos 2\xi]x &= 0 \\ \frac{d^2z}{dz^2} &= 0.\end{aligned}\tag{3.3}$$

Die von den Lösungen dieser Differentialgleichungen beschriebenen oszillierenden Bahnen, haben (A) stabile Lösungen, bei denen die Amplituden der Bewegung immer kleiner als  $r_0$  bleiben, oder (B) instabile Lösungen, bei denen die Amplituden mit der Zeit immer weiter anwachsen und  $r_0$  überschreiten. Ionen mit stabilen Lösungen (A) sind in der Lage, das Stabsystem des Quadrupols zu passieren, dagegen gehen solche mit instabilen Lösungen (B) beim Passieren des Quadrupols an den Elektroden verloren. Im Phasenraum mit den Koordinaten  $p$  Impuls und  $w$  Ort des Ions beschreibt die sogenannte Akzeptanzellipse diejenigen Ionen, die das Quadrupolfeld erreichen können. Liegen die Anfangsbedingungen  $(p, w)$  eines Ions innerhalb der Akzeptanzellipse, bestimmen beim idealen QMS nur noch  $a$  und  $q$ , ob die Lösung der Differenzialgleichungen stabil oder instabil sind. In dem von  $a$  und  $q$  aufgespannten Koordinatensystem, dem sogenannten Stabilitätsdiagramm, können die Lösungen dargestellt werden. Das Dreieck in Abbildung 3.2 zeigt den sogenannten ersten Stabilitätsbereich. Ionen mit einem bestimmten  $ne/m$  befinden sich bei geeigneter Wahl von  $a$  und  $q$  auf stabilen Bahnen. Um einen Massenscan durchzuführen, werden  $U$  und  $V$  mit einem konstanten Verhältnis  $U/V$  simultan erhöht, die Punkte auf der Ursprungsgeraden mit der Steigung  $U/V$ , der sogenannten Arbeitsgeraden, die innerhalb des stabilen Bereiches liegen, gehören zu stabilen Bahnen. Die Steigung  $U/V$  der Arbeitsgeraden bestimmt den Bereich  $\delta q$ , in dem die Bahnen der Ionen stabil sind. Daraus ergibt sich für jedes  $m$  die zugelassene Massenunschärfe  $\delta m^2$ . Damit ist die sogenannte Massenauflösung  $R = \delta m/m$  bestimmt. Je näher die Arbeitsgerade das Stabilitätsdreieck an dessen Spitze (beim Punkt  $(q, a) = (0.706, 0.237)$ ) schneidet, desto kleiner wird  $\delta q$ . Damit wird die Massenauflösung  $R = \delta m/m$  erhöht.

Die Transmission  $T$  des QMS ist definiert als:

$$T(m) = \frac{\Phi_{detect}(m)}{\Phi_{in}(m)}.\tag{3.4}$$

Dabei ist  $\Phi_{detect}(m)$  der Ionenfluss am Detektor und  $\Phi_{in}(m)$  der Ionenfluss durch die Einlaßöffnung. Verschiedene Effekte verringern die Transmission: Zum einen bewegen sich die Ionen nicht wie beim idealen QMS mit konstanter Geschwindigkeit in  $z$ -Richtung. Beim realen QMS gelangen die geladenen Teilchen durch eine kleine Blende in den Ultrahochvakuumbereich des Massenspektrometers. Im allgemeinen herrscht zwischen der Blende und dem Stabsystem des Quadrupols eine Potentialdifferenz, um die geladenen Teilchen in die Richtung des Quadrupols

<sup>2</sup>Die Massenunschärfe ist definiert als die gesamte Breite des Massenpeaks bei halber Peakintensität

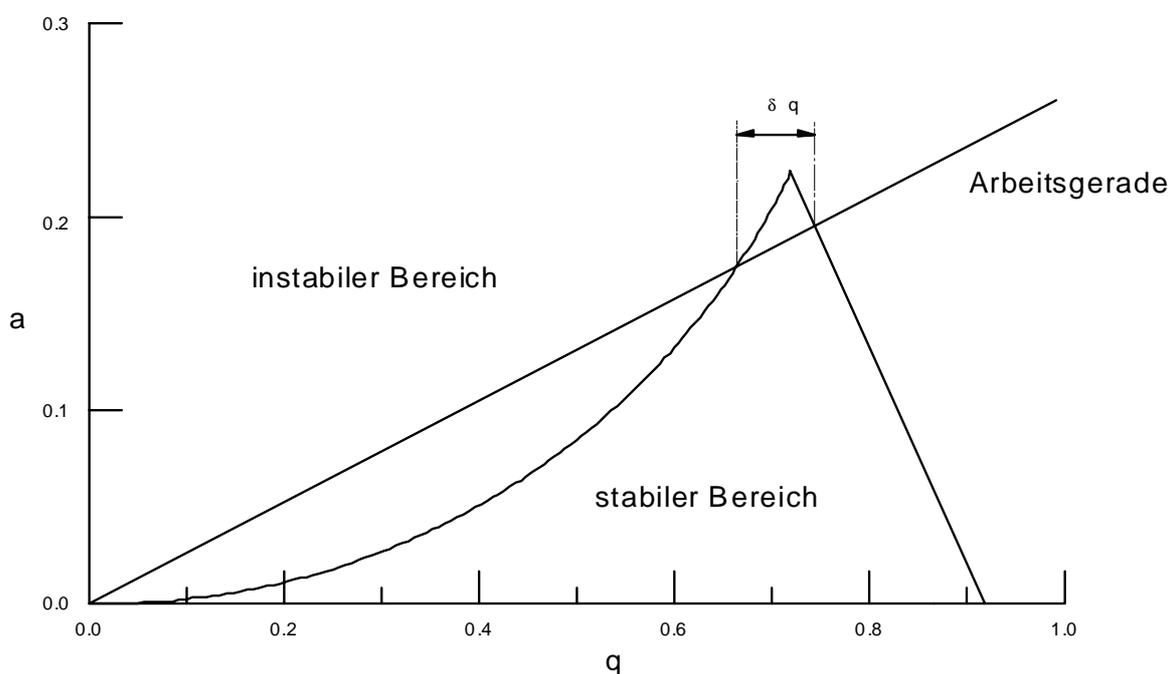


Abbildung 3.2: Stabilitätsdiagramm eines Quadrupolmassenspektrometers (aus [Stilp, 1996]).

zu beschleunigen. Daher passieren Ionen mit unterschiedlichen Massen das Quadrupolfeld mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Schwerere, und damit auch langsamere Ionen passieren das Quadrupolfeld langsamer und erleben mehr Hochfrequenzschwingungen im Quadrupolfeld. Dies führt zu einer geringeren Transmission schwerer Ionen. Zum anderen ist bei konstantem  $U/V$  die Massenauflösung  $R = \delta m/m$  konstant. Für wachsendes  $m$  wächst also auch  $\delta m$ . Üblicherweise wird aber versucht,  $\delta m$  konstant zu halten, also steigt  $R$ . Dies führt ebenfalls zu einer verringerten Transmission von Ionen mit großem  $m$ . Dieser Effekt wird als Massendiskriminierung bezeichnet. Untersuchungen hierzu, an Massenspektrometern unserer Gruppe finden sich zum Beispiel bei [Grimm, 2000; Wohlfrom, 2000].

Ionen, die das Quadrupolfeld auf stabilen Bahnen durchflogen haben, werden am Ausgang des Stabsystems mit Hilfe eines Channel electron Multipliers (Channeltron) nachgewiesen. Der Eingang des Channeltrons liegt auf einem hohen Potential ( $U_{EB} = \pm 1 - 2kV$ ). Durch dieses Potential werden die Ionen vom Ausgang des Stabsystems zum Eingang des Channeltrons beschleunigt, wo sie aus einer Dynodenschicht Elektronen herausschlagen. Diese Elektronen werden von einem weiteren Potential, das zu dem Eingangspotential  $U_{EB}$  addiert wird, angezogen und treffen auf einer weiteren Dynodenschicht auf. Dort werden wiederum Elektronen herausschlagen. Dieser Prozeß wiederholt sich mehrfach und es entsteht eine Elektronenkaskade. Diese kann dann als Spannungspuls gemessen werden. Zur Erfassung der Messdaten werden die

Spannungspulse, sofern diese eine bestimmte Schwelle überschreiten, verstärkt und dann zeitlich aufgelöst gemessen. Das heißt, die Pulse werden von einem Rechner mit einer MCA-Karte (Multi Channel Analyzer) in zeitlich festgelegten Intervallen gezählt und in verschiedenen Kanäle zur weiteren Verarbeitung gespeichert. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Mess-Signale der Ionen, die das Quadrupolfeld passiert haben, als Zählraten bezeichnet (dabei wird im allgemeinen die Einheit [counts/second] verwendet).

### 3.1.2 Die Hochpassmode

Bei der Untersuchung der Ioneninduzierten Nukleation sind besonders Ionen mit großen Massen interessant, desweiteren muß das Massenspektrometer sehr empfindlich sein, um die natürlichen atmosphärischen Ionen ausreichend nachweisen zu können. Da zur Untersuchung der ioneninduzierten Nukleation keine sehr genaue Massenauflösung benötigt wird, ist, besonders wegen der oben beschriebenen Massendiskriminierung, ein in Linienmode betriebenes QMS für diese Zwecke nur bedingt geeignet. Aus diesen Gründen wurde bei den im Folgenden beschriebenen Messungen die sogenannte Hochpassmode oder Integralmode (im Englischen wird diese meist mit "r.f.-only mode" bezeichnet) gewählt.

Bei der Hochpassmode werden das QMS ohne einen Gleichspannungsanteil  $U$  im Elektrodenpotential  $\Phi_0(t)$  betrieben, das Potential hat also die Form  $\Phi_0(t) = V \cos \omega t$ . Aus Gleichung 3.1.1 folgt dann  $a = 0$ . Die Arbeitsgerade liegt damit auf der  $q$ -Achse im Stabilitätsdiagramm, es haben also alle Ionen, deren Arbeitspunkte  $q$  kleiner als 0.908 (siehe Abbildung 3.2) sind, stabile Bahnen. Das QMS entspricht also einem "Tiefpass  $q$ -Filter" bzw. einem "Hochpass Massen-Filter". Für  $q \leq 0.908$  werden alle Ionen mit

$$m \geq \frac{4neV}{0.908 \cdot r_0^2 \omega^2} \quad (3.5)$$

nachgewiesen. Wird bei einem Massenscan die Wechselspannungsamplitude  $V$  linear erhöht, so steigt die Masse der Ionen, die im Stabilitätsbereich  $q \leq 0.908$  liegen, an. Für  $V \rightarrow 0$  werden also alle Ionen nachgewiesen. Bei Erreichen der maximalen Wechselspannungsamplitude  $V$  werden alle Ionen mit  $m \geq m_{max}$  nachgewiesen.

Trägt man das Signal des Channeltrons als Funktion der Wechselspannungsamplitude  $V$  auf, erhält man ein Hochpassmoden- Spektrum. Dabei ist nach Gleichung 3.5 die Masse direkt proportional zu  $V$ . In Abbildung 3.3 ist ein von unserer Gruppe gemessenes [Curtius, 1999] typisches Hochpassmodenspektrum und ein dazugehöriges Linienmodenspektrum<sup>3</sup> gezeigt. Ein ideales Hochpassmodenspektrum ist eine monoton fallende Stufenfunktion. Dabei ist die Höhe der Stufen proportional zur Konzentration der Ionen, mit der Masse, an der sich die Stufe befindet. Bei den Massen, an denen sich die Stufen des Hochpassmodenspektrums befinden, zeigt das zugehörige Linienmodenspektrum Massenlinien. In Abbildung 3.3 sind 2 Linienmodenspektren

<sup>3</sup>als Linienmodenspektrum wird das Spektrum eines klassischen QMS bezeichnet, dessen Arbeitspunkt nahe der Spitze des Stabilitätsdreiecks  $(q, a) = (0.706, 0.237)$  liegt. Dazu wird das Ionendetektorsignal als Funktion der Masse aufgetragen. Beim idealen Linienmodenspektrum ist jeder Masse eine Linie bestimmter Höhe zugeordnet, wobei die Linienhöhe ein Maß für die Häufigkeit der entsprechenden Ionen ist.

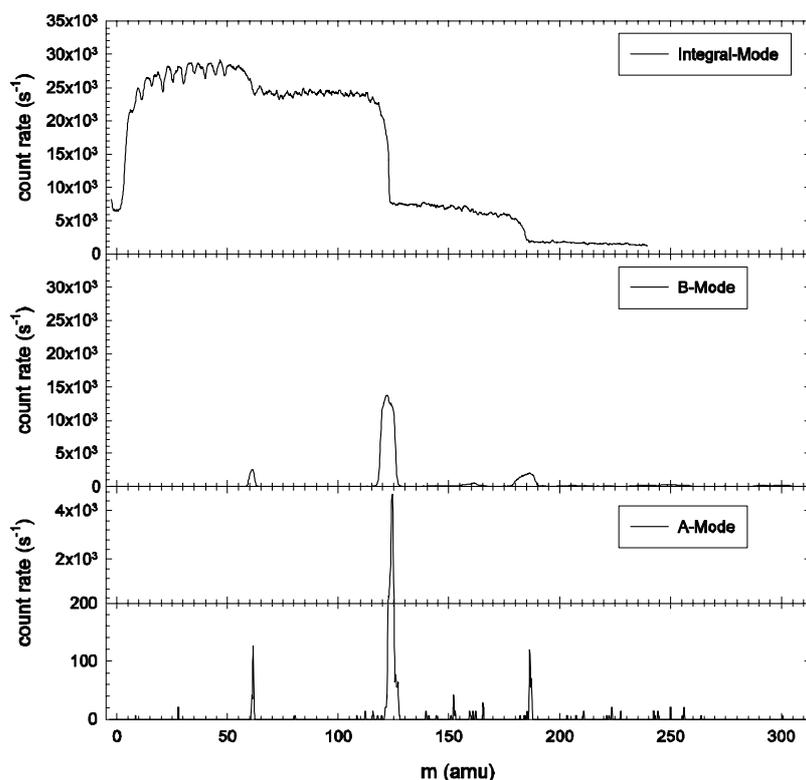


Abbildung 3.3: Das obere Panel zeigt Hochpassmodenspektrum, das mit LIOMAS gewonnen wurde. Die unteren Panels zeigen Linienmodenspektren, mit hoher (A-Mode) und niedriger (B-Mode) Massenauflösung, die dem Hochpassmodenspektrum entsprechen. (aus [Curtius, 1999]).

mit unterschiedlicher Massenauflösung gezeigt. Das schlechter aufgelöste "B-Moden" Spektrum zeigt deutlich breitere Massenlinien, dagegen erkennt man im besser aufgelösten "A-Moden" Spektrum, daß die Linie bei 188 amu bereits deutlich massendiskriminiert ist. Um aus einem Hochpassmodenspektrum eine Massenverteilung der Ionen zu bestimmen, die einem Linienmodenspektrum entspricht, muß dieses differenziert werden:

$$CR(m) = \int_m^{\infty} \frac{dN}{dm} dm \Leftrightarrow \frac{dN}{dm} = -\frac{d}{dm}(CR(m)) \quad (3.6)$$

dabei ist  $N$  die Anzahldichte der Ionen,  $CR(m)$  das Ionensignal am Detector und  $N(\infty) = 0$ . Dieses Verfahren gibt allerdings nur dann ein exakte Massenauflösung wieder, wenn die Stufen des Hochpassmodenspektrums ausgeprägt und deutlich voneinander getrennt sind. Bei einer breiten Massenverteilung, bei der viele benachbarte Massenlinien von Ionen besetzt sind, ist es praktisch nicht möglich, eine Massen- Identifikation eines bestimmten Ions durchzuführen. Es ist dann nur möglich eine grobe Massenverteilung zu bestimmen, bei der eine mittlere Masse und die Breite der Massenverteilung angegeben werden.

Bei einem in Hochpassmode betriebenen QMS können die oben erwähnten Probleme mit der Massendiskriminierung vernachlässigt werden, weshalb dieser Modus zum Nachweis massereicher Ionen besonders geeignet ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, auch die Zahl der Ionen mit  $m \geq m_{max}$  messen zu können, auch wenn für diese Ionen keine Massenverteilung gemessen wird. Ein dritter und sehr wichtiger Vorteil ist, daß für jede Massenzahl die Signale aller Ionen mit größerer Masse gleichzeitig das Quadrupolfeld passieren können, das Signal am Ionendetektor entspricht also der Summe dieser Ionen. Dadurch wird das "Signal zu Rauschen"-Verhältnis besser als bei einem klassischen, in Linienmode betriebenen QMS. Das trifft besonders dann zu, wenn über einen großen Massenbereich gescannt wird und jede Masse nur jeweils einen kleinen Beitrag liefert.

Das in Abbildung 3.3 gezeigte Hochpassmodenspektrum zeigt Eigenschaften, die den theoretischen Überlegungen widersprechen:

- Die Zählrate hat nicht, wie erwartet bei  $m = 0$  den maximalen Wert, sondern steigt erst innerhalb der vorderen  $\approx 10\%$  auf den maximalen Wert an. Dieser Effekt wird im Folgenden als "Anlaufeffekt" bezeichnet.
- Die Stufen des Spektrums haben keine ausgeprägten Kanten, sondern sind abgerundet.
- Im unteren Massenbereich zeigt das Spektrum regelmäßige Oszillationen.

Hier werden diese Effekte kurz erläutert:

Ionen die durch die Einlaßblende in den Ultrahochvakuum Bereich des QMS gelangen, befinden sich nicht ausschließlich auf der z- Achse, sondern haben auch Geschwindigkeitskomponenten in X- und Y-Richtung. Daher liegen nicht alle Ionen, die in den Ultrahochvakuum Bereich des QMS eintreten, im Bereich der Akzeptanzellipse. Mit wachsendem  $V$  steigt das anziehende Potential des Quadrupols und damit vergrößert sich der Bereich der Akzeptanzellipse. Im vorderen Massenbereich des Hochpassmodenspektrums liegen an den Elektroden des QMS relativ kleine Potentiale  $V$  an. Daher wird im vorderen Massenbereich nur ein Teil der Ionen auf stabile Bahnen gelangen. Mit steigendem  $V$  werden dann ab einem bestimmten Potential alle Ionen innerhalb der Akzeptanzellipse liegen. Zu beachten ist dabei, daß sich dieser "Anlaufeffekt" besonders auf Ionen mit großen Massen auswirkt. Daher wird die maximale Zählrate eines Hochpassmodenspektrums mit steigender Ionenmasse immer später erreicht.

Die Abrundung der Kanten im realen Spektrum kann wie folgt erklärt werden: Einerseits können Ionen zwar im Stabilitätsbereich  $0 < q < 0.908$  liegen, aber aufgrund nicht-idealer Anfangsbedingungen an den Stäben verloren gehen. Das gilt besonders für Ionen nahe der Stabilitätsgrenzen  $q \approx 0$  bzw.  $q \approx 0.908$ . Andererseits können manche Ionen nahe der Stabilitätsgrenze  $q \approx 0.908$ , die auf instabilen Bahnen fliegen (also  $q > 0.908$ ), aufgrund der endlichen Länge des Stabsystems nachgewiesen werden, wenn die Amplitude der Ionenbahnen innerhalb des Stabsystems kleiner als  $r_0$  bleibt. Diese Überlegungen wurden von F. Muntean in Computersimulationen [Muntean, 1995] bestätigt.

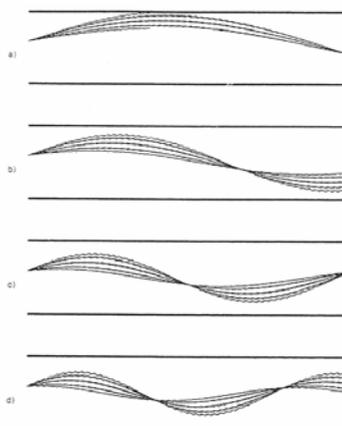


Abbildung 3.4: Computersimulation von Ionenbahnen eines in Hochpassmode betriebenen Quadrupolmassenspektrometers für jeweils 10 verschiedene äquidistante Anfangs-Phasen der Wechselspannungsamplitude  $V$  bei 4 verschiedenen  $q$ -Werten: (a)  $q = 0.0274$ , (b)  $q = 0.0411$ , (c)  $q = 0.0548$ , (d)  $q = 0.0685$ . Der Eintrittswinkel der Ionen in das Quadrupolfeld beträgt  $2^\circ$ . Das simulierte Quadrupolstabsystem hat eine Länge  $L = 125.4\text{mm}$ , einen Feldradius  $r_0 = 2.77\text{mm}$  und wird bei einer Frequenz  $f_{RF} = 1.34\text{MHz}$  betrieben. Aus [Muntean et al., 1995].

Die regelmäßigen Oszillationen (besonders ausgeprägt für  $m \lesssim 50$ ) im Spektrum (Abbildung 3.3) resultieren aus dem Verlauf der Ionen-Bahnen im Feld des Quadrupols. Im Bereich des Quadrupols werden die Ionen durch die Ionenbeschleunigungsspannung (im Folgenden wird diese als Achsspannung  $U_a$  bezeichnet) auf die Geschwindigkeit  $v_z$  in Richtung der Stabachsen gebracht. Wie bereits erwähnt, wird die periodische Auslenkung der Ionen in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung durch die Parameter  $a$  und  $q$ , bei einem in Hochpassmode betriebenen QMS also nur durch  $q$  bestimmt. Betrachtet man Ionen mit einer bestimmten Masse  $m$ , wird während eines Massenscans durch die kontinuierliche Variation des Wechselspannungspotentials  $V$  der Parameter  $q$  kontinuierlich verändert. Dadurch werden auch ständig die  $z$ -Positionen mit minimaler Auslenkung in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung (Fokussierung) und entsprechend die  $z$ -Positionen mit maximaler Auslenkung in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung (Defokussierung) variiert. F. Muntean und Kollegen [Muntean et al., 1995] haben diesen Effekt in Computermodellen untersucht und dazu verschiedene Ionenbahnen simuliert. In Abbildung 3.4 sind solche Ionenbahnen für verschieden Werte von  $q$  (Abschnitt a - d) gezeigt. Die Bahn eines Ions mit bestimmtem  $m/z$  wird auch durch die Phase der Hochspannungsamplitude  $V \cdot \cos \omega t$  zum Zeitpunkt des Eintritts in das Quadrupolfeld bestimmt. Die in den einzelnen Abschnitten a - d gezeigten unterschiedlichen Ionenbahnen entsprechen Ionenbahnen, die zu unterschiedlichen Phasen das Quadrupolfeld erreichten. In Abbildung 3.4 kann man leicht erkennen, daß in Abschnitt a) alle, in Abschnitt b) aber nur ein kleiner Teil der Ionen nachgewiesen werden können, in den Abschnitten c) und d) wiederholt sich dieses Muster. Die Transmission der Ionen ist also periodischen Schwankungen unterworfen.

Die von F. Muntean angestellten Computersimulationen zeigen, daß die Transmission eines linearen Quadrupolmassenspektrometers wesentlich von dessen Geometrie bestimmt wird. Beson-

ders die Anfangsbedingungen, also die Form des Ionenstrahls beim Eintritt in das Stabsystem, aber auch die Größe der Fläche des Ionennachweises spielen dabei eine entscheidende Rolle [Muntean, 1995; Muntean et al., 1995]. Weitere Untersuchungen zum Hochpassmodus finden sich unter anderem bei [Miller and Denton, 1986; Dawson, 1985; Holme et al., 1978; Ross and Leck, 1983; Yost and Enke, 1979].

### Der Massenbereich

Wie bereits erwähnt, ist zur Untersuchung der ioneninduzierten Nukleation ein großer Massenbereich des Massenspektrometers notwendig. Aus Gleichung 3.5 folgt, daß der Massenbereich eines in Hochpassmode betriebenen Quadrupolmassenspektrometers von der Wechselspannungsamplitude  $V_{max}$ , der Wechselspannungsfrequenz  $\omega$  und dem Feldradius  $r_0$  bestimmt wird.

$$m_{grenz} \propto \frac{V_{max}}{\omega^2 \cdot r_0^2} \quad (3.7)$$

Da zum einen die Leistung des Hochfrequenzgenerators begrenzt ist, und zum anderen hohe Spannungen zu Mikroentladungen bzw. Funkenüberschlägen zwischen den Elektroden des Stabsystems bzw. deren Zuleitungen führen können, ist die Wechselspannungsamplitude auf maximal  $V_{max} = 5000V$  beschränkt. Um den Massenbereich zu erhöhen, können also  $r_0$  bzw.  $\omega$  verringert werden. Die erste Version des im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten LIOMAS wurde bei einer Frequenz  $f_{RF} = 0,5$  MHz betrieben und hatte eine Stabdurchmesser von 8 mm (im Vergleich dazu haben die übrigen in unserer Arbeitsgruppe verwendeten linearen Quadrupol Massenspektrometer Stabdurchmesser von 16 mm und werden bei einer Frequenz  $f_{RF} = 1,4$  MHz betrieben. Nach Gleichung 3.5 haben diese also einen Massenbereich, der ca. 30 mal kleiner ist. Mit dieser Version des LIOMAS konnte ein Massenbereich bis ca. 8000 amu erreicht werden. Diese Version von LIOMAS wurde erfolgreich zur Messung von Ionenmassenverteilungen im Abgas von Düsentriebwerken und bei Laboruntersuchungen zur ioneninduzierten Nukleation eingesetzt. Bei diesen Messungen lagen Ionenkonzentrationen im Bereich von ca.  $10^6 - 10^8$  Ionen/cm<sup>3</sup> (siehe z.B. [Eichkorn, 2001; Wiedemer, 1999; Wiedner, 2000; Wohlfrom et al., 2000; Wohlfrom, 2000]). Erste Messungen [Eichkorn, 2001; Wilhelm, 2000] atmosphärischer Ionen mit LIOMAS in der oberen Troposphäre bzw. unteren Stratosphäre haben gezeigt, daß hier die Empfindlichkeit nicht ausreichend war. Ionenkonzentrationen in der oberen Troposphäre bzw. unteren Stratosphäre liegen im Bereich von  $10^3$  Ionen/cm<sup>3</sup> [Rosen and Hofman, 1981; Ross and Leck, 1983]. Ein Ziel dieser Arbeit war es, möglichst unter Beibehaltung des großen Massenbereiches die Empfindlichkeit von LIOMAS zu steigern.

**Die Frequenz des Oszillators** Nach Gleichung 3.5 kann der Massenbereich durch Reduktion der Oszillatorfrequenz  $f_{RF}$  gesteigert werden. Abbildung 3.5 zeigt für unterschiedliche Oszillatorfrequenzen  $\omega$  2 HPM-Massenspektren, die unter sonst identischen Versuchsbedingungen erzeugt wurden. Sehr deutlich zeigt sich, daß die maximale Zählrate des Spektrums, das mit  $f_{RF} = 1,4$  MHz gewonnen wurde, ca. um einen Faktor 20 größer ist als die des Spektrums, das mit  $f_{RF} = 0,5$  MHz gewonnen wurde. Die Form beider Spektren ist vergleichbar (normiert man

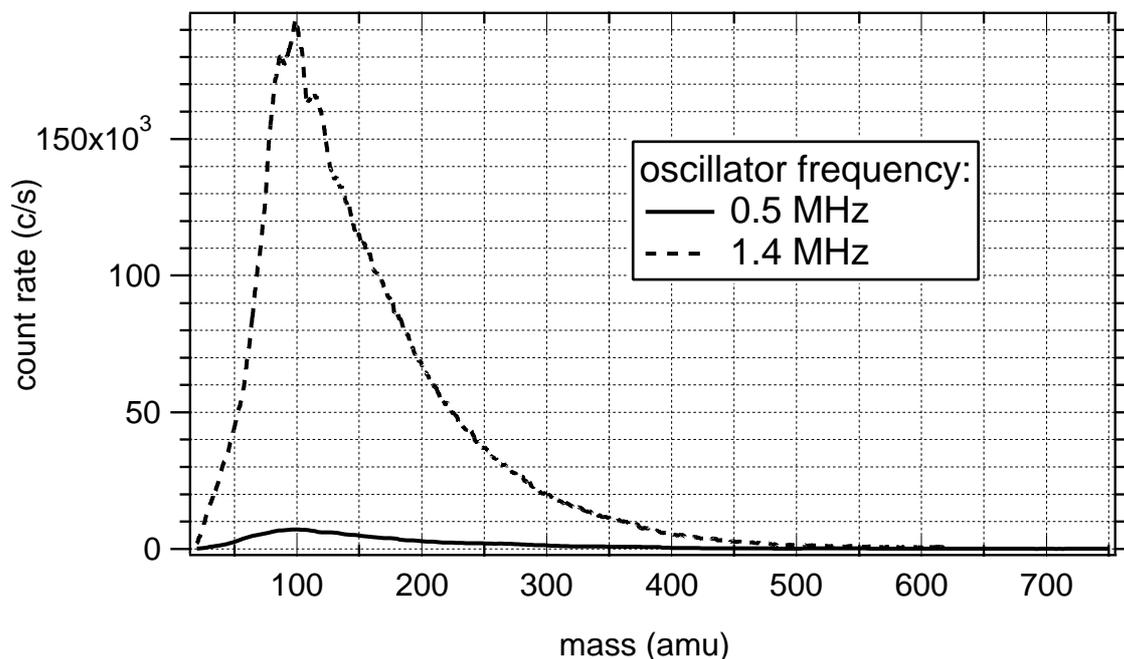


Abbildung 3.5: Spektren, die mit LIOMAS beim Betrieb mit 2 unterschiedlichen Oszillatorfrequenzen unter sonst identischen Bedingungen aufgenommen wurden. Dabei zeigt sich ganz deutlich, daß die Zählrate beim Betrieb mit höherer Frequenz größer ist (aus [Eichkorn, 2001]).

beide Spektren jeweils auf deren maximale Zählrate, sind beide annähernd identisch). Die durch das Verringern der Frequenz  $\omega$  gewonnene Vergrößerung des Massenbereichs um den Faktor  $\sim 8$  (nach Gleichung 3.5) bringt also einen Verlust der Empfindlichkeit um einen Faktor  $\sim 20$  mit sich.

Durch die Frequenz des Oszillators wird die Zeit bestimmt, in der die Ionen eine Beschleunigung in x- bzw. y- Richtung (also auf die Quadrupolstäbe zu) erfahren, bevor das Vorzeichen der Hochfrequenzamplitude wechselt, und die Ionen in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. Bei sonst gleichen Bedingungen wird also bei Verringern der Oszillatorfrequenz  $\omega$  die Amplitude der Ionenbahnen vergrößert. Damit wird die Zahl der Ionen, die an den Stäben des Quadrupols verloren gehen, größer. Die Ionentransmission nimmt also ab. Der Effekt wird umso größer, je kleiner der Feldradius  $r_0$  des Quadrupols ist.

Dieser Effekt zeigt sich besonders bei Ionen, die beim Eintritt in das Quadrupolfeld nicht ideal auf die z- Achse fokussiert sind.

**Der Feldradius** Der Massenbereich kann nach Gleichung 3.5 auch durch eine Reduktion des Feldradius  $r_0$  gesteigert werden. Der Feldradius  $r_0$  wird vom Durchmesser der Stäbe und deren Anordnung bestimmt. In Abbildung 3.6 sind zwei HPM- Massenspektren gezeigt, die unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei unterschiedlichen Quadrupolstabsystemen gewonnen wurden. Die Form beider Spektren ist weitgehend identisch, allerdings ist die maximale Zählrate des

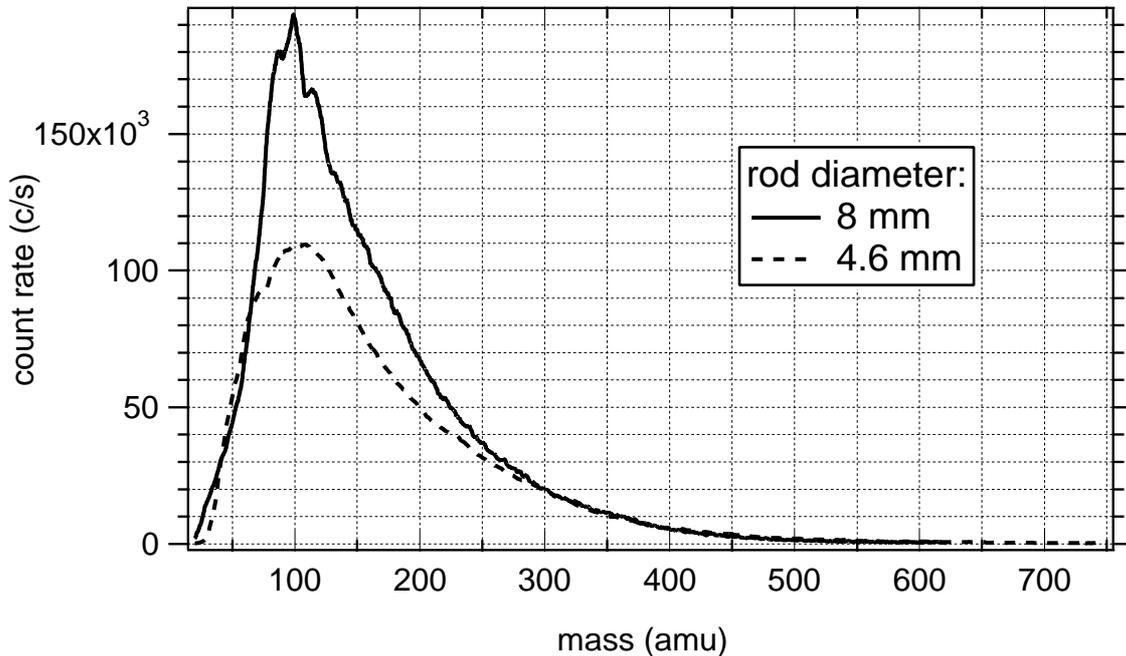


Abbildung 3.6: Spektren, die mit LIOMAS beim Betrieb mit 2 unterschiedlichen Quadrupolstabdurchmessern (von 4.6 bzw. 8 mm) unter sonst identischen Bedingungen aufgenommen wurden. Dabei zeigt sich ganz deutlich, daß die Zählrate beim Betrieb mit größerem Stab- und damit Feldradius größer ist.

Spektrums, das mit dem 4,6 mm Stabsystem gewonnen wurde um ca. 40 % geringer als die maximale Zählrate des Spektrums, das unter Verwendung des 8 mm Stabsystems gewonnen wurde. Nach Gleichung 3.5 wird der Massenbereich durch die Reduktion des Stabsystemdurchmesser (der proportional zum Felddurchmesser ist) von 8 mm auf 4,6 mm um einen Faktor  $\sim 3$  gesteigert.

Die Reduktion der Transmission bei der Verwendung des kleineren Stabsystems kann mit einer kleineren Akzeptanzellipse des Quadrupolmassenfilters erklärt werden. Mit der Reduktion des Stabsystemdurchmessers wächst also besonders deutlich die Abhängigkeit der Ionentransmission vom Eintrittswinkel der Ionen.

## 3.2 Vorbereitung des LIOMAS

Das Verhältniss von Zählrate  $C$  zu Ionendichte  $n_i$  bestimmt die Empfindlichkeit  $E = C/N_i$  eines Massenspektrometers. Die Dunkelzählrate  $C_0$  ist definiert als die Zählrate, die vom Channeltron inklusive der Nachweiselektronik gemessen wird, wenn kein Ionensignal anwesend ist. Der dynamische Bereich des Massenspektrometers ist definiert als der Quotient aus Signal bzw. Zählrate  $C$  und Dunkelzählrate  $C_0$ . Die Ionen- Nachweisgrenze ergibt sich aus dem Verhältniss

von Dunkelzählrate zu Empfindlichkeit.

Um eine niedrige Nachweisgrenze des Massenspektrometers zu erreichen, ist es also notwendig, eine kleine Dunkelzählrate zu erreichen. Als Erfahrungswert hat sich gezeigt, daß bei Verwendung eines neuen Channeltrons hohe Dunkelzählraten auftreten. Dieses Problem kann behoben werden, indem man das Channeltron künstlich altern läßt. Dabei wird das Channeltron über einen bestimmten Zeitraum einem hohen Ionenstrom ausgesetzt.

Eine weitere Ursache für hohe Dunkelzählraten sind Verunreinigungen im Vakuumbereich des Massenspektrometers. Dazu zählt zum Beispiel Wasserdampf der sich an den Oberflächen des Spektrometerraumes niedergeschlagen hat. Verunreinigungen, aber auch fehlerhafte Isolatoren im Spektrometerraum können Funkenüberschläge an den hochspannungsführenden Teilen im Vakuumbereich zur Folge haben. Besonders hohe Dunkelzählraten werden daher registriert, wenn das Channeltron mit hohen Beschleunigungsspannungen betrieben wird, oder wenn die Wechselspannungsamplitude  $V$  während des Massenscans hohe Werte erreicht. Bei hohen Spannungen im Spektrometerraum kann es vor allem an Verunreinigungen oder Hochspannungsisolatoren zu Mikroentladungen und Funkenüberschlägen kommen. Dieser Effekt kann zu einem dramatischen Anstieg der Dunkelzählrate führen. Im folgenden wird dieser Effekt als "Einstreuung" bezeichnet.

Um Verunreinigungen zu beseitigen, kann der gesamte Vakuumbereich des Massenspektrometers beheizt werden, dabei werden die verdampften Verunreinigungen aus dem Vakuumbereich abgepumpt. Diese Prozedur wurde bei den später beschriebenen Messungen immer wieder durchgeführt, da sich bei jeder Messung in der Atmosphäre Wasserdampf im Vakuumbereich des Spektrometers niederschlägt. Bei groben Verunreinigungen ist es notwendig das Massenspektrometer zu öffnen, um es sowohl chemisch, als auch physikalisch reinigen zu können. Dies ist sehr zeitaufwendig und kann während des normalen Messbetriebes nicht durchgeführt werden.

Die weiter oben beschriebenen Beschränkungen bzw. Einflüsse der, den Massenbereich des Quadrupolmassenspektrometers festlegenden, Parameter  $V_{max}$ ,  $\omega$  und  $r_0$ , auf die Transmission desselben zeigen, daß eine Erhöhung des Massenbereiches offenbar immer mit einem Zählratenverlust einher geht. Da, wie bereits mehrfach erwähnt, sowohl ein großer Massenbereich, als auch eine große Empfindlichkeit benötigt werden, wurde der im Folgenden beschriebene Versuch unternommen unter Beibehaltung des großen Massenbereichs der ersten Version von LIOMAS dessen Empfindlichkeit zu steigern.

### 3.2.1 Das "doppelte Stabsystem"

Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, sinkt die Zählrate drastisch beim Übergang von  $\omega = 1,4$  MHz zu  $\omega = 0,5$  MHz um einen Faktor 20. Wie oben beschrieben, resultiert die schlechte Transmission eines mit niedriger Frequenz betriebenen Quadrupol Massenspektrometers vor allem aus einer schlechten Fokussierung in  $z$ - Richtung. Da zum Erhalt des großen Massenbereichs diese geringe Frequenz  $\omega = 0,5$  MHz notwendig ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Empfindlichkeit zu steigern, indem die Ionen vor dem Erreichen des mit  $\omega = 0,5$  MHz be-

triebenen Quadrupolstabsystems besser in Richtung der z- Achse zu fokussieren. Insbesondere, sollte dabei auch der Anlaufeffekt minimiert werden. Das Prinzip, zur besseren Fokussierung dem Quadrupol Massenfilter ein in Hochpassmode betriebenes Quadrupolfeld voranzustellen, wurde von Brubaker erstmals vorgeschlagen [Brubaker, 1968]. Die sogenannte Brubaker-Linse wird bei fast allen in Linienmode betriebenen Massenspektrometern unserer Gruppe verwandt [Möhler, 1989].

Zu diesem Zweck wurden 2 Quadrupolstabsysteme mit identischem Feldradius  $r_0$  (Stabdurchmesser 8 mm, Feldradius  $r_0 \approx 3.5$  mm) auf einer gemeinsamen z- Achse montiert. Dabei soll das Feld des ersten (direkt hinter der Einlassöffnung) montierten Quadrupolstabsystems (Länge 2 cm) die Ionen auf die gemeinsame z- Achse fokussieren, während das sich daran anschließende zweite Stabsystem (Länge 20 cm) als Massenfilter dient. Der Abstand zwischen beiden Stabsystemen beträgt 1 cm (vor allem aus mechanischen Gründen). Der Aufbau wird im Folgenden als "doppeltes Stabsystem" bezeichnet. Im Gegensatz zur Brubaker Linse wird das Feld des ersten Quadrupols nicht mit der Frequenz des als Massenfilter dienenden Quadrupols betrieben. Ziel war es, das erste Stabsystem mit einer hohen Frequenz ( $\omega = 1,4 - 2$  MHz) und fester Wechselspannungsamplitude zu betreiben. Dadurch sollte eine gute Fokussierung erreicht werden, bevor die Ionen im Feld des mit geringerer Frequenz betriebenen zweiten Quadrupols, durch Variation der Wechselspannungsamplitude nach ihrer Masse sortiert werden. Um zu vermeiden, daß sich die beiden Felder gegenseitig beeinflussen wurde zur Abschirmung zwischen beiden Stabsystemen eine Blende mit gleichem Abstand zu beiden Stabsystemen montiert. Der Durchmesser der Blendenöffnung beträgt ca. 7 mm. Um die Ionen in Richtung des Channeltrons zu beschleunigen, können an die beiden Quadrupole und die Abschirmblende separat einstellbare Spannungen (diese entsprechen dem oben beschriebenen  $U_{Achse}$ ) angelegt werden.

### Der Testaufbau

In Abbildung 3.7 ist der Laboraufbau zur Untersuchung des doppelten Stabsystems gezeigt. Um das zum Betrieb eines Massenspektrometers notwendige Vakuum herzustellen, wurde das oben beschriebene doppelte Stabsystem in einen vakuumdichten Edelstahlzylinder montiert, der mit einer Turbomolekularpumpe verbunden ist. Direkt vor dem ersten Stabsystem befindet sich eine sehr kleine Bohrung (Einlaßöffnung: Durchmesser 0.15 mm), die den Hochvakuumraum mit einem Strömungsrohrsystem verbindet. Durch diese Bohrung gelangt das Probengas und die darin enthaltenen Ionen zum Massenspektrometer. Der Teil des Strömungsrohrs, der direkt vor der Bohrung (Einlaßöffnung) montiert ist, wird im folgenden als Rezipient bezeichnet. Der Rezipient kann durch Ventile vom Rest des Strömungsrohrsystem getrennt werden. Zu Testzwecken kann in den Rezipienten eine Elektronenstoß-Ionenquelle <sup>4</sup> geschoben werden.

Das Strömungsrohrsystem ist aus Edelstahlrohren mit einem Innendurchmesser von 4 cm aufgebaut. Im Strömungsrohr können mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Pfeiffer Mono, 60A) und

---

<sup>4</sup>Bei der Elektronenstoß-Ionenquelle werden Elektronen aus dem Heizfaden einer Kathode zu einer gegenüberliegenden Anode beschleunigt. Auf dem Weg zwischen Kathode und Anode können die Elektronen mit Gasmolekülen stoßen, wobei diese, sofern die Stoßenergie ausreichen ist, ionisiert werden. Diese Elektronenstoß-Ionenquellen können nur bei Drücken bis maximal  $2 \cdot 10^{-4}$  mBar betrieben werden.

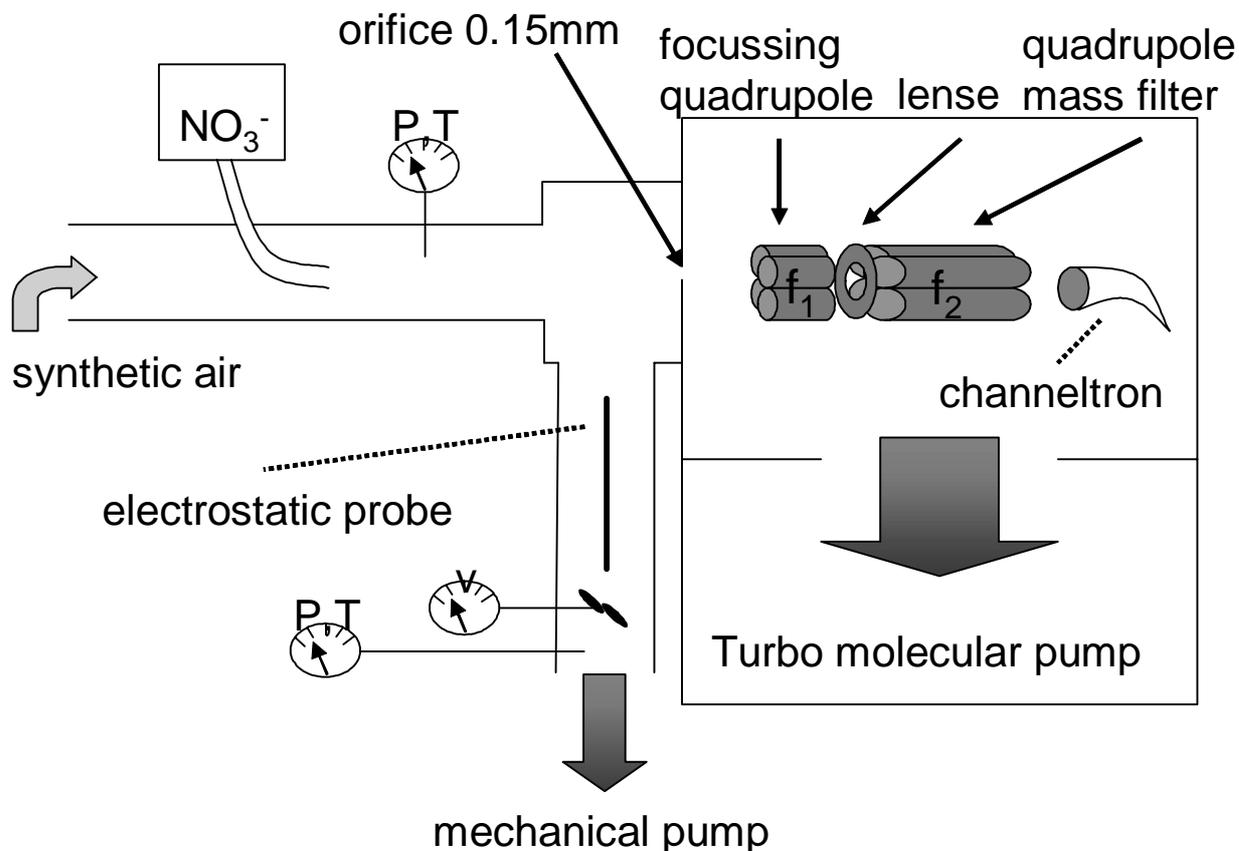


Abbildung 3.7: Schema des Laboraufbaus zum Test des "doppelten Stabsystems". Die beiden Quadrupole können mit unterschiedlichen Frequenzen  $f_1$  und  $f_2$  betrieben werden.

eines vorgeschalteten Regelventils verschiedene Drücke und Strömungsgeschwindigkeiten des Probengases eingestellt werden. Der Druck und die Temperatur können an zwei Stellen (siehe Abbildung 3.7) mit konventionellen Sensoren gemessen werden. Im Strömungsrohrsystem wird der Gasfluß durch synthetische Luft oder hochreinen Stickstoff als Puffergas bestimmt. Der Puffergasfluß wird mit einem handelsüblichen Massenflussregler geregelt. Mit Hilfe eines Flügelradanemometers kann die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Strömungsrohr gemessen werden.

Während der Untersuchungen am doppelten Stabsystem wurden die Ionen mit Hilfe von Hochfrequenzentladungen erzeugt. Dabei wurden entweder sogenannte offene- oder Strömungsrohr-Ionenquellen (OIQ bzw. SIQ) verwandt. Bei der offenen Ionenquelle brennt die Hochfrequenzentladung direkt im Strömungsrohr. Bei der Strömungsrohr-Ionenquelle werden die Ionen von einer Hochfrequenzentladung, die in einer Atmosphäre aus Sauerstoff und Stickstoffdioxid brennt, erzeugt (Es können auch andere Gasgemische eingesetzt werden). Dabei entstehen  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^+$  und  $e^-$  Ionen [Möhler, 1989]. Durch Ionen-Molekülreaktionen entsteht

aus diesen Ionen verschiedene negative und positive Ionen und Ionen-Molekülcluster. Daraus resultiert eine Ionen-Massenverteilung mit einem Maximum bei ca. 300 amu. Durch eine Kapillare gelangen diese Ionen in das Strömungsrohr. Durch Variation des Gasflusses durch die Strömungsrohr-Ionenquelle kann die Konzentration der Ionen im Strömungsrohr variiert werden.

Um die Konzentration der Ionen messen zu können, ist direkt an den Rezipienten eine elektrostatische Sonde im Strömungsrohr integriert. Die Funktionsweise der elektrostatischen Sonde wird weiter unten beschrieben.

Um eine Masseneichung durchzuführen, können mit Hilfe der Elektronenstoßionenquelle die Edelgase Krypton und Xenon ionisiert werden. Dadurch erhält man Hochpassmoden Spektren deren Kanten um die Massenmittelpunkte der Isotopenverteilungen beider Edelgase (Xenon: 131.3 amu; Krypton 83.3 amu) zentriert sind.

### Testergebnisse

Bei den hier beschriebenen systematischen Untersuchungen zu den Eigenschaften des "doppelten Stabsystems" betrug der Druck im Strömungsrohr 15 - 40 mbar. Die Strömungsgeschwindigkeiten variierten zwischen 5 m/s und 12 m/s. Je nach Druck im Strömungsrohr und eingesetzter Ionenquelle betragen die von der elektrostatischen Sonde gemessenen Ionenkonzentrationen zwischen  $\approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  und  $\approx 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ .

**Achsspannungen** In einer ersten Versuchsreihe wurden die Achsspannungen am doppelten Stabsystem systematisch variiert, um eine Einstellung mit möglichst hoher Transmission zu finden. Dabei wurde jeweils nur die Achsspannung des ersten Quadrupols, der Abschirmrinne oder des zweiten Quadrupols variiert, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Abbildung 3.8 zeigt Hochpassmoden Spektren positiver Ionen die unter Variation des Potentials der Abschirmrinne zwischen den beiden Quadrupolen. Dabei zeigen alle Spektren einen deutlichen Anlaufeffekt. Im linken Teil der Abbildung erkennt man, daß sich dabei die Transmission durch Steigerung der Achsspannung von - 0 V auf - 140 V beinahe verdoppelt. Aus technischen Gründen konnte die Spannung im Rahmen dieser Untersuchungen nicht weiter erhöht werden. Im rechten Teil der Abbildung sind die Spektren die mit - 20 V bzw. - 140 V aufgenommen wurden in einer auf die maximale Zählrate normierten Darstellung gezeigt. Dabei erkennt man, daß sich die Form der Spektren beim Übergang zu höheren Achsspannungen ändert. Dabei ist die Veränderung an den linken Flanken beider Spektren nicht so stark ausgeprägt, was zeigt, daß der Anlaufeffekt durch die Variation der Achsspannung nicht nennenswert beeinflußt wird, an den rechten Flanken ist der Unterschied beider Spektren deutlicher zu erkennen. Bei höherer Achsspannung ist die Transmission für Ionen mit größeren Massen besser. Beim Erhöhen der Achsspannung werden die Ionen stärker in z- Richtung beschleunigt. Dadurch werden die Ionen besser auf die z- Achse fokussiert. Für Ionen mit größeren Massen ist dieser Effekt stärker ausgeprägt.

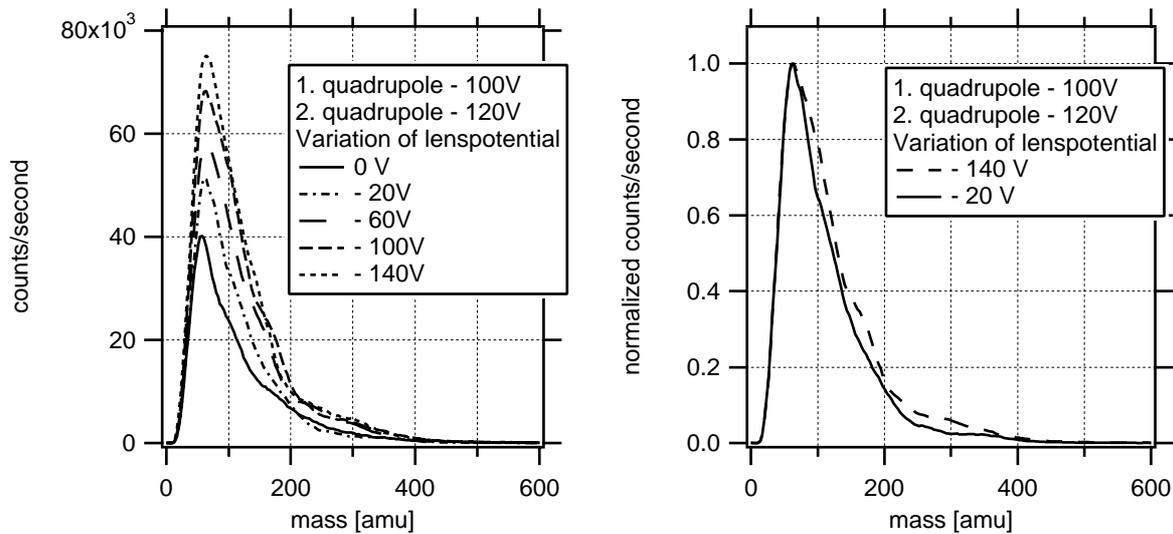


Abbildung 3.8: Einfluss der Variation des Potentials (0 - (-140) V) an der Abschirmrinne des "doppelten Stabsystems" auf die Transmission. Im linken Teil erkennt man eine deutliche Variation der maximalen Zählrate mit Variation der Spannung. Im rechten Teil erkennt man eine unterschiedliche Form der Spektren die mit -20 V bzw. -140 V aufgenommen wurden. Die Ionen wurden mit der OIQ erzeugt. Die Ionenkonzentration betrug  $\approx 1 \cdot 10^6$  Ionen/cm<sup>3</sup>. Es sind Spektren positiver Ionen gezeigt.

Abbildung 3.9 zeigt Spektren positiver Ionen, die bei Variation der Achsspannungen am ersten und zweiten Quadrupol erzeugt wurden. Im Gegensatz zur Variation der Achsspannung an der Abschirmrinne zeigen die Spektren nur minimale Unterschiede. Auch ist kein systematischer Trend wie bei der Variation der Spannung an der Abschirmrinne in den maximalen Zählraten zu erkennen.

Das in Richtung des Channeltrons beschleunigende elektrische Feld wird durch die Spannung an der Abschirmrinne bestimmt.

**Variation der Oszillatorfrequenz am ersten Quadrupol** Um den Einfluß des 2 MHz Oszillators am ersten Quadrupol zu bestimmen, wurde der einfache Versuch unternommen, Spektren ohne diesen zu erzeugen. In der linken Hälfte von Abbildung 3.10 ist das Ergebnis dieses Versuchs gezeigt. Die beiden Spektren positiver Ionen zeigen keine nennenswerten Unterschiede: sowohl absolute Zählraten als auch die Form der Spektren stimmen innerhalb der statistischen Schwankungen überein. Um die Funktion des 2 MHz Oszillators zu prüfen, wurden Spektren erzeugt, bei denen beide Quadrupole mit 2 MHz Oszillatoren betrieben wurden. Dabei zeigte sich eine Erhöhung der Zählrate um einen Faktor  $\approx 10$  bei einer Reduktion des Massenbereichs um einen Faktor  $\approx 16$ . Auch hier wurde der Versuch unternommen, den ersten Quadrupol mit oder ohne Oszillator zu betreiben. Das Ergebnis dieses Versuches ist in der rechten Hälfte von Abbildung 3.10 gezeigt. Auch hier stimmen die absoluten Zählraten und auch die Form der Spektren

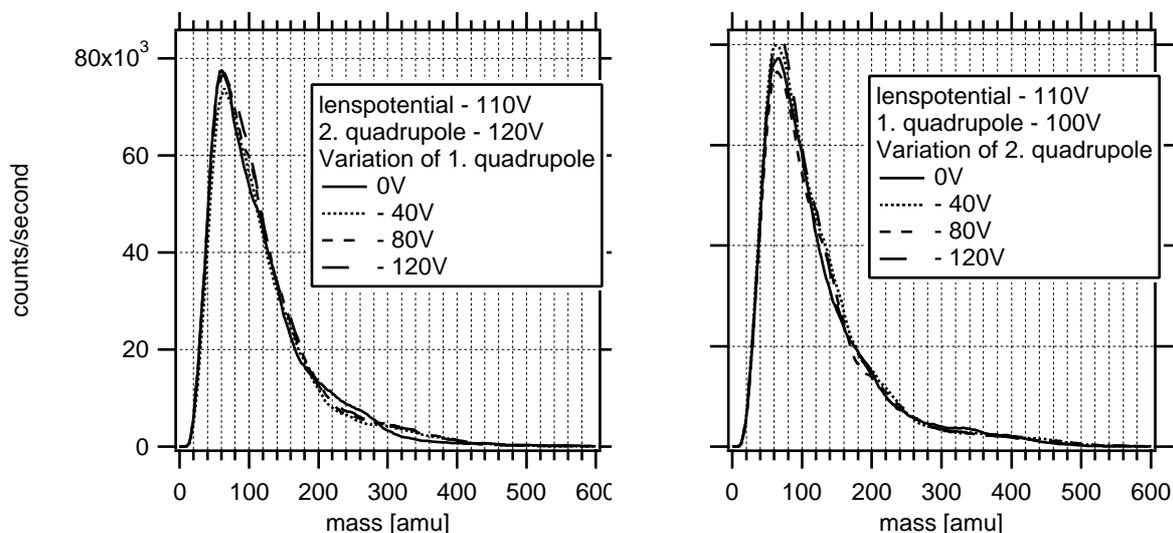


Abbildung 3.9: Einfluß der Variation der Achsspannungen am "doppelten Stabsystem". Links ist die Variation der Achsspannung am ersten Quadrupol, rechts am zweiten Quadrupol gezeigt. Die Ionen wurden mit der OIQ erzeugt. Die Ionenkonzentration betrug  $\approx 1 \cdot 10^6$  Ionen/cm<sup>3</sup>. Es sind Spektren positiver Ionen gezeigt.

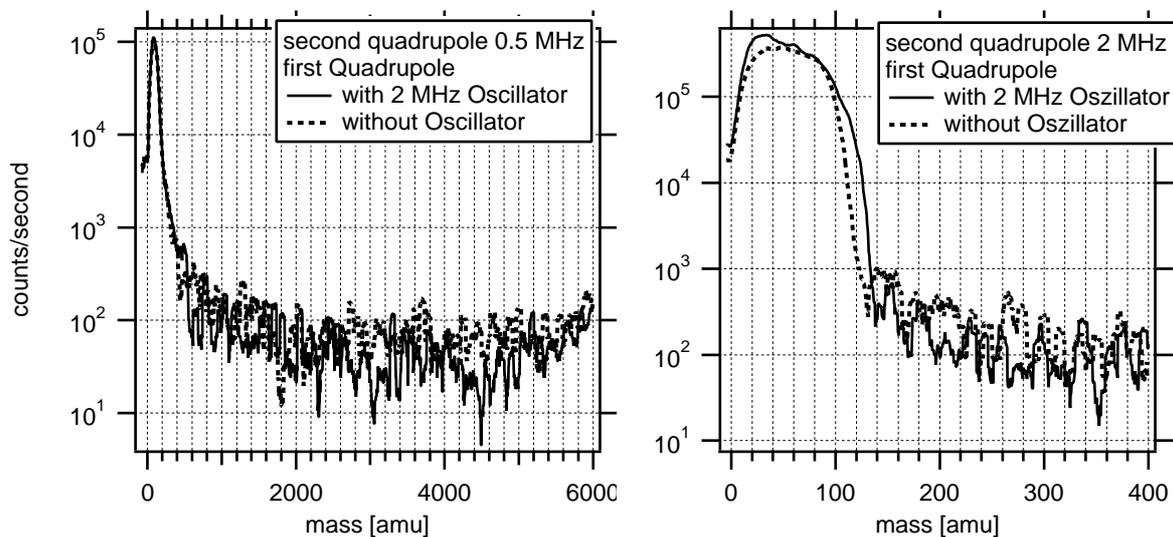


Abbildung 3.10: Vergleich von Spektren positiver Ionen, die mit und ohne eigenem Oszillator am ersten Quadrupol gemessen wurden. Die Spektren wurden bei einem Strömungsrohrdruck von 30mBar und einer Ionenkonzentration von  $\approx 3 \cdot 10^6$  Ionen/cm<sup>3</sup> erzeugt. Links wurde der zweite Quadrupol mit 0.5 MHz, rechts mit 2 MHz betrieben. Die rechte Massenskala wurde nicht geeicht.

weitgehend überein.

Eine mögliche Erklärung dieses Effekts ist eine mangelhafte Abschirmung der beiden Quadrupolfelder gegeneinander, dadurch wirkt der zweite Quadrupol als Sende- und der erste als Empfangsantenne. Mit Hilfe eines Frequenzzählers wurde dies bestätigt: Wird der zweite Quadrupol mit 0.5 MHz und der erste mit 2 MHz betrieben so zeigt, der am ersten Quadrupol angeschlossene Frequenzzähler 0.5 MHz.

**Empfindlichkeit** Im Folgenden wird als Empfindlichkeit der Quotient aus maximaler Zählrate und Ionenkonzentration im Strömungsrohr bezeichnet. Mit der oben beschriebenen Version des "doppelten Stabsystems" wurde eine Empfindlichkeit von ca.  $0.04 \text{ (c/s)/(Ionen/cm}^3\text{)}$  erreicht. Das in der Arbeit von S. Eichkorn beschriebene LIOMAS erreicht eine Empfindlichkeit von 0.038, dabei wurde ein 4.6 mm Stabsystem und ein 1.4 MHz Oszillator verwendet. Der Massenbereich betrug 0 - 2500 amu. Mit dem 0.5 MHz Oszillator konnte ein Massenbereich bis 6000 amu abgedeckt werden. Eine weitere Erhöhung des Massenbereichs durch eine Erhöhung der Wechselspannungsamplitude führte zu "Einstreuungen" und wurde daher nicht durchgeführt.

**Technische Probleme** Der Betrieb von zwei Oszillatoren hat sich in der Praxis als recht anfällig erwiesen und führte während der Testphase des "doppelten Stabsystems" immer wieder zu Ausfällen. Auch war es während der Tests nicht gelungen, eine Minimierung des Anlaufeffekts zu erreichen. Dagegen war die erreichte Empfindlichkeit zufriedenstellend.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme wurden im Rahmen dieser Arbeit keine atmosphärischen Messungen mit dem "doppelten Stabsystem" durchgeführt. Die mit dem "doppelten Stabsystem" erreichte Empfindlichkeit und auch der erreichte Massenbereich zeigen allerdings, daß das doppelte Stabsystem der richtige Ansatz ist, um bei großem Massenbereich mit einer großen Empfindlichkeit messen zu können. Mit einer besseren Abschirmung des ersten Quadrupols gegen das Feld des zweiten sollte auch eine bessere Fokussierung der Ionen auf die z- Achse erreicht werden können. Damit würde der Anlaufeffekt verkleinert und die Transmission und damit die Empfindlichkeit vergrößert. Durch bessere Isolierungen und durch Einhalten größerer Abstände zwischen Hochspannung-führenden Leitungen könnte auch der Massenbereich durch höhere Wechselspannungsamplituden  $V$  vergrößert werden.

### 3.2.2 Das Flugzeuginstrument LIOMAS

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten atmosphärischen Messungen wurde LIOMAS mit einem einem 4.6 mm-Stabsystem und einem 1.4 MHz Oszillator ausgestattet. Dabei wurde der Abstand zwischen Frontplatte (Einlaßöffnung) und Stabsystem im Vergleich zu älteren Versionen von LIOMAS (siehe [Eichkorn, 2001]) auf 10 mm verringert. Dies konnte erreicht werden, indem das Stabsystem auf einem neuen Halte-Flansch montiert wurde. Durch den verringerten Abstand erreichen mehr Ionen aus dem Gasjet hinter der Einlaßöffnung die Akzeptanzellipse des Quadrupols. Damit konnte die Transmission ungefähr um einen Faktor zwei erhöht

werden.

Für die Messungen in der Atmosphäre, bei denen das LIOMAS an Bord des Forschungs- Flugzeuges Falcon eingesetzt wird, wird das zum Betrieb des LIOMAS notwendige Vakuum durch eine Kryopumpe erzeugt. Dabei werden die Oberflächen der Kryopumpe mit Hilfe von flüssigem Neon (Siedetemperatur = 27.12 K [Holleman and Wiberg, 1964]) so stark abgekühlt, daß das in den Spektrometerraum gelangte Gas an den gekühlten Oberflächen kondensiert. Da die Siedetemperatur von Helium 4.211 K beträgt, kondensiert es nicht an den Oberflächen. Um zu verhindern, daß sich Helium im Massenspektrometerraum anreichert, wird die Kryopumpe von einer Turbomolekularpumpe unterstützt. Die Verwendung von Helium würde diese zusätzliche Pumpe zwar überflüssig machen, allerdings ist die Verdampfungswärme von Neon ca. 20 mal größer als die von Helium. Nur durch die Verwendung von Neon kann so eine ausreichende Betriebszeit der Pumpe erreicht werden.

In Abbildung 3.11 ist schematisch der Aufbau des LIOMAS im Flugzeug gezeigt. Die zu un-

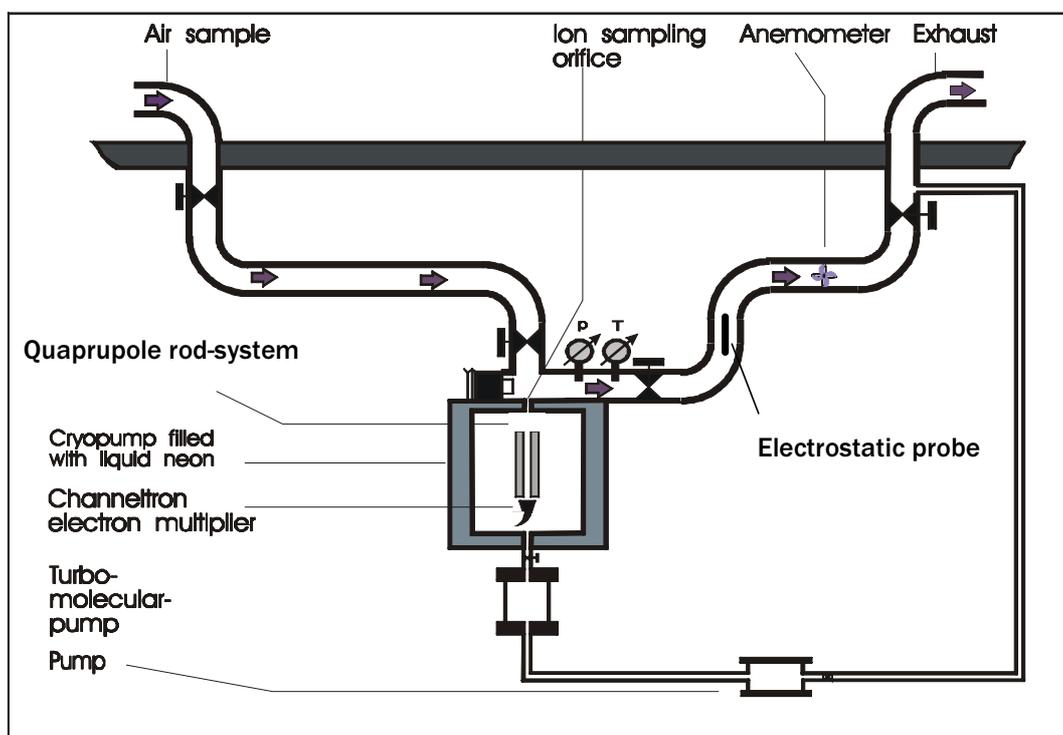


Abbildung 3.11: Schema der Flugzeug LIOMAS. Durch den Staudruck vor dem Lufteinlass ausserhalb der Flugzeugkabine wird Luft durch das Strömungsrohrsystem zum LIOMAS geleitet. nach [Schneider, 1994]

tersuchende Luft wird durch ein Strömungsrohrsystem zum LIOMAS geleitet. Dabei entsteht die Strömung durch den Staudruck, der sich vor der Einlassöffnung des Strömungsrohrsystems

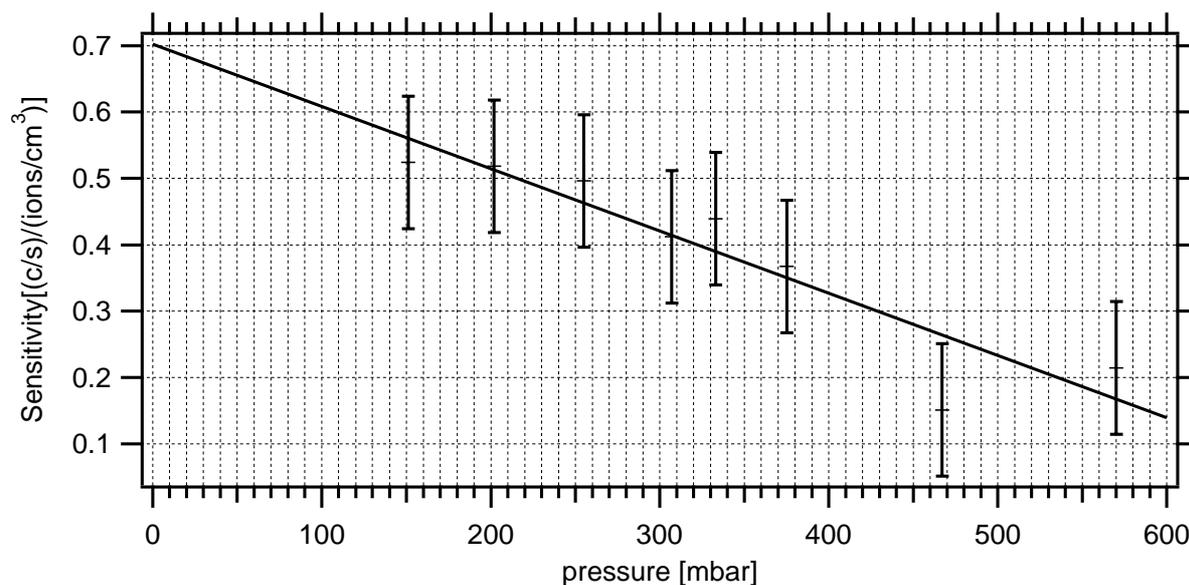


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der Empfindlichkeit des LIOMAS vom Druck im Strömungsrohr.

einstellt. Die Strömung erreicht im Flug Geschwindigkeiten zwischen  $\approx 55$  m/s und  $\approx 80$  m/s. Der Druck im Strömungsrohrsystem entspricht der Summe aus statischem- und Staudruck und variiert daher mit der Flughöhe und Geschwindigkeit.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften des LIOMAS wurde es in ein Strömungsrohrsystem integriert, das mit einer Strömungsrohr Ionenquelle, Temperatur- und Druck- Sensoren und einer elektrostatischen Sonde ausgestattet wurde, eingebaut. In diesem Strömungsrohrsystem konnten mit Hilfe einer Drehschieberpumpe und eines Regelventils verschiedene Drücke und Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt werden.

**Abhängigkeiten vom Strömungsrohrdruck** Der Druck im Spektrometerraum wird durch den Druck vor der Einlaßöffnung, also dem Druck im Strömungsrohrsystem bestimmt. Da der Druck im Strömungsrohrsystem durch Flughöhe und Geschwindigkeit bestimmt und nicht durch Ventile oder Pumpen geregelt und damit konstant gehalten werden kann, ist es wichtig, zu wissen, wie sich die Empfindlichkeit und die Dunkelzählrate des LIOMAS bei verschiedenen Drücken im Strömungsrohr verhalten. Dies ist insbesondere wichtig, da es bei hohen Drücken im Spektrometerraum zu Einstreuungen kommen kann. Da der Druck im Strömungsrohr einen bestimmten Wert nicht übersteigen darf, ist der Höhenbereich, in dem LIOMAS eingesetzt werden kann, begrenzt.

Abbildung 3.12 zeigt die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Druck im Strömungsrohr. Da bei einem Hochpassmodenspektrum die maximale Zählrate der Summe aller nachgewiesenen Ionen entspricht, wurde die Empfindlichkeit aus dem Quotienten von maximaler Zählrate eines Spektrums und der von der elektrostatischen Sonde gemessenen Ionendichte berechnet. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit zunehmendem Druck die Empfindlichkeit abnimmt. Bei zu-

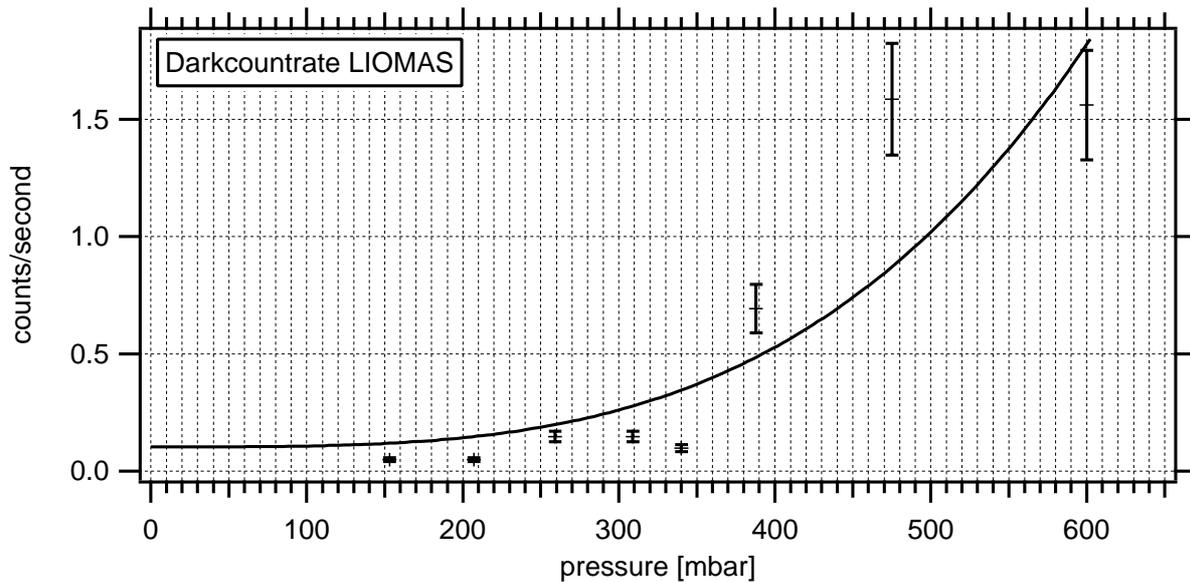


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Dunkelzählrate des LIOMAS vom Druck im Strömungsrohr.

nehmendem Strömungsrohrdruck wird der Fluß durch die Einlaßöffnung und damit wegen des endlichen Saugvermögens der Kryopumpe der Druck im Spektrometerraum erhöht. Mit zunehmenden Druck verringert sich die mittlere freie Weglänge

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot 4 \sigma} \quad (3.8)$$

(hier ist  $\sigma = \pi R^2$  der Stoßquerschnitt), damit vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß zwischen einem Ion und einem Gasmolekül. Typischerweise liegt der Druck im Spektrometerraum in der Größenordnung von  $\approx 1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Für Stickstoff ist  $\bar{l}_{N_2}(p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}) = 20$  cm, die Länge des verwendeten Stabsystems beträgt 11 cm. Eine Verdopplung des Drucks im Spektrometerraum führt nach Gleichung 3.8 zur Halbierung der mittleren freien Weglänge, die damit kürzer als die Länge des Stabsystems wird (Die Länge der Ionenbahnen liegt ebenfalls in der Größenordnung der Stabsystemlänge). Damit steigt die Wahrscheinlichkeit für den Stoß eines Ions mit einem  $N_2$  Molekül und die Ionentransmission sinkt. Ionen mit grösserer Masse haben eine längere Verweilzeit im Stabsystem, bis sie den Ionennachweis erreichen, daher ist die Transmission für Ionen mit grösserem  $m$  kleiner. Diese Abhängigkeit wurde hier nicht quantitativ untersucht. Die in Abbildung 3.12 eingezeichnete Näherungsgerade gibt den Verlauf der Meßwerte gut wieder. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Druck kann durch eine lineare Funktion wiedergegeben werden.

Abbildung 3.13 zeigt den Zusammenhang zwischen Dunkelzählrate des LIOMAS und Strömungsrohrdruck. Zur Bestimmung der Dunkelzählrate wurde die Ionenquelle im Strömungsrohr abgeschaltet, und es wurden Spektren bei verschiedenen Strömungsrohrdrücken aufgezeichnet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus dem gesamten Massenbereich (bis 1000 amu). Das

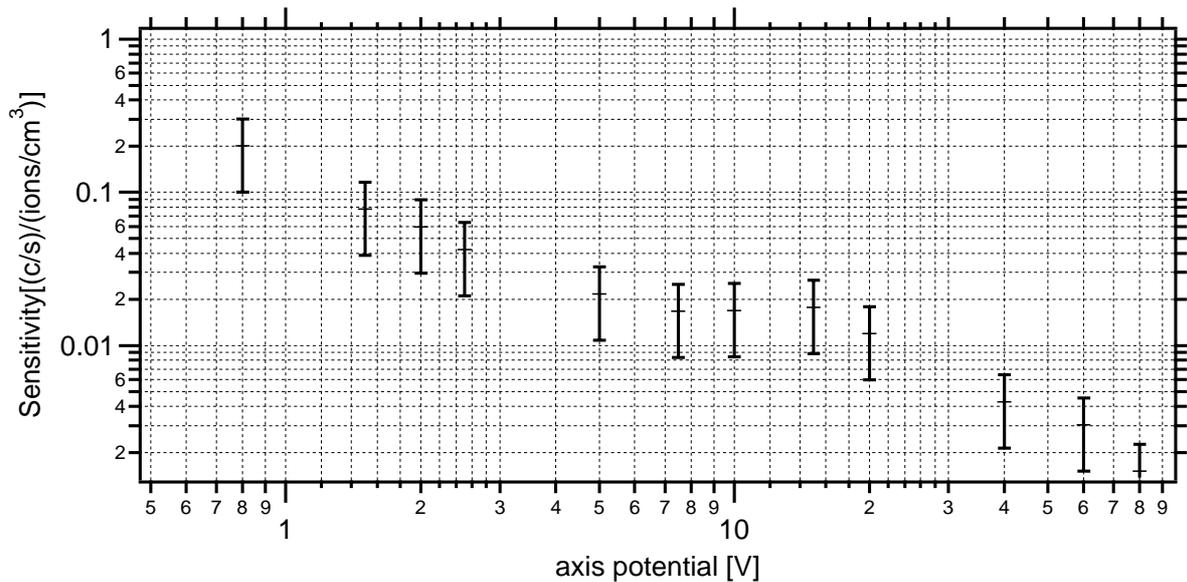


Abbildung 3.14: Variation der Empfindlichkeit von LIOMAS mit der Achsspannung

Ansteigen der Dunkelzählrate ist klar zu erkennen. Dabei ist die Dunkelzählrate im Bereich bis ca. 350 mbar weitgehend konstant im Bereich von  $\approx 0,1$  c/s und steigt dann stark auf über  $\approx 1,5$  c/s an. Der Anstieg der Dunkelzählrate kann mit einem Ansteigen des Druckes im Spektrometerraum erklärt werden. Die hohen Spannungen im Spektrometerraum können bei zu hohem Druck im Spektrometerraum zu Mikroentladungen bzw. Funkenüberschlägen führen, die vom Channeltron registriert werden.

Mit den Ergebnissen der systematischen Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Empfindlichkeit bzw. Dunkelzählrate und dem Druck im Strömungsrohr konnte der Druckbereich, in dem LIOMAS betrieben werden kann, ausgedehnt werden. Damit war es mit LIOMAS erstmals möglich ab ca. 5000 m Höhe zu messen. Bisher war es nur möglich oberhalb von ca. 8000 m zu messen.

**Abhängigkeiten der Achsspannung** Abbildung 3.14 zeigt eine sehr starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit von LIOMAS bei Variation der Achsspannung. Bei einer Erhöhung der Achsspannung von 0 V auf 80 V sinkt die Empfindlichkeit um mehr als zwei Größenordnungen von  $0,33$  (c/s)/(Ionen/cm<sup>3</sup>) auf  $0,0015$  (c/s)/(Ionen/cm<sup>3</sup>). Diese starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Achsspannung wurde bei früheren Versionen von LIOMAS nicht beobachtet. Der Grund für diesen Unterschied ist wahrscheinlich der kleinere Abstand zwischen Stabsystem um Einlass-Blende. Je größer die Achsspannung ist, desto mehr Ionen werden aus dem Gasjet hinter der Einlass-Blende direkt auf das Stabsystem beschleunigt und gehen dort verloren.

Abbildung 3.15 zeigt Spektren positiver Ionen die mit LIOMAS bei verschiedenen Achsspannungen gemessen wurden. Die starke Abnahme der Zählrate mit zunehmender Achsspannung

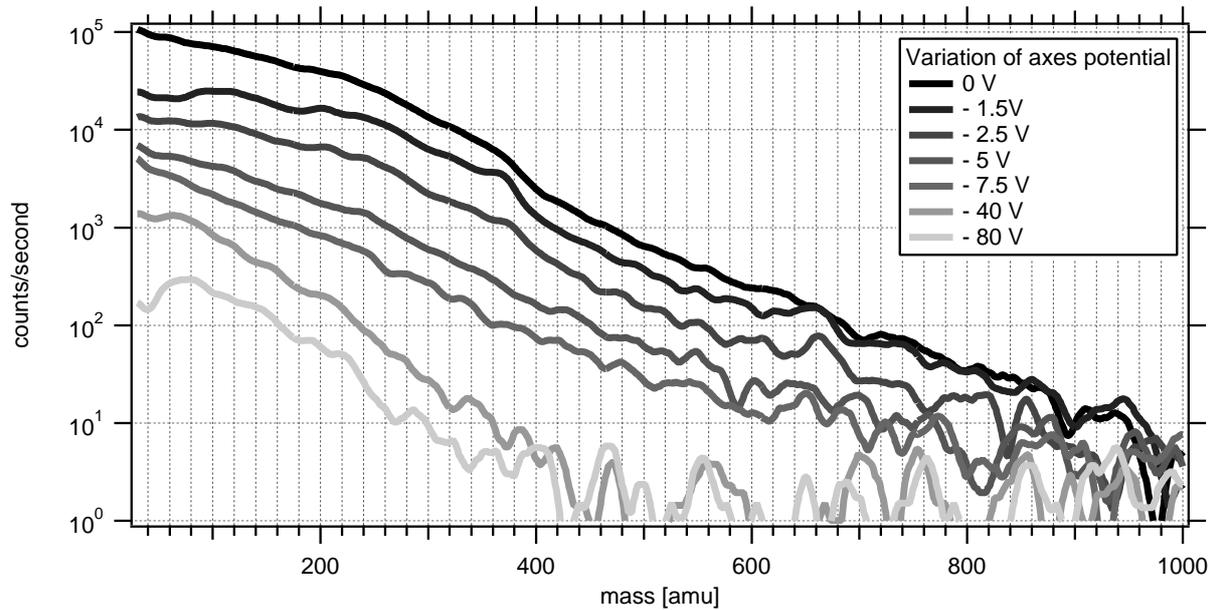


Abbildung 3.15: Spektren positiver Ionen die mit LIOMAS bei unterschiedlichen Achsspannungen gemessen wurden.

kann auch hier gut erkannt werden. Desweiteren fallen die Zählraten von Spektren, die mit hohen Achsspannungen (- 40 V und - 80 V) aufgenommen wurden, schneller mit zunehmender Masse ab als die Zählraten von Spektren, die mit niedrigen Achsspannungen (0 V - 7.5 V). Dieser Effekt könnte wie folgt erklärt werden: bei steigender Achsspannung können auch zunehmend schwere und damit auch trägere Ionen aus dem Gasjet extrahiert und auf die Stäbe beschleunigt werden. Dadurch sinkt die Transmission schwerer Ionen beim Erhöhen der Achsspannung.

**Elektronen Beschleunigung** Durch das Auftreffen der Ionen am Eingang des Channeltrons werden Elektronen aus der Dynodenschicht gelöst und durch die Elektronen- Beschleunigungsspannung zum Ende des Channeltrons beschleunigt, wobei durch mehrfaches Auftreffen der Elektronen auf der Dynodenschicht eine Elektronenlawine ausgelöst wird. Durch Variation der Elektronen- Beschleunigungsspannung  $U_{EB}$  kann die Nachweiseffizienz des Channeltrons variiert werden. Durch Erhöhen von  $U_{EB}$  steigt die Nachweisempfindlichkeit bis sie in ein Plateau mündet, wird  $U_{EB}$  darüber hinaus gesteigert steigen die Zählraten stark an, ohne daß Ionen am Eingang des Channeltrons auftreffen (Rückkopplung des Channeltrons). Die Variation der Empfindlichkeit des Channeltrons mit der Elektronen- Beschleunigungsspannung wird im Folgenden als Channeltroncharakteristik bezeichnet. Der obere Teil von Abbildung 3.16 zeigt das Verhalten der Empfindlichkeit von LIOMAS bei einer Variation der Elektronen-Beschleunigungsspannung  $U_{EB}$ . Die Empfindlichkeit steigt kontinuierlich an und mündet bei  $U_{EB} \approx 2.5$  kV in ein Plateau. Im unteren Teil von Abbildung 3.16 ist die Dunkelzählrate als Funktion der Elektronen-Beschleunigungsspannung  $U_{EB}$  gezeigt. Auch hier ist ein Anstieg mit zunehmendem  $U_{EB}$  zu

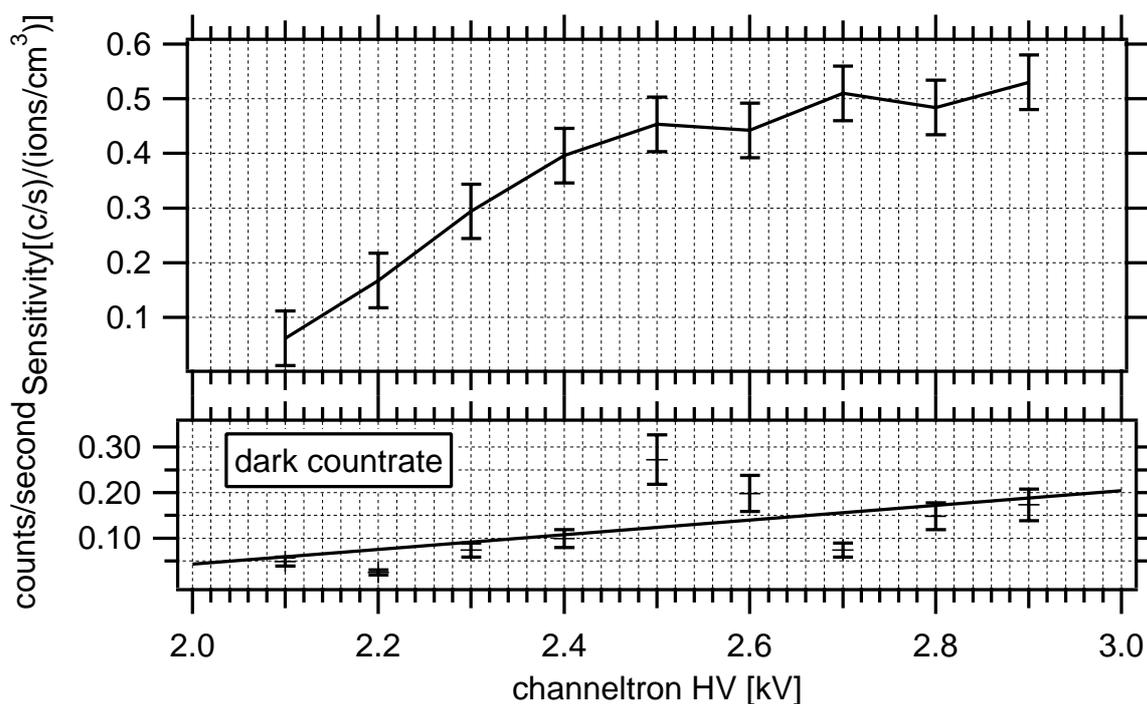


Abbildung 3.16: Variation der Empfindlichkeit (oberer Teil) und der Dunkelzählrate positiver Ionen (unterer Teil) des LIOMAS mit Variation der Elektronenbeschleunigungsspannung des Channeltrons

erkennen.

Um eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen, ohne dabei zu hohe Dunkelzählraten in Kauf nehmen zu müssen, wurde  $U_{EB}$  auf Werte am Beginn des Plateaus eingestellt. Da sich im Laufe der Zeit je nach Beanspruchung der Beginn des Plateaus in der Channeltroncharakteristik zu höheren  $U_{EB}$  verschiebt, wurde während atmosphärischer Messungen mit LIOMAS vor jedem Flug eine Channeltroncharakteristik erstellt und die Elektronen- Beschleunigungsspannung neu justiert.

Für den Betrieb des LIOMAS im Flugzeug werden sämtliche Bestandteile, die zum Betrieb notwendig sind, in ein eigens für diesen Zweck konzipiertes Rack eingebaut. Dazu gehören neben der Kryopumpe, die das Stabsystem und das Channeltron enthält, die gesamte Steuerungs- und Nachweiselektronik. Die Sensoren zur Erfassung von Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsrohr, inklusive der dazu gehörenden Elektronik, sind ebenfalls in das Rack integriert. Desweiteren finden die Anlage zur Datenerfassung und die Turbomolekularpumpe inklusive die, zu deren Betrieb benötigte vierstufige Membranpumpe<sup>5</sup> in dem Rack Platz.

<sup>5</sup>Eine Turbomolekularpumpe benötigt zum Betrieb eine Vorpumpe, da die Turbinen der Turbomolekularpumpe nicht in der Lage sind gegen Atmosphärendruck zu pumpen. Bei LIOMAS wird eine vierstufige Membranpumpe

Alle Komponenten sind für den Einsatz im Flugzeug ausgelegt, das heißt sie sind unempfindlich gegen Erschütterungen, Druck- und Temperaturschwankungen in der Flugzeugkabine. Desweiteren sind alle Komponenten weitgehend miniaturisiert und in Leichtbauweise konstruiert. Dadurch konnte das Gesamtgewicht des LIOMAS- Racks auf ca. 100 kg beschränkt werden. Die modulare Bauweise von LIOMAS ermöglicht den sehr schnellen Austausch beinahe aller Komponenten. Dadurch erreicht LIOMAS eine hohe Betriebssicherheit. Abbildung 6.1 zeigt ein Photo der Flugzeugapparatur.

Vor jedem Flug muß die Kryopumpe mit flüssigem Neon gefüllt werden. Aus Platzgründen kann das Füllen nur außerhalb der Flugzeugkabine durchgeführt werden, daher wird LIOMAS erst kurz vor jedem Flug in das Flugzeug eingebaut.

Zur Datenerfassung werden alle anfallenden Daten von einer PCM-Anlage (Pulse Code Modulation) erfaßt und auf Videobändern gespeichert. Zur Datensicherheit und Kontrollmöglichkeit während des Fluges werden die Massenspektrometerdaten parallel dazu von einem Rechner mit MCA- Karten (Multi Channel Analyzer) erfaßt und gespeichert.

### 3.3 Bestimmung von Ionenkonzentrationen mit elektrostatischen Sonden

Da die Zählrate des LIOMAS zwar von der Konzentration der Ionen abhängt, aber durch eine sich mit der Zeit ändernde Charakteristik des Channeltrons die Empfindlichkeit des LIOMAS mit der Zeit variiert, wurde zur Bestimmung der Gesamtionenkonzentration eine elektrostatische Sonde (ESP = ElectroStatic Probe) eingesetzt. Dies ist besonders wichtig da, besonders bei Wolkendurchflügen (siehe Abschnitt 4.2) das Channeltron sehr hohen Zählrate ausgesetzt ist, wodurch es zu großen Variationen der Channeltron- Empfindlichkeit kommen kann. Vergleiche der Empfindlichkeit von LIOMAS vor bzw. nach einem Flug haben teilweise Variationen von mehr als 50% gezeigt.

#### 3.3.1 Das Messprinzip

Die Elektrostatische Sonde (ESP = electrostatic Probe) funktioniert nach dem Prinzip des erstmals von H. Gerdien vorgestellten Aspirationsapparates [Gerdien, 1905; Haverkamp, 2003]. In Abbildung 3.17 ist die Funktionsweise der elektrostatischen Sonde schematisch dargestellt. Ein an beiden Seiten offener Zylinderkondensator wird von der zu untersuchenden Luftmasse durchströmt. Zwischen der axial montierten inneren Elektrode und der als äußere Elektrode dienenden Außenwand entsteht durch Anlegen einer sogenannten Zugspannung  $U$  das elektrische Feld:

$$E(r) = \frac{U}{r \ln(r_a/r_i)} \quad (3.9)$$

---

eingesetzt, um den Druck vor der Turbomolekularpumpe auf ca 0.1 mbar abzusenken.

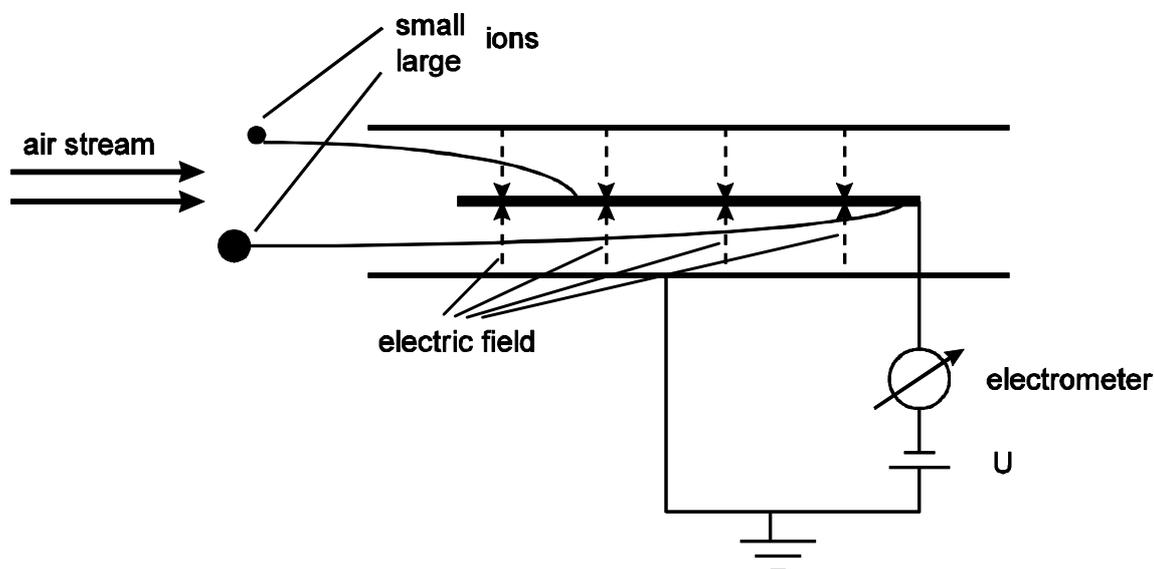


Abbildung 3.17: Funktionsweise der elektrostatischen Sonde. Die im Luftstrom enthaltenen Ionen werden durch das Feld des Zylinderkondensators zur inneren oder äußeren Elektrode beschleunigt (aus [Wilhelm, 2000]).

hier ist  $r_a = D/2$  ( $D$  = Innendurchmesser des Zylinderkondensators) der Radius der äußeren Elektrode und  $r_i$  der Radius der inneren Elektrode, Randfelder sind hier nicht berücksichtigt. Ionen die sich im Bereich dieses Feldes aufhalten, werden je nach ihrer Polarität in Richtung der äußeren oder inneren Elektrode beschleunigt. Ionen, die zur inneren Elektrode gelangt sind, können mit einem Elektrometer als Strom gemessen werden:

$$I = \frac{dQ}{dt}. \quad (3.10)$$

Sind im Luftstrom nur einfach geladene Ionen vorhanden, kann aus

$$Q = ne \quad (3.11)$$

und Kenntnis des Gasflusses

$$\Phi = \frac{dV}{dT} = v \cdot A \quad (3.12)$$

durch den Kondensator die Ionendichte

$$q = \frac{dQ}{dV} = \frac{ne}{vA} \quad (3.13)$$

bestimmt werden. Hier ist  $e$  die Elementarladung,  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und  $A$  die Querschnittsfläche des Kondensators.

Durch die Beweglichkeit  $k$  eines Ions wird dessen Driftgeschwindigkeit  $u$  im elektrischen Feld bestimmt.

$$u(r) = k(m, p, T)E(r) \quad (3.14)$$

Die Gasgeschwindigkeit  $v_{Luft}$  bestimmt die Verweilzeit

$$t_{drift} = l/v_{Luft} \quad (3.15)$$

der Ionen im Feld des Kondensators. Hier ist  $l$  die Länge des Kondensators. Daraus folgt mit  $u = dr/dt$

$$\frac{l}{v_{Luft}} = \int_{r_i}^{r_a} dr \frac{1}{k_{grenz}E(r)}. \quad (3.16)$$

Durch einsetzen von 3.9 erhält man daraus

$$k_{grenz} = \frac{v_{Luft}}{lU} \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) 1/2 (r_a^2 - r_i^2) \quad (3.17)$$

Dabei ist  $k_{grenz}$  die minimale Beweglichkeit, die ein Ion benötigt, um im Feld des Kondensators bei gegebener Spannung  $U$  und Strömungsgeschwindigkeit  $v_{Luft}$  die Mittelelektrode zu erreichen. Anders ausgedrückt können alle Ionen, deren Beweglichkeit größer ist als  $k_{grenz}$ , gemessen werden. Um mit diesem Prinzip die Gesamtkonzentration aller Ionen bestimmen zu können, ist es also wichtig, dafür Sorge zu tragen, daß  $k_{grenz}$  kleiner ist als die Beweglichkeit aller zu messenden Ionen.

Die Beweglichkeit  $k$  eines Ions in Luft ist von dessen Masse, dem Druck und der Temperatur abhängig. Kilpatric [Kilpatric, 1971] hat empirisch folgende Beziehung zwischen Ionenmasse und Beweglichkeit gefunden:

$$k(m) = 11.2 \cdot m^{-0.415} \cdot \frac{T[K] \cdot 1013}{273 \cdot p[mbar]} \cdot \left[ \frac{cm^2}{V \cdot s} \right] \quad (3.18)$$

### 3.3.2 Elektrostatische Sonden im Flugzeug

Bei den Messungen atmosphärischer Ionen wurden gleichzeitig zwei elektrostatische Sonden eingesetzt. Im Folgenden werden diese kurz beschrieben (eine detailliertere Diskussion dieser Sonden findet sich bei [Wilhelm, 2000; Eichkorn, 2001; Haverkamp, 2003]).

**Die ESP als Außenlast** In der Diplomarbeit von F.Grimm [Grimm, 1997] findet man, daß die Ionenkonzentration in Strömungsrohren mit 40 mm Innendurchmesser (wie sie auch hier verwendet werden) exponentiell abfällt. Da im Flugzeug die Luft durch das Strömungsrohrsystem erst zur ESP geleitet werden muß, gehen Ionen auf dem Weg dahin verloren. Um diese Ionenverluste zu vermeiden, wurde in unserer Gruppe eine ESP entwickelt, die außerhalb der Flugzeugkabine eingesetzt werden kann. Dadurch kann die Ionenkonzentration ohne Leitungsverluste gemessen

werden. Im Folgenden wird die hier beschriebene Sonde als Flugzeug- ESP bezeichnet. Die nach dem oben beschriebenen Prinzip arbeitende Sonde wird unterhalb des Flugzeurumpfes montiert und passiv durchströmt. Zur Bestimmung des Gasflusses durch die Sonde ist hinter dem Kondensator eine Venturidüse in das Rohr integriert. Durch eine aufwändige Konstruktion zur Isolation der äußeren Elektrode des Kondensators gegen das Flugzeug und die Sondenaußenwand ist es möglich, die Sonde mit einer Zugspannung bis zu 500 V zu betreiben. Bei typischen Strömungsgeschwindigkeiten in der Sonde von  $\approx 60$  m/s, einem Druck von 300 mbar und einer Temperatur  $T = 235$  K kann damit  $k_{grenz} = 0.32 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  erreicht werden. Das entspricht nach Gleichung 3.18 ca. 80 000 amu, es werden also alle Ionen mit  $m \leq 80\,000$  amu nachgewiesen. Während der ersten Einsätze der Sonde hat sich gezeigt, daß durch Kondensation von Wasserdampf oder durch Kontakt der Sonde mit flüssigem Wasser, z.B. bei Regen, die Isolation beider Elektroden gegeneinander sehr stark beeinträchtigt wird. Dadurch werden die gemessenen Ionenströme durch sehr viel größere Kriechströme überdeckt. Zwar konnten durch einige Verbesserungen der Sonde die Kriechströme am Boden immer wieder reduziert werden, während eines Fluges konnten die Kriechströme allerdings immer wieder zu einem Meßausfall führen.

**Die Strömungsrohr ESP** Die zweite elektrostatische Sonde arbeitet ebenfalls nach dem oben beschriebenen Prinzip, sie besitzt allerdings einen wesentlich einfacheren mechanischen Aufbau als die oben beschriebene Flugzeug- ESP, sie wird im Folgenden als Strömungsrohr- ESP bezeichnet. Die Strömungsrohr- ESP wird direkt in das Strömungsrohrsystem des LIOMAS integriert, sie besteht im wesentlichen aus einem Strömungsrohrteil, indem axial ein Draht mit einem Radius von 1.5 mm, von zwei gegen das Gehäuse isolierten Stützen gehalten wird. Dabei dient eine der beiden Stützen als elektrischer Kontakt zur Spannungsversorgung und zum Elektrometer. In Abbildung 3.11 kann man erkennen, daß die Sonde in Richtung des Gasflusses hinter dem LIOMAS montiert ist. Dadurch wird die Messung durch Leitungsverluste verfälscht.

Um die Leitungsverluste genauer quantifizieren zu können, wurde der Strömungsrohr Aufbau im Labor nachgebaut und die Ionenmission bestimmt. Abbildung 3.18 zeigt die Ionenmission durch das Strömungsrohr als Funktion des Druckes, Strömungsgeschwindigkeiten, wie sie unter Flugbedingungen erreicht werden, konnten mit den zur Verfügung stehenden Pumpen nicht im Labor simuliert werden. Eine klare Abhängigkeit der Mission vom Druck im Strömungsrohr ist nicht zu erkennen. Die Ionenkonzentration betrug  $\approx 1 \cdot 10^6$  Ionen/cm<sup>3</sup> und die Strömungsgeschwindigkeiten  $v_{gas} = 20$  m/s. Für Ionen mit  $m < 1000$  amu beträgt der Ionenrekombinationskoeffizient  $\alpha \approx 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  [Yu and Turco, 2001]. Daraus ergibt sich eine bei einer Ionenkonzentration von  $\approx 1 \cdot 10^6$  Ionen/cm<sup>3</sup> eine Ionenlebensdauer gegenüber Rekombination von  $t_{rec} \approx 1$  s. Diese ist damit viel größer als die Verweilzeit im Strömungsrohr mit ca. 75 ms. Während eines Fluges sind die Ionenkonzentrationen  $\approx 5 \cdot 10^3$  Ionen/cm<sup>3</sup>, damit wird die Rekombinationslebensdauer der Ionen  $t_{rec} \approx 200$  s. Desweiteren beträgt die Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsrohr  $\approx 60$  m/s und damit die Verweilzeit 25 ms. Daher wird in Abbildung 3.18 die Mission unterschätzt.

Im Gegensatz zur Flugzeug- ESP wird hier die zur Erzeugung des E-Feldes nötige Spannung  $U$  an die inneren Elektrode gelegt. Da dort gleichzeitig der Ionenstrom gemessen wird,

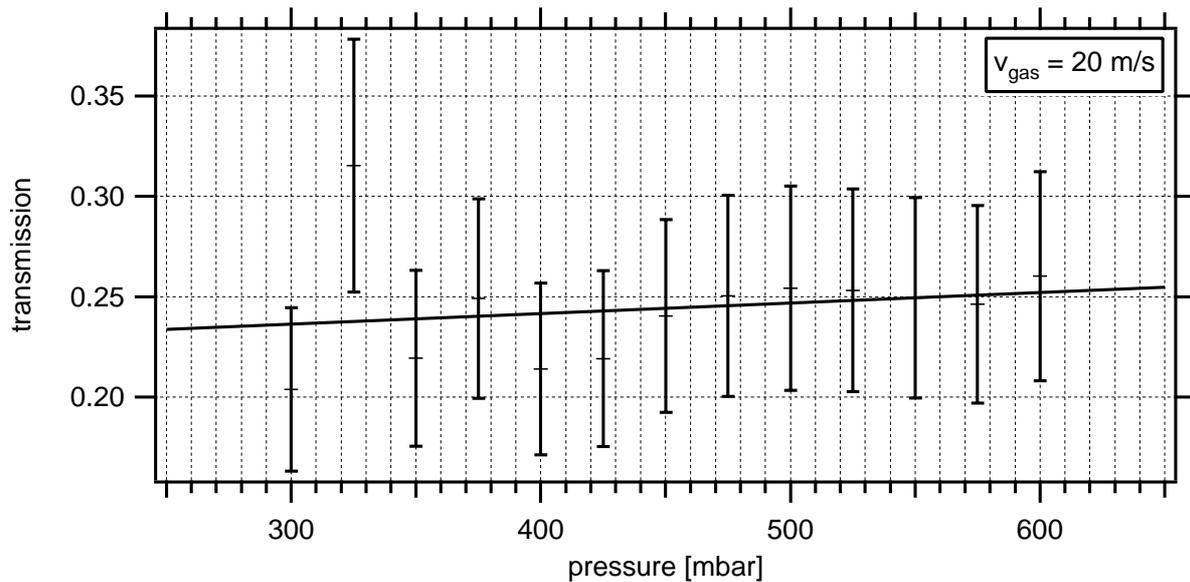


Abbildung 3.18: Zur Quantifizierung der Leitungsverluste im Strömungsrohrsystem des LIOMAS wurde die Transmission im Labor in Abhängigkeit des Druckes im Strömungsrohr gemessen.

darf  $U$  aus technischen Gründen 250 V nicht überschreiten (siehe [Wilhelm, 2000]). Durch die Beschränkung von  $U$  und die anderen Abmessungen dieser Sonde ist hier  $k_{grenz} = 4.12$ . Bei typischen Strömungsgeschwindigkeiten im Strömungsrohr von  $\approx 60$  m/s, einem Druck von 400 mbar und  $T = 250$  K entspricht das nach Gleichung 3.18 einer Masse von 85 amu.

Aus früheren Messungen unserer Gruppe [Heitmann and Arnold, 1983; Arnold et al., 1984; Eichkorn et al., 2002a] ist bekannt, daß ca. 90 % der atmosphärischen Ionen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre leichter als ca. 300 amu sind. Daher reicht der "Massenbereich" der Strömungsrohr-ESP nicht aus um die Konzentration aller Ionen zu bestimmen. Dies ist neben den Leitungsverlusten ein wesentlicher Nachteil gegenüber der Flugzeug-ESP. Durch den wesentlich einfacheren mechanischen Aufbau der Strömungsrohr-ESP ist diese aber sehr viel weniger anfällig als die Flugzeug-ESP. Aus diesem Grund ist die Strömungsrohr-ESP ein wichtiges Instrument bei der Analyse der LIOMAS Daten, auch wenn sie keine verlässlichen quantitativen Aussagen über die Ionenkonzentration liefern kann.

# Kapitel 4

## Störeinflüsse bei Ionenmessungen

### 4.1 Störeinflüsse

Um die von LIOMAS und den elektrostatischen Sonden gewonnenen Daten richtig interpretieren zu können, ist es wichtig, mögliche bei den Messungen auftretende Störeinflüsse zu kennen. Da die Eigenschaften der möglichen systematischen Fehler der verwendeten Meßgeräte bereits in Kapitel 3 beschrieben wurden, wird hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben:

- **”Sub- isokinetische” Probennahme.** Durch den Staudruck vor dem Einlaß des Strömungsrohrsystems laufen die Stromlinien vor dem Einlaß auseinander. Besonders schwere Partikel folgen dabei nicht den Stromlinien und können in das Strömungsrohr gelangen. Dadurch kann es zur Anreicherung von Partikeln mit größerer Trägheit bzw. Masse in der Probenluft kommen. In Abbildung 4.1 ist dieser Effekt veranschaulicht. Dieser Effekt spielt bei typischen Flugzeuggeschwindigkeiten von  $V \approx 200$  m/s und einem Probendurchmesser von 4 cm erst für Partikel mit  $D \gtrsim 1 \mu\text{m}$  eine Rolle und kann daher bei Ionenmessungen vernachlässigt werden<sup>1</sup>.
- **Ionenverluste.** Durch Kontakt mit der Oberfläche des Strömungsrohres und Rekombination von Ionen mit Ionen entgegengesetzter Polarität gehen Ionen für die Messung verloren. Experimente zur Abschätzung der Ionentransmission im Strömungsrohr sind in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.
- **Veränderung des dynamischen Bereiches.** Durch eine Veränderung der Ionennachweismempfindlichkeit des Channeltrons im Laufe eines Fluges können einerseits die Zählraten bei gleicher Ionendichte variieren, durch zunehmende Verunreinigung des Spektrometer-raumes im Laufe eines Fluges kann andererseits die Dunkelzählrate des Channeltrons steigen. Daher ist es wichtig, vor und nach jedem Flug die Empfindlichkeit und Dunkelzählrate zu bestimmen. Nach Möglichkeit sollte die Dunkelzählrate auch während des Fluges bestimmt werden.

---

<sup>1</sup>Ein aus Schwefelsäure und Wasser bestehendes Ion mit einer Masse von 10000 amu hat  $D \approx 3$  nm.

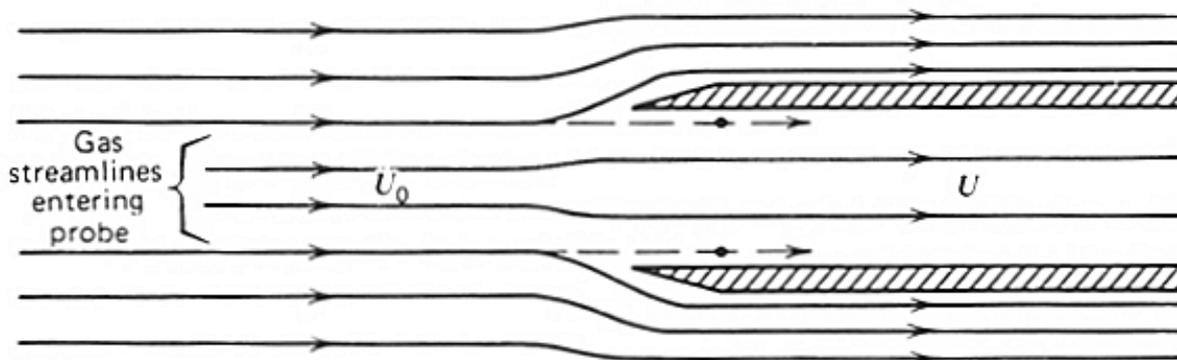


Abbildung 4.1: Verlauf der Stromlinien eines subisokinetischen Lufteinlasssystems.  $U$  ist die Strömungsgeschwindigkeit in,  $U_0$  ausserhalb des Strömungsrohres. Aufgrund des Strömungswiderstandes im Strömungsrohr ist  $U < U_0$  (aus [Hinds, 1999]).

- **Statistische Fehler.** Da bei Messungen atmosphärischer Ionen besonders im hohen Massenbereich nur sehr kleine Ionen- Zählraten gemessen werden, ist dort der statistische Fehler groß. Im Kapitel 6 werden die statistischen Fehler bei der Auswertung genauer besprochen. Durch die hohe Meßfrequenz der elektrostatischen Sonden ist bei den Messungen der Ionenkonzentration der statistische Fehler vergleichsweise klein.
- **Ionen- Fragmentierung.** Mit dem Eintritt in den Massenspektrometerraum werden die Ionen durch das elektrische Feld beschleunigt. Stoßen die beschleunigten Ionen mit neutralen Gasmolekülen zusammen, können die Clusterionen zerbrechen. Dieser Effekt wird als Clusterionen- Fragmentierung bezeichnet. Fragmentierte Ionen sind leichter als die ursprünglichen Ionen. Dieser Effekt führt zur Unterschätzung der Häufigkeit großer Ionen.
- **Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Ionenmasse.** In [Galileo, 1991] wird von einer Abnahme der Ionennachweisempfindlichkeit des Channeltrons mit zunehmender Ionenmasse berichtet. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird das Channeltron in "gesättigter Pulszähl- Mode" betrieben. In der Arbeit von Eichkorn [Eichkorn, 2001] wurde die Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit des LIOMAS in Abhängigkeit der Ionenmasse untersucht und festgestellt, daß bis zu  $m \approx 5000$  amu die Nachweisempfindlichkeit annähernd konstant ist.
- **Masseneichung.** Zur Masseneichung wurden Spektren der ionisierten Edelgase Krypton und Xenon gemessen. Daraus erhält man eine zwei- Punkt Eichung. Da die Massenlinien beider Edelgase innerhalb der ersten 10% des gesamten Massenbereiches liegen, ist der Fehler der Masseneichung entsprechend groß.
- **Der Wolkenioneneffekt.** Die möglicherweise künstliche Erzeugung von Ionen durch den sogenannten Wolkenioneneffekt wird im folgenden Abschnitt 4.2 diskutiert.

## 4.2 Der Wolkenioneneffekt

Neben den bereits erwähnten möglichen Fehlerquellen wurde während der ersten Messungen der Flugzeug- ESP [Wilhelm, 2000] ein Phänomen entdeckt, das im folgenden als Wolkenioneneffekt bezeichnet wird. Ionen, die aufgrund des Wolkenioneneffekts entstanden sind, werden im folgenden als Wolkenionen bezeichnet. Da der Wolkenioneneffekt die Messungen atmosphärischer Ionen stark beeinflussen kann, werden hier die bisherigen Erkenntnisse dazu kurz dargestellt.

Durch den Wolkenioneneffekt steigen bei Wolkendurchflügen die Ionenkonzentrationen teilweise auf mehr als das 1000 fache der Ionenkonzentrationen in wolkenfreien Luftmassen. Die physikalischen Prozesse, die den Wolkenioneneffekt verursachen, sind bisher noch nicht eindeutig identifiziert. Im folgenden werden daher alle bisherigen Ergebnisse kurz anhand von Beispielen dargestellt. Im Anschluss daran werden einige physikalische Prozesse diskutiert, die mögliche Ursachen des Wolkenioneneffekts sein können.

### 4.2.1 Messungen während INCA

Die Flugzeug- ESP wurde im Rahmen des Projektes INCA (Interhemispheric differences in cirrus properties from antropogenic emissions) erstmals eingesetzt. Ziel des Projektes war es, unterschiedliche mikrophysikalische Eigenschaften von Cirruswolken in Luftmassen mit hohen und niedrigen Aerosolpartikel- Konzentrationen zu untersuchen. Die Verteilung des Aerosols wird durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe stark antropogen beeinflusst. Dadurch ist die Atmosphäre der nördlichen Hemisphäre stärker mit Aerosol belastet als die südliche. Aus diesem Grund wurden im Rahmen von INCA Messungen in der südlichen und nördlichen Hemisphäre unter möglichst gleichen Bedingungen (äquivalente Jahreszeit; geographische Breite) durchgeführt. Als Plattform für die Experimente diente das Forschungsflugzeug Falcon des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt). Die Instrumentierung des Forschungsflugzeuges (siehe Tabelle 4.1) während der INCA Meßkampagnen erlaubt eine umfassende Charakterisierung der mikrophysikalischen Eigenschaften von Cirruswolken.

### Konzentration von Wolkenteilchen und Wolkenionen

Abbildung 4.2 zeigt den ESP- Ionenstrom  $I_{ESP}$  in Abhängigkeit der Konzentration der Wolkenteilchen und Aerosolpartikel mit  $D > 15$  nm. Die Daten wurden während eines Wolkendurchfluges am 12.4.2000 über Südchile gemessen. Die Wolke bestand aus Eisteilchen<sup>2</sup>. Zwischen der Konzentration der Wolkenteilchen und dem Ionenstrom  $I_{ESP}$  besteht ein weitgehend linearer Zusammenhang. Im Gegensatz dazu kann zwischen der Konzentration der Aerosolpartikel und  $I_{ESP}$  kein Zusammenhang erkannt werden. Wolkenionen werden also nicht durch Aerosolpartikel ( $D > 15$  nm), sondern durch Wolkenteilchen mit  $0.3 \mu\text{m} < D < 20$  nm erzeugt. Möglicherweise gibt es eine untere Grenze im Teilchendurchmesser, um Wolkenionen effizient erzeugen zu können.

---

<sup>2</sup>Dies wird durch die Daten des Polar- Nephelometers und die gemessene Temperatur belegt

Instrument	Measurement	Range	Inlet system
	Cloud microphysical properties		
Polar Nephelometer	Scattering phase function	1 - 500 $\mu\text{m}$	Wing mount
PMS-FSSP-300	Crystal size distribution	0.3 - 20 $\mu\text{m}$	Wing mount
	Residual particles and crystal water properties		
TSI 3010 CPC	Residual number density	$> 0.01 \mu\text{m}$	CVI-probe
DMA	Residual size distribution	0.025 - 0.1 $\mu\text{m}$	CVI-probe
PMS-PCASP	Residual size distribution	0.12 - 3.5 $\mu\text{m}$	CVI-probe
Lyman - $\alpha$ hygrometer	Cloud water content	0.1 - 30 mg/kg	CVI-probe
	Interstitial aerosol properties		
TSI 3010 CPC	Aerosol number density	$> 0.005 \mu\text{m}$	Aerosol probe
DMA	Aerosol size distribution	0.025 - 0.1 $\mu\text{m}$	Aerosol probe
PMS-PCASP	Aerosol size distribution	0.15 - 0.94 $\mu\text{m}$	Wing mount
	Electrical properties		
ESP	Ion concentration	$m \leq 80\,000 \text{ amu}$	Outside Fuselage

Tabelle 4.1: Instrumentierung der Falcon zur Bestimmung der Eigenschaften der Aerosol- und Wolkenteilchen- Eigenschaften während der Meßkampagne INCA.

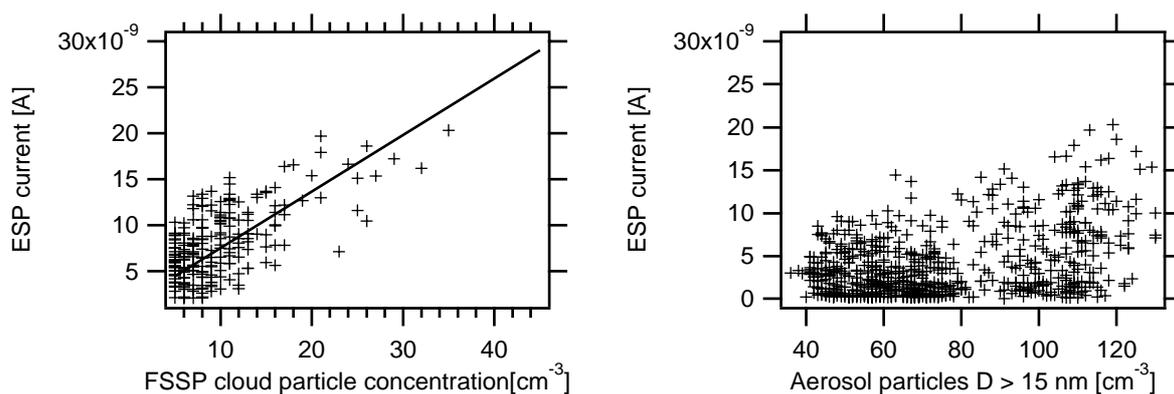


Abbildung 4.2: Strom der ESP als Funktion der Wolkenteilchen- Konzentration (links) bzw. der Aerosolpartikel mit  $D > 15 \text{ nm}$  (rechts).

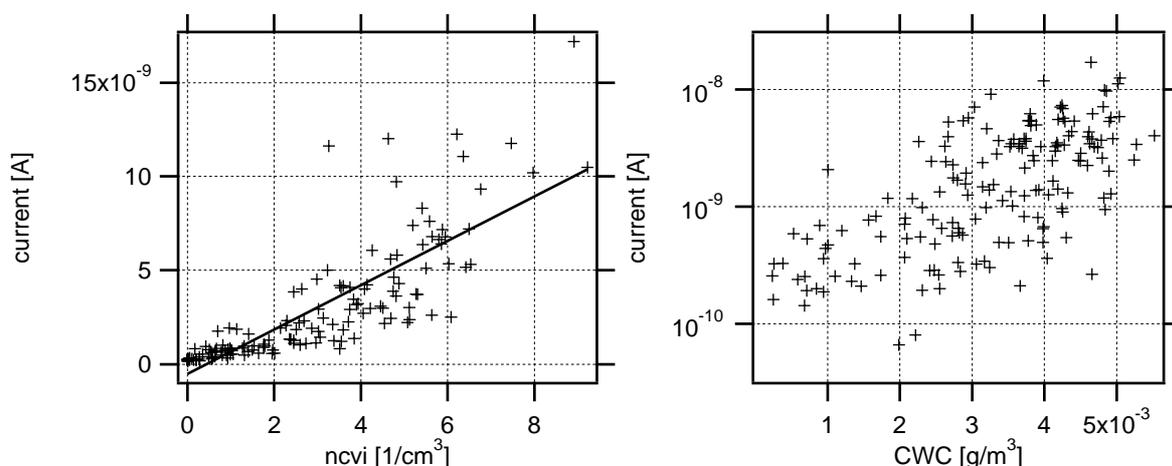


Abbildung 4.3: Zusammenhang des von der Flugzeug- ESP gemessenen Stroms und der mit Hilfe des CVI- Einlaßsystems gemessenen Konzentration der Wolkenpartikel (links) und dem Wassergehalt in der Wolke (rechts).

Dieses Ergebnis ist auch wichtig, da offensichtlich die Ionenmessungen nicht durch das Vorhandensein von Aerosolpartikeln beeinflusst wird.

Mit Hilfe des CVI- Einlaßsystems (CVI = counterflow virtual impactor) werden Wolkenpartikel aerodynamisch aus der Probenluft gefiltert. Mit Hilfe des CVI- Einlaßsystems kann neben chemischen Analysen und der Konzentration der Wolkenteilchen der Wassergehalt der Wolken bestimmt werden. Dazu werden die gesammelten Wolkenteilchen verdampft und die Wasserdampfkonzentration mit Hilfe eines Lyman-  $\alpha$ - Hygrometers bestimmt. Abbildung 4.3 zeigt Ergebnisse die mit Hilfe des CVI- Einlaßsystems gewonnen wurden. Im linken Teil von Abbildung 4.3 ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Wolkenteilchen, im rechten der Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt der Wolke und dem von der Flugzeug- ESP gemessenen Strom  $I_{ESP}$  dargestellt. Die gezeigten Daten wurden während eines Wolkendurchfluges am 12.4.2000 über Südchile gemessen. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Wolkenteilchen und  $I_{ESP}$  zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 4.2. Die Steigungen der in beiden Abbildungen eingezeichneten Näherungsgeraden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Anstieg von  $I_{ESP}$  mit der Konzentration der Wolkenteilchen zeigt sich auch in einer starken Zunahme von  $I_{ESP}$  mit steigendem Wassergehalt der Wolke. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine umfassende Analyse der Daten, die während des Projektes INCA gewonnen wurden, durchgeführt werden. Die sehr detaillierten Messungen der Wolkenteilchen- Eigenschaften (siehe [Ovarlez et al., 2002; Gayet et al., 2002]) bieten allerdings eine gute Möglichkeit, den Wolkenioneneffekt weiter zu untersuchen.

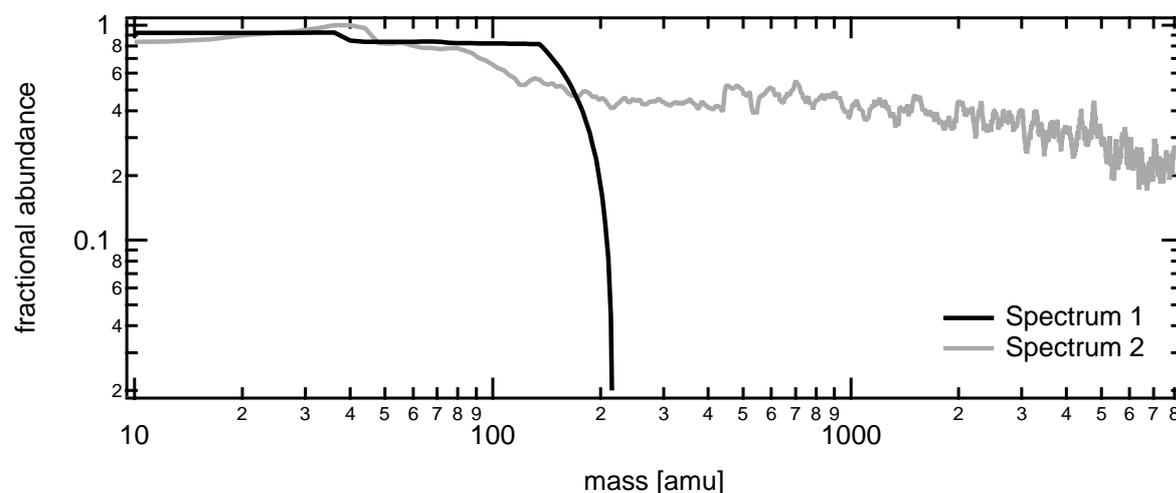


Abbildung 4.4: Spektren positiver Ionen, die während UFA A gemessen wurden. Spektrum 1 wurde außerhalb von Wolken, Spektrum 2 innerhalb von Wolken gewonnen.

#### 4.2.2 Messungen während UFA

Während des Projektes AEROMAS-UFA (AEROSOL MASS SPECTROMETRIE - UPPER TROPOSPHERIC FORMATION OF AEROSOL PARTICLES) wurde LIOMAS erstmals zur Messung atmosphärischer Ionen eingesetzt. Im Rahmen des Projektes UFA wurden zwei Flugzeug-Meßkampagnen durchgeführt, jeweils im Sommer 1999 und 2000. Mit den während der ersten Meßkampagne UFA A gewonnenen Erfahrungen konnte für die Meßkampagne UFA B im Sommer 2000 eine empfindlichere Version des LIOMAS entwickelt werden.

##### UFA A

Wie bereits auf Seite 29 beschrieben, hatte die während der Meßkampagne UFA A verwendete Version von LIOMAS einen sehr großen Massenbereich von bis zu 8000 amu. Abbildung 4.4 zeigt zwei Hochpassmodenspektren positiver Ionen. Spektrum 1 zeigt den Verlauf eines typischen Spektrums, das ausserhalb von Wolken gewonnen wurde. Das Spektrum zeigt ein starkes Abfallen der Zählrate mit steigender Masse. Es sind keine Ionen mit  $m \geq 300$  amu vorhanden. Diese Beobachtung stimmt mit früheren Beobachtungen natürlicher Ionen überein (siehe [Arnold et al., 1977, 1984; Hauck and Arnold, 1984; Möhler and Arnold, 1992]). Spektrum 2 zeigt den Verlauf eines Spektrums, das beim Durchfliegen einer Wolke gewonnen wurde. Das Spektrum zeigt, daß Ionen mit Massen bis zu  $m \geq 8000$  amu vorhanden sind. Mehr als 20 % der gemessenen Ionen haben  $m \geq 8000$  amu. Während der Meßkampagne UFA A war keine ESP zur Bestimmung der Ionenkonzentration an Bord der Falcon.

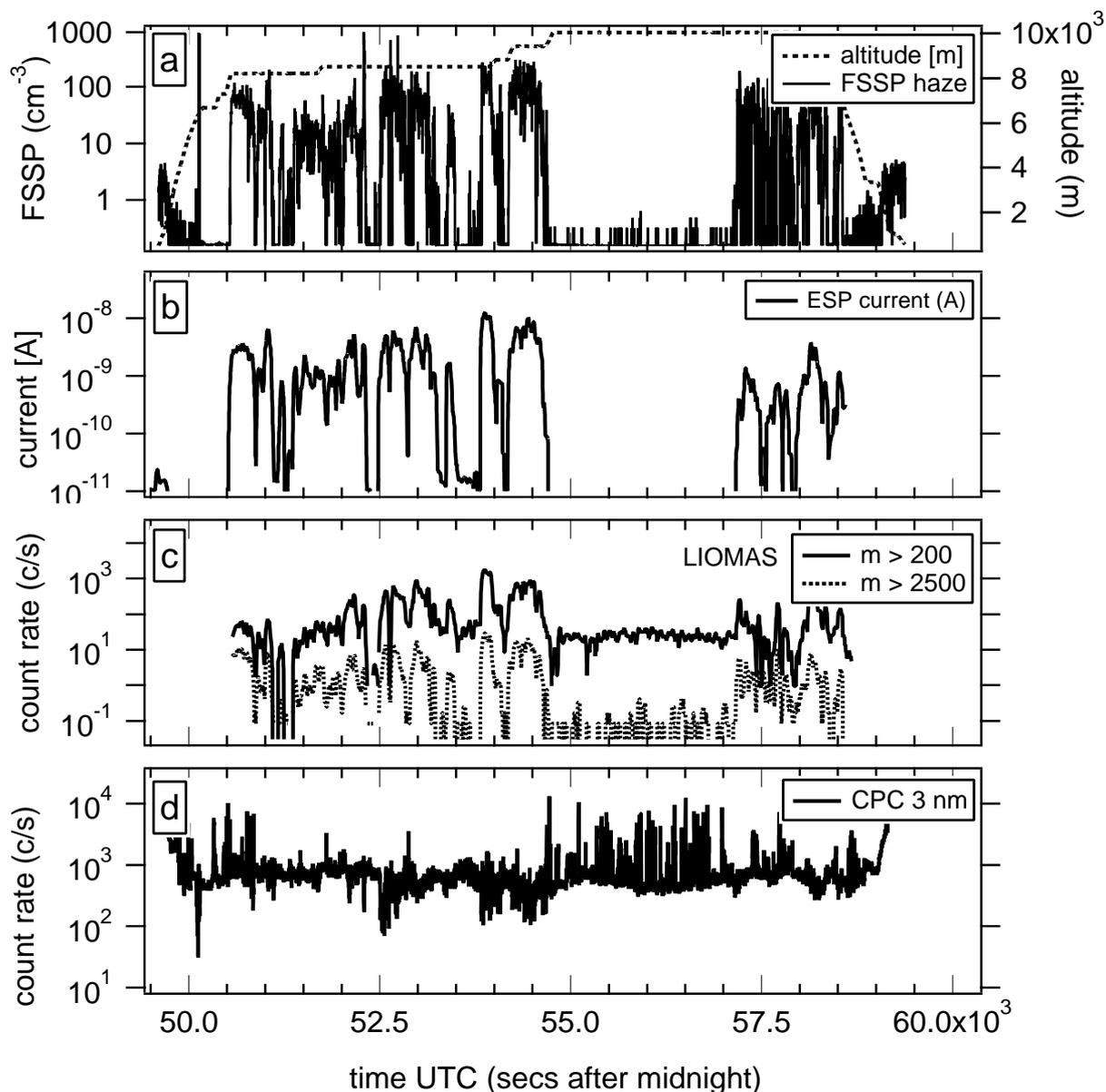


Abbildung 4.5: Meßdaten des Fluges UB3 am 27. Juli 2000. (a) Zeigt den Verlauf der Konzentration von Wolkenteilchen und das Flugprofil der Falcon. (b) Zeigt den von der Flugzeug ESP registrierten Ionenstrom positiver Ionen. (c) Zeigt die Zählrate des LIOMAS für kleine ( $m > 200$  amu) und große positive Ionen ( $m > 2500$  amu). (d) zeigt die Konzentration von Aerosol-Partikeln mit einem Durchmesser  $D \geq 3$  nm.

## UFA B

Während der Meßkampagne UFA B konnten erstmals das LIOMAS und die Flugzeug- ESP simultan eingesetzt werden. Die Version des LIOMAS, die hier eingesetzt wurde, hatte eine wesentlich höhere Empfindlichkeit als die während der Meßkampagne UFA A verwendete Version. Der Massenbereich wurde dafür auf  $m < 2500$  amu eingeschränkt.

Abbildung 4.5 zeigt den zeitlichen Verlauf von Daten, die während des Meßfluges UB3 am 27. Juli 2000 gewonnen wurden. Im Abschnitt (a) ist die Konzentration der Wolkenteilchen (gemessen mit Hilfe eines FSSP (Forward Scattering SPectrometer) des DLR) und das Flugprofil gezeigt. An den Daten ist zu erkennen, daß die Falcon im Laufe dieses Fluges häufig durch Wolken mit unterschiedlicher Wolkenteilchendichte geflogen ist. Die Konzentration der Wolkenteilchen erreicht bis zu  $\approx 1000 \text{ cm}^{-3}$ . Der in Abschnitt (b) gezeigte Ionenstrom positiver Ionen, der mit der Flugzeug ESP gemessen wurde, erreicht bei hohen Konzentrationen von Wolkenteilchen Werte, die gegenüber wolkenfreien Messungen bis zu 1000 mal größer sind. Dabei zeigt die Variation des Ionenstromes eine gute Korrelation mit der Konzentration der Wolkenteilchen. Abschnitt (c) zeigt Zählraten des LIOMAS für kleine ( $m > 200$  amu) und große ( $m > 2500$  amu) positive Ionen. Die Variation der Zählraten des LIOMAS zeigt für große und kleine Ionen ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit der Konzentration von Wolkenteilchen. Dabei steigen die Zählraten der kleinen Ionen bis auf das  $\approx 100$  fache, die der großen Ionen bis auf das  $\approx 150$  fache gegenüber wolkenfreien Situationen. Abschnitt (d) zeigt die Konzentration von ultrafeinen Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $D \geq 3$  nm (die Daten wurden mit Hilfe eines Kondensationskernzählers des DLR gewonnen). Hier ist kein Zusammenhang mit dem ESP- Strom und der Konzentration der Wolkenteilchen zu erkennen.

Das während des Projektes UFA gefundene Verhalten der Ionenkonzentration im Zusammenhang mit der Konzentration von Wolkenteilchen stimmt gut mit den Ergebnissen, die während des Projekts INCA gefunden wurden, überein. Darüber hinaus wurde ein verstärktes Wachstum der Ionen gefunden, welches die Erhöhung der Ionenkonzentration begleitet.

### 4.2.3 Messungen auf dem Puy de Dome

Um den Wolkenioneneffekt genauer zu untersuchen, wurde die Flugzeug- ESP bei Wolkenwindkanalmeßungen auf einer Meßstation eingesetzt. Ziel dieser Messungen war es, festzustellen, ob zwischen der Konzentration der Wolkenionen und der Strömungsgeschwindigkeit der Wolkenteilchen beim Auftreffen auf der Flugzeug- ESP ein Zusammenhang gefunden werden kann. Während der Flugzeug- Messungen war dies nicht möglich, da die Flugzeuggeschwindigkeit nicht beliebig variiert werden kann. Desweiteren sind die elektrischen Potential- Verhältnisse bei einer Bodenmessung im Gegensatz zum Flugzeug besser bekannt.

Eine gute Möglichkeit für solche Experimente bietet sich auf der von der Universität Blaise Pascal in Clermont Ferrand betriebenen Bergmessstation auf dem Puy de Dome (siehe Abbildung 4.6). Die Station zeichnet sich durch eine sehr exponierte Lage aus: von Westen kommend, ist der Puy de Dome mit 1465 m Höhe die erste gebirgsartige Schwelle für atlantische Luftmassen. Durch das Aufsteigen maritimer Luftmassen kommt es sehr häufig zu Wolkenbildung, wodurch die Meßstation zu ca. 50% des Jahres in Wolken liegt. Neben der kontinuierlichen Erfassung



Abbildung 4.6: Luftaufnahme des Puy de Dome im Französischen Zentralmassiv (links) und die von der Universität Blaise Pascal in Clermont Ferrand betriebene Bergmessstation (rechts). Im Hintergrund erkennt man die Antenne einer militärischen Sendestation.

meteorologischer Standarddaten, ist die Station mit einem Windkanal ausgestattet, um Wolkenteilchen verschiedenen Meßgeräten zuführen zu können.

Um den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Wolkenteilchen und der Geschwindigkeit der Wolkenteilchen beim Auftreffen auf die Oberfläche der Sonde untersuchen zu können, wurde die Flugzeug- ESP in den Windkanal integriert. Um zu verhindern, daß sich an der Oberfläche der Sonde Eis bildet, wurde diese mit einem Heizband ummantelt. Die Stirnflächen der Sonde konnten allerdings nicht ausreichend beheizt werden, und es kam je nach Witterungsbedingungen zu starker Eisbildung, die nur mechanisch entfernt werden konnte. Um zu verhindern, daß durch die Ausbildung eines Wasserfilms zwischen Außen- und Innenwand der Sonde das Meßergebnis durch Kriechströme wie im Flugzeug verfälscht wird, wurde der Zwischenraum kontinuierlich mit getrockneter Druckluft durchspült.

Während den Messungen am Puy de Dome wurden in Meßphasen ohne Wolken Ionenkonzentrationen gemessen, die weit über den erwarteten atmosphärischen Ionenkonzentrationen lagen. In Abbildung 4.6 ist zu erkennen, daß sich in unmittelbarer Nähe der Meßstation eine militärische Sendeanlage befindet. Möglicherweise spielen die Antennen bei der Erzeugung von Ionen eine Rolle. In Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse dargestellt.

## Resultate

Die meteorologische Situation im Zeitraum der Messungen erlaubte Messungen innerhalb von Wolken an mehreren Tagen. Allerdings waren die Wolkenereignisse häufig von Niederschlag in Form von Regen oder Schnee begleitet. Die Regentropfen bzw. Schneeflocken führten trotz der oben beschriebenen Druckluftspülung zur Ausbildung eines Wasserfilms im Zwischenraum der Sonde und dadurch zu hohen Kriechströmen. Daher konnte nur ein kleiner Teil der gewon-

nenen Daten verwendet werden. Insbesondere konnten die Daten nicht verwendet werden, bei denen die Windgeschwindigkeit variiert wurde.

Abbildung 4.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Größenverteilung (a und b) und Gesamt-Konzentration (d) von Wolkenteilchen am 23.01.2001. Desweiteren ist neben der Konzentration positiver Ionen (a und c) die Konzentration großer Wolkenteilchen mit  $D > 26 \mu\text{m}$  (c) gezeigt. Die Wolkenteilchen wurden, wie auch während der Flugzeugmessungen, mit Hilfe eines FSSP (betrieben vom LaMP (Laboratoire de Meteorologie physique) der Universität Clermont Ferrand), das ebenfalls in den Windkanal integriert ist, gemessen. Die gezeigten Daten wurden bei Strömungsgeschwindigkeiten im Windkanal von ca. 50 m/s gewonnen.

Die Ionenkonzentrationen zeigen von 0:45h bis ca. 1:45 h hohe Werte, die weitgehend konstant ca.  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  betragen. Die Gesamtkonzentration der Wolkenteilchen variiert zwischen  $\approx 50$  und  $\approx 100 \text{ cm}^{-3}$ . Die während der Flugzeugmessungen gefundenen Ionenkonzentrationen bei vergleichbaren Wolkenteilchen-Konzentrationen ( $\gtrsim 10 \text{ cm}^{-3}$ ) waren ca. 10 mal kleiner.

Nach ca. 1:45h steigen die Ionenkonzentrationen auf  $\approx 100$  fache Werte an. Die Konzentration der Wolkenteilchen zeigt in dieser Zeit keine deutliche Veränderung und variiert von  $\approx 150$  bis  $\approx 200 \text{ cm}^{-3}$ . Die Wolkenteilchen-Größenverteilung in Abbildung 4.7(a) zeigt in diesem Zeitraum eine Erhöhung der Konzentrationen von Wolkenteilchen mit  $D > 22 \mu\text{m}$ . Abbildung 4.7(c) zeigt eine deutliche Korrelation der Ionenkonzentration und der Konzentration großer Wolkenteilchen mit  $D > 26 \mu\text{m}$ . Der starke Anstieg der Ionenkonzentration nach 1:45 h hängt offenbar nicht mit der Gesamtzahl der Wolkenteilchen, sondern mit der Zunahme der großen Wolkenteilchen zusammen. Der Anteil der großen Wolkenteilchen mit  $D > 26 \mu\text{m}$  an der Gesamtkonzentration war kleiner als 0.04 %.

Ein solches Verhalten wurde bei Flugzeugmessungen nicht beobachtet. Zur Kontrolle der Messung wird die Stromaufnahme des Spannungsversorgungsnetzteils, das die Zugspannung  $U$  erzeugt, kontinuierlich aufgezeichnet. Wird die Isolierung der ESP-Elektroden durch Ausbildung eines Wasserfilms reduziert, erhöht sich die Stromaufnahme des Spannungsversorgungsnetzteils deutlich um die Zugspannung aufrecht erhalten zu können. Während der gezeigten Meßphase wurde ein solcher Anstieg der Stromaufnahme nicht registriert. Es kann daher weitgehend ausgeschlossen werden, daß diese Erhöhung der Ionenkonzentration nicht eine Folge von Kriechströmen in der ESP sind.

Ein Unterschied zwischen den Wolkenteilchen, die bei Flugzeugmessungen gefunden wurden, liegt unter Umständen darin, daß die Wolkenteilchen bei Flugzeugmessungen vorwiegend eisförmig sind, im Gegensatz zu vorwiegend flüssigen Wolkentröpfchen bei den Bodenmessungen. Eine detailliertere Analyse der während des Projekts INCA gefundenen Daten kann diesen Zusammenhang vielleicht besser erklären.

#### 4.2.4 Zusammenfassung der Wolkenionenmessungen

Da die Natur des Wolkenioneneffektes noch nicht verstanden ist, werden im folgenden die bisherigen Erkenntnisse kurz zusammengefasst:

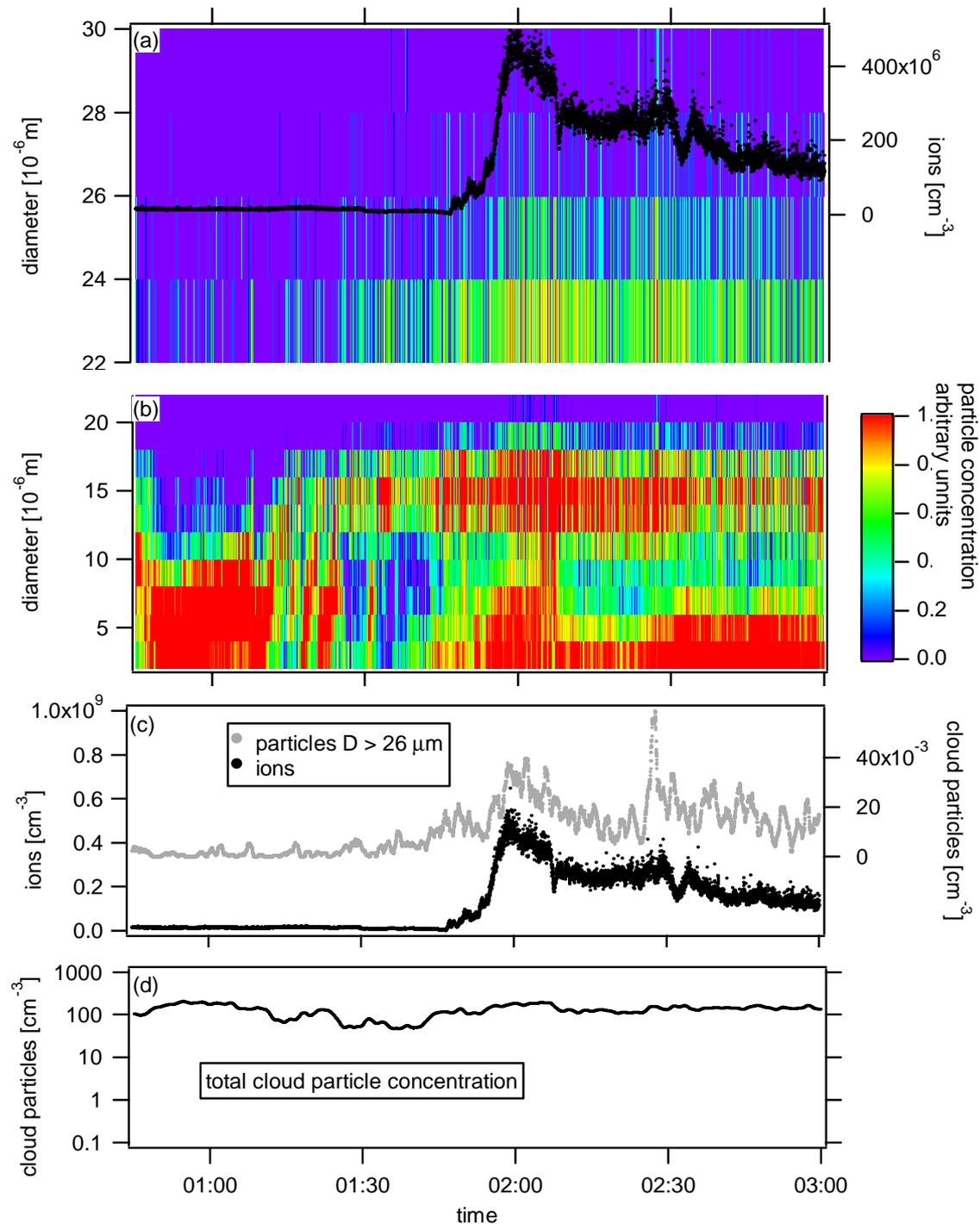


Abbildung 4.7: Zeitverlauf der Wolkenteilchen-Größenverteilung für 22 - 30  $\mu\text{m}$  (a) und 2 - 22  $\mu\text{m}$  (b) am 23.02.2001. Dabei ist zu beachten, daß in (a) und (b) unterschiedliche Farb-Skalen für die Wolkenteilchen-Konzentrationen gewählt wurden. Im Abschnitt (a) ist ausserdem die Ionenkonzentration gezeigt. Abschnitt (c) zeigt die Konzentration der Wolkenteilchen mit 26  $\mu\text{m}$ , die von dem FSSP gemessen wurden, zusammen mit der Ionenkonzentration. Abschnitt (d) zeigt die Konzentration aller Wolkenteilchen, die mit Hilfe des FSSP gemessen wurden.

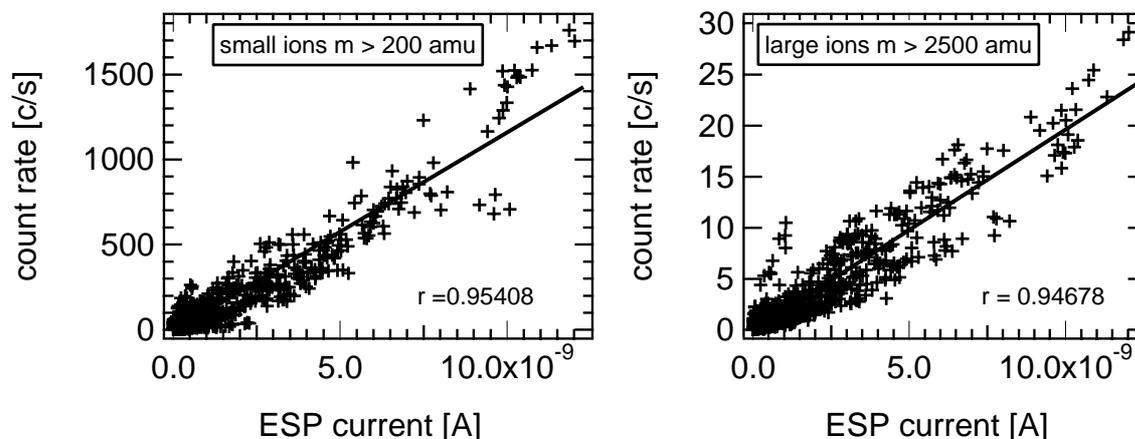


Abbildung 4.8: LIOMAS Zählrate kleiner (links) und großer (rechts) Ionen als Funktion des Ionenstromes, der mit der Flugzeug ESP gemessen wurde. Die Daten wurden während des Fluges UB3 am 27. Juli 2000 gewonnen.

- **Unabhängige Meßmethoden reproduzieren die Ergebnisse.** Abbildung 4.8 vergleicht die Meßsignale von LIOMAS und ESP, die bei Wolkendurchflügen gewonnen wurden. Sowohl für kleine ( $m > 200$  amu), als auch für große ( $m > 2500$  amu) Ionen zeigt sich eine gute Korrelation der Messungen von LIOMAS und ESP (Die linearen Korrelationskoeffizienten betragen  $r = 0.95408$  (kleine Ionen) und  $r = 0.94678$  (große Ionen)). Die erstaunlich gute Übereinstimmung der Wolkenionen-Daten, die mit den sehr unterschiedlichen Meßinstrumenten LIOMAS und ESP gewonnen wurden, zeigt, daß die Wolkenionen nicht ein Effekt der Meßgeräte selbst sind, sondern unabhängig von der Meßmethode entstehen. Beide Meßgeräte verwenden zwar unterschiedliche Probennahmesysteme, aber beide Geräte gewinnen ihre Probenluft nach dem gleichen Prinzip und haben in Flugrichtung offene Lufteinlaß-Öffnungen.
- **Zusammenhang mit der Konzentration der Wolkenteilchen.** Unterschiedliche Methoden, die zur Bestimmung der Wolkenteilchen-Konzentrationen bei den Flugzeug-Meßkampagnen INCA und UFA eingesetzt wurden, zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Wolkenionen- und Wolkenteilchen-Konzentration. Dabei sind die Konzentrationen der Wolkenionen bis zu 2000 mal größer als typische atmosphärische Ionenkonzentrationen (ca.  $5000 \text{ cm}^{-3}$  in der Tropopause-region).
- **Massenverteilung von Wolkenionen.** Die Ergebnisse während der Meßkampagne UFA haben gezeigt, daß Wolkenionen eine sehr breite Massenverteilung besitzen. Dabei haben ungefähr die Hälfte aller Ionen Massen bis zu  $\approx 200$  amu. Darüber hinaus sind im gesamten Massenbereich des LIOMAS Ionen vorhanden; die Abnahme der Häufigkeit mit der Masse ist relativ klein. Während der Meßkampagne UFA A betrug der Anteil von Ionen mit  $m \geq 8000$  amu ca. 20 %.

- **Wolkenionen entstehen bei unterschiedlichen Potentialverhältnissen.** Es ist bekannt, daß sich Flugzeuge in Wolken elektrostatisch aufladen [Jones, 1990]. Die Messungen auf dem Puy de Dome haben gezeigt, daß Wolkenionen auch entstehen, wenn solche Ladungseffekte weitgehend ausgeschlossen werden können. Der Einfluss von Ladungseffekten auf mögliche Wolkenionen- Bildungsmechanismen kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.
- **Abhängigkeit des Wolkenioneneffektes von der Geschwindigkeit der Wolkenteilchen.** Die Geschwindigkeit der Falcon beträgt typischerweise ca. 200 m/s. Wolkenionen wurden auch am Boden bei kleineren Geschwindigkeiten  $v \approx 50$  m/s gefunden. Da die Bedingungen im Flugzeug und am Boden sehr unterschiedlich sind, konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Wolkenteilchen und der Bildung von Wolkenionen gefunden werden.
- **Abhängigkeit von der Größe der Wolkenteilchen.** Während der Flugzeugmess- Kampagnen konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Wolkenteilchen und der Bildung von Wolkenionen gefunden werden. Während der Messungen am Puy de Dome konnte ein derartiger Zusammenhang gefunden werden. Wenn die Größe der Wolkenteilchen  $\gtrsim 22 \mu\text{m}$  übersteigt, steigt die Konzentration der Wolkenionen stark an.

### Erklärungsversuche des Wolkenioneneffektes

Mögliche Wolkenionen- Bildungsmechanismen sind:

- **Wolkenteilchen- Einschläge auf der Flugzeugoberfläche oder der Oberfläche des Probennahmesystems.**

Wolkenteilchen, die in das Probennahmesystem der ESP oder LIOMAS gelangen, treffen mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Oberfläche des Strömungsrohres bzw. des Kondensators. Das Einlasssystem des LIOMAS ist nach ca. 20 cm um  $90^\circ$  gekrümmt. Dort werden schwere Wolkenteilchen, die nicht den Stromlinien folgen, auf die Oberfläche des Strömungsrohres treffen. Bei der ESP treffen alle Wolkenteilchen, die zu schwer sind, um den Stromlinien zu folgen, auf die Außenelektrode, sofern ihre Flugrichtung um mehr als  $1.2^\circ$  von der Längsachse des Zylinders abweicht.

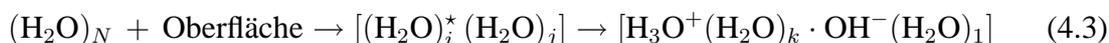
Geht man davon aus, daß 10% der Wolkenteilchen auf der Oberfläche der ESP auftreffen, dann ist bei einer Konzentration von Wolkenteilchen von  $n_{cp} = 100 \text{ cm}^{-3}$  die Rate der auftreffenden Wolkenteilchen

$$J_{hit} = \pi r_a v_{luft} n_{cp} \approx 6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}. \quad (4.1)$$

Die ESP hat in solchen Luftmassen  $I_{ion} \approx 1 \cdot 10^{-8}$  A gemessen. Das entspricht für einfach geladene Ionen einem Ionenfluss  $F_{ion} = 1.05 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Daraus ergibt sich die Produktionsrate

$$P = \frac{F_+}{J_{hit}} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ Ionen/Wolkenteilcheneinschlag}. \quad (4.2)$$

Für flüssige Wolkenteilchen könnte die Dissoziation vibrationsangeregter Wassermoleküle eine mögliche Quelle von Wolkenionen sein.



Beim Auftreffen der Wassertropfen auf der Oberfläche können  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle vibrationsangeregt werden [Svanberg et al., 1995]. In flüssigem Wasser ist durch die Hydratisierung der  $\text{H}^+$  und der  $\text{OH}^-$  Ionen die Ionisierungsenergie  $E_A = 0,58$  eV viel kleiner als in der Gasphase  $\approx 17$  eV. Dadurch kann die Energie der vibrationsangeregten  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle ausreichen, um zu ionisieren [Vostrikov and Dubov, 1991]. Die Ladungstrennung kann dabei auf zwei Wegen stattfinden: 1. Assymetrische Neutralisation der Ionen während des Kontaktes mit der Oberfläche. 2. Zerschlagen in Clusterfragmente, die eine unterschiedliche Anzahl von Ionen enthalten [Vostrikov and Dubov, 1991]. Ein Wolkenteilchen mit einem typischen Durchmesser von  $10 \mu\text{m}$  und einer Dichte  $\rho = 1\text{g/cm}^3$  hat mit  $v_{\text{Luft}} = 200$  m/s eine kinetische Energie von  $E_{KW} = \approx 1 \cdot 10^{11}$  eV. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  des Wassers beträgt  $E_A = 0,58$  eV, damit ist  $\frac{E_{KW}}{E_A} \approx 1,7 \cdot 10^{11}$ . Es steht also ausreichend Energie zur Verfügung, allerdings wird die kinetische Energie nicht vollständig in Aktivierungsenergie umgewandelt. Auch wenn der Wolkenteilchen-Durchmesser mit der dritten Potenz in die kinetische Energie eingeht, kann das am Puy de Dome gefundene Schwellenverhalten für das Ansteigen der Wolkenionen-Konzentration bei Anwesenheit großer Wolkenteilchen ( $\gtrsim 26 \mu\text{m}$ ) nicht erklärt werden.

Das elektrische Feld innerhalb der ESP beeinflusst möglicherweise die Ionenproduktion beim Auftreffen von Wolkenteilchen. Das LIOMAS, dessen Einlaßsystem frei von elektrischen Feldern ist, hat ebenfalls den Wolkenioneneffekt gemessen. Findet die Ionenerzeugung in Wolken beim Auftreffen der Wolkenteilchen auf den Oberflächen des Flugzeugs oder der Meßinstrumente statt, kann dieser Prozess mit und ohne das Vorhandensein äußerer elektrischer Felder stattfinden.

Beim Auftreffen großer Eiskristalle auf verschiedene Oberflächen wurde in Laborexperimenten Ladungstrennung beobachtet. So erzeugt beispielsweise ein Eiskristall mit einem Durchmesser von  $125 \mu\text{m}$  bei einer Temperatur von  $-6^\circ\text{C}$  und einer Einschlaggeschwindigkeit von  $6 \text{ m/s} \approx 6 \cdot 10^4$  Elementarladungen [Keith and Saunders, 1989].

- **Elektrische Entladung zwischen Flugzeug und Wolken.**

In der Literatur finden sich viele Beschreibungen elektrischer Phänomene nicht nur in Gewitterwolken. In Nimbostratus-Wolken wurden beispielsweise vertikale Feldstärken bis zu  $E_z = 12$  kV/m gefunden [Rust and Trapp, 2002]. Dadurch kann es zwischen der geladenen Oberfläche des Flugzeugs [Jones, 1990] und der Wolke zu Entladungen kommen, bei denen möglicherweise Ionen produziert werden. Hinweise auf einen solchen Effekt findet man zum Beispiel bei [Suhre et al., 1997]. Dort wird von stark erhöhten Ozon-Konzentrationen in der Troposphäre berichtet, die jeweils im Zusammenhang mit relativer Feuchte  $> 100\%$  aufgetreten sind. Im Zusammenhang mit stark erhöhter relativer Feuchte wurden auch Wolkenionen gefunden. Die hohen Werte relativer Feuchte können damit erklärt werden, daß Wolkenteilchen, die im Probennahmesystem verdampfen als Wasserdampf

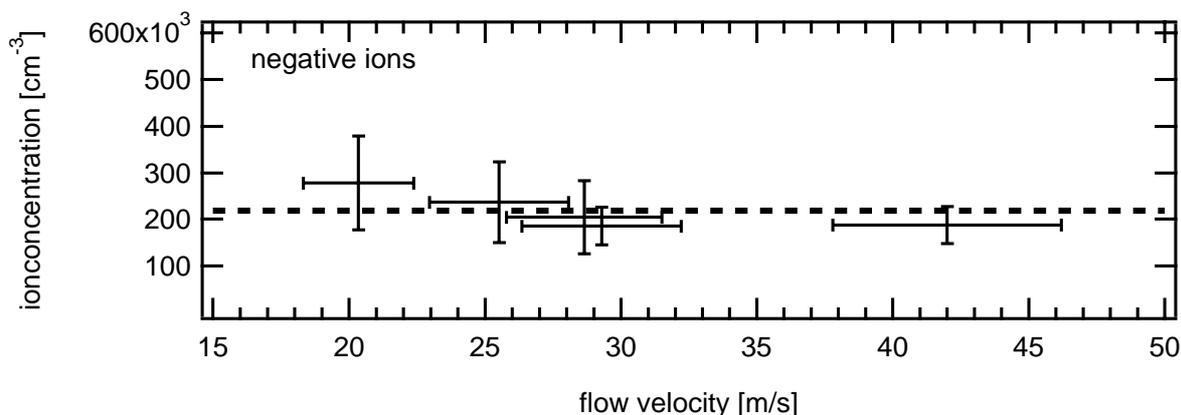


Abbildung 4.9: Ionenkonzentration, gemessen am Puy de Dome (wolkenfreien Bedingungen) als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit des Windkanals.

gemessen werden. Signale relativer Feuchte  $> 100\%$  können also als Indikatoren für Wolken verstanden werden. In solchen Situationen könnte das Ozon, wie auch die Wolkenionen bei Punkt-Entladungen zwischen Flugzeug und geladenen Wolkenteilchen entstanden sein.

- Natürliche Wolkenprozesse** Die Prozesse, die den elektrischen Eigenschaften von Wolken und Wolkenteilchen zugrunde liegen, sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Viele Untersuchungen dazu wurden im Zusammenhang mit Gewitterwolken durchgeführt [Reiter, 1992; Reynolds et al., 1957]. Auch in Nicht-Gewitterwolken wird eine Vielzahl elektrischer Phänomene beobachtet, diese sind allerdings noch nicht vollständig verstanden (siehe [MacGorman and Rust, 1998]). So können Wolkenteilchen bis zu 50 Elementarladungen tragen [Sachida and Harrison, 2002]. Solche Wolkenteilchen spielen bei der Bildung von Wolkenionen unter Umständen eine wesentliche Rolle.

Möglicherweise führen auch andere Prozesse zu den gemessenen Wolkenionen-Signalen. Da die Ursache für den Wolkenioneneffekt noch nicht geklärt ist, wurden bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen atmosphärischer Ionen nur Daten verwendet, die ausserhalb von Wolken gemessen wurden. Mit den hier gezeigten Ergebnissen konnten Ausschlusskriterien bestimmt werden, um zu gewährleisten, daß die verwendeten Daten nicht durch den Wolkenioneneffekt beeinflusst sind. Dies ist besonders wichtig, da nicht bei allen Meßflügen Daten der FSSP zur Verfügung stehen.

### 4.3 Ionenproduktion in der Umgebung von Sendeantennen

Abbildung 4.9 zeigt die Konzentration negativer Ionen, gemessen von der ESP während wolkenfreien Bedingungen bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Windkanals. Innerhalb der Fehlergrenzen war die Konzentration bei allen Strömungsgeschwindigkeiten konstant

$2.2 \pm 0.4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Typische Werte für Ionenkonzentrationen auf Bergmeßstationen liegen bei etwa  $500 \text{ cm}^{-3}$  [Harrison and Aplin, 2001; Ermakov et al., 1997] und sind damit ca. 400 mal kleiner. Da eine Fehlfunktion der ESP nach Überprüfung aller Meßparameter weitgehend ausgeschlossen werden kann, muß eine zusätzliche Ionenquelle vorhanden gewesen sein.

Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, befindet sich die Meßstation in unmittelbarer Nähe einer militärischen Sendestation. Möglicherweise wurden Ionen durch die elektrischen Felder der Antennen erzeugt. [Pfeilsticker and Arnold, 1987, 1989] haben bei massenspektrometrischen Messungen während Raketen- Experimenten gefunden, daß die Ionenmessungen durch die Telemetrie- Funkanlage gestört werden können, und die Zählraten auf bis zu 100 fache Werte ansteigen, wenn die Funkanlage in Betrieb<sup>3</sup> ist.

Ein Ion kann durch Stoß ein anderes Gasmolekül ionisieren, wenn es auf seiner freien Weglänge  $\bar{l}$  mindestens dessen Ionisierungsenergie  $W_i$  aufnimmt. Es muss also

$$eE\bar{l} \geq W_i \quad (4.4)$$

sein. Die Ionisierungsenergie von Stickstoff ist  $W_i(N_2) = 15.01 \text{ eV}$ , die von Sauerstoff  $W_i(O_2) = 14.01 \text{ eV}$ . Die mittlere freie Weglänge eines Ions in Luft ist

$$\bar{l}_{ion} = \frac{1}{n \cdot \pi} \cdot \frac{1}{(r_{gas} + r_{ion})^2}. \quad (4.5)$$

Dabei ist  $n$  die Teilchendichte. Für ein  $O^+$ -Ion ( $r_{ion} = 0.022 \text{ nm}$  [Stöcker, 1993]) in Stickstoff ( $r_{gas} = 0.32 \text{ nm}$  [Wutz et al., 1986]) ergibt sich bei Normaldruck  $\bar{l} \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ . Damit folgt aus Gleichung 4.4 und  $W_i \approx 15 \text{ eV}$  die Ionisierungsfeldstärke

$$E_{ionize} \gtrsim 1.5 \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}} \quad (4.6)$$

Im Nahbereich ist das E- Feld einer Dipolantenne

$$E(r) = \sqrt{\frac{3}{64 \cdot \pi} \cdot \frac{P \cdot c}{\mu_0 \varepsilon_0^2} \frac{1}{\omega^2} \cdot \frac{1}{r^3}}. \quad (4.7)$$

Hier ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\mu_0$  die magnetische und  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante.  $P$  ist die Sendeleistung der Antenne und  $\omega$  die Sendefrequenz. Genaue Daten über die Frequenzen und die Leistungsabgabe der Antennen konnten nicht in Erfahrung gebracht werden. Zu Kommunikationszwecken wird beim Militär beispielsweise das 100 m Band verwendet. Das entspricht einer Frequenz von 3 MHz. Solche Anlagen haben typischerweise eine Sendeleistung von einigen 10 kW. Um in einem ausreichend großen Volumen mit beispielsweise  $r \leq 0.3 \text{ m}$  ionisieren zu können, folgt aus Gleichung 4.6 und 4.7

$$P \geq 2.9 \cdot 10^4 \text{ W}. \quad (4.8)$$

<sup>3</sup>Dieser Effekt wurde bei der Verwendung von Linear- Antennen beobachtet und konnte durch die Verwendung von Belt- Antennen vermieden werden

Im Bereich  $r < 0.3$  m um eine Dipolantenne, die mit einer Leistung von  $\approx 30$  kW bei 3 MHz sendet, werden atmosphärische Ionen also ausreichend beschleunigt, um Luftmoleküle durch Stossionisation zu ionisieren. Auf dem Weg  $\Delta l = \bar{c} \cdot \Delta t$  trifft ein Ion mit der Geschwindigkeit  $\bar{c}$  die im Volumen enthaltenen  $\Delta N = n \cdot \sigma \cdot \Delta l$  Teilchen. Mit  $\bar{l} = \frac{\Delta l}{\Delta N}$  ergibt sich damit die Stoßrate

$$= \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{n\sigma\Delta l\bar{c}}{\Delta l} = \frac{\bar{c}}{\bar{l}}. \quad (4.9)$$

Für  $\bar{c} = 446$  m/s (für Luft bei 0°C) ist  $= 4.46 \cdot 10^9$  s<sup>-1</sup>. Bei einer typischen Ionenkonzentration von 500 cm<sup>-3</sup> werden damit ca.  $2 \cdot 10^{12}$  Ionen/cm<sup>3</sup> durch Stoßionisation erzeugt.

Die Entfernung der Station zu den Antennen beträgt ca. 50 m. Während der Messung betrug die durchschnittliche Windgeschwindigkeit ca. 10 m/s, der Wind kam meist aus 230° N, damit betrug die Transportzeit ca. 5 s.

Durch Ionen-Ionen- Rekombination geht ein großer Teil der Ionen während der Transportzeit verloren. Der Verlust der Ionen einer Polarität ist proportional zur Konzentration positiver ( $n_+$ ) und negativer ( $n_-$ ) Ionen:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \cdot n_+ \cdot n_-. \quad (4.10)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Ionen- Rekombinationskoeffizient. Mit der Ladungserhaltung  $n_+ = n_- = n$  kann das geschrieben werden als

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2. \quad (4.11)$$

Nach Separation der Variablen und Integration folgt daraus:

$$n(t) = \frac{1}{\alpha \cdot t + \frac{1}{n_0}}. \quad (4.12)$$

Dabei ist  $n_0$  die Ionenkonzentration bei  $t = 0$ . Daraus ergibt sich für  $n_0 \approx 2 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-3</sup>  $n(t = 5 \text{ s}) \approx 2 \cdot 10^5$  cm<sup>-3</sup>. Das stimmt mit der gemessenen Ionenkonzentration  $2.2 \pm 0.4 \cdot 10^5$  cm<sup>-3</sup> überein. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß die gemessenen Ionen durch die Antenne erzeugt wurden. Hier wurden zwar Verdünnungsprozesse vernachlässigt, allerdings sind die genauen Daten der Sendeanlage ohnehin nicht bekannt, und die Rechnung dient nur als grobe Abschätzung. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse macht die Erklärung allerdings plausibel.

Möglicherweise werden durch die Antennen auch die Bestimmungen der Ionenkonzentration während der Messungen in Wolken beeinflusst. So könnten die insgesamt auch im Vergleich zu Flugzeugmessungen sehr hohen Ionenkonzentrationen durch die elektrischen Felder der militärischen Antennen erzeugt werden. Die Rekombinations- Lebensdauer der Ionen könnte durch Anlagerung an Wolkenteilchen sogar erhöht werden. Zusätzlich wäre es möglich, daß die Wolkenteilchen vielfach geladen sind. Nach [Sachida and Harrison, 2002] können Wolkenteilchen bis zu 50 Elementarladungen tragen. Da bei der Berechnung der Ionenkonzentrationen davon ausgegangen wird, daß die Ionen einfach ionisiert sind, würde bei einer Wolkenteilchen- Konzentration von 100 cm<sup>-3</sup> durch diese Ladung die Ionenkonzentration um 5000 cm<sup>-3</sup> überschätzt. Bei den in Wolken gemessenen Ionenkonzentrationen  $\approx 1 \cdot 10^7 - 1.5 \cdot 10^8$  cm<sup>-3</sup> kann das allerdings vernachlässigt werden.

# Kapitel 5

## Ioneninduzierte Nukleation im Labor

Zum Verständnis der ioneninduzierten Nukleation von gasförmiger Schwefelsäure und Wasserdampf wurden in unserer Arbeitsgruppe systematische Untersuchungen im Labor durchgeführt. Dazu wurde in einem Strömungsreaktor eine Atmosphäre hergestellt, die sowohl gasförmige Schwefelsäure als auch Wasserdampf enthielt. In diese Atmosphäre wurde unter kontrollierten Bedingungen negative und positive Clusterionen injiziert, und deren Massenverteilungen unter Variation der im Puffergas enthaltenen Gase analysiert. Ergebnisse dieser Meßreihen, wurden zu einem großen Teil schon in den Arbeiten von Wiedner [2000] und Eichkorn [2001] beschrieben. In Zusammenarbeit mit der Universität Helsinki wurden die Daten im Rahmen dieser Arbeit weiter ausgewertet und mit Modellrechnungen weitergehend interpretiert.

### 5.1 Laboraufbau

Abbildung 5.1 zeigt ein vereinfachtes Schema der Laborapparatur zur Untersuchung der ioneninduzierten Nukleation von gasförmiger Schwefelsäure und Wasserdampf. Im wesentlichen besteht der Aufbau, ähnlich wie der in Kapitel 3.2.1 beschriebene, aus einem Strömungsreaktor und einem Massenspektrometer. In den Strömungsreaktor können mit Hilfe einer Strömungsrohr-Ionenquelle (siehe Kapitel 3.2.1) Ionen eingebracht werden. Bei dem Massenspektrometer handelt es sich um eine Version des LIOMAS, die mit einem 8 mm Stabsystem ausgestattet ist und mit einem 1.4 Mhz oder 0.5 Mhz Hochfrequenz Oszillator betrieben werden kann. Das LIOMAS kann sowohl in Linienmoden, als auch in Hochpass- Mode betrieben werden. Da zum einen bei den Labormessungen eine große Ionendichte produziert wird, und zum anderen keine hohe Zeitaufösung erforderlich ist, ist diese Version des LIOMAS nicht auf eine große Empfindlichkeit optimiert. Der Massenbereich ist in Hochpassmode  $0 < m < 8000$  amu, in Linienmode  $0 < m < 600$  amu. Der Strömungsreaktor besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm. Die Strömung in dem Strömungsreaktor wird durch synthetische Luft als Puffergas und eine Strömungsrohrpumpe erzeugt. Bei den hier gezeigten Experimenten betrug der Druck im Strömungsreaktor 80 hPa, die Temperatur war 295 K. Der Volumenfluß der synthetischen Luft kann mit Massenflußreglern MFC (Mass Flow Controller) eingestellt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug bei den hier gezeigten Experimenten 1.6 m/s. Um unterschiedliche Was-

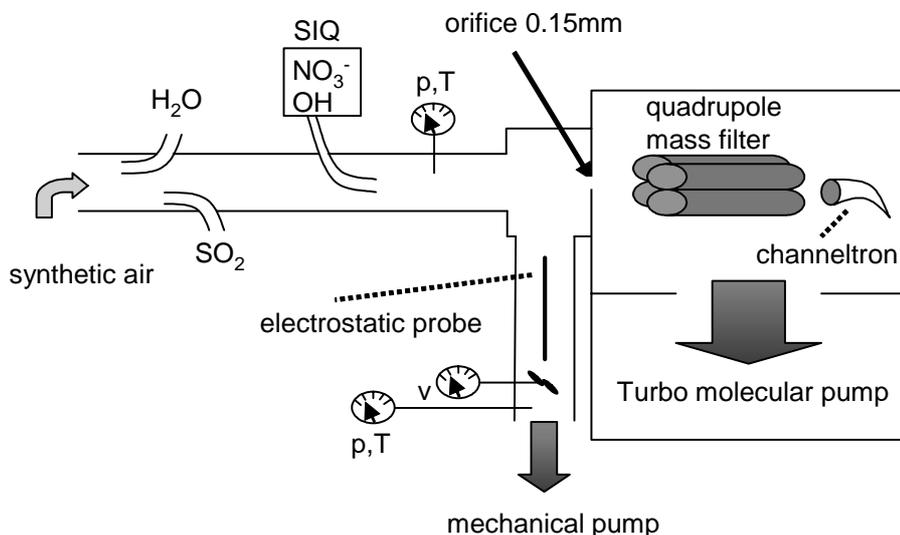


Abbildung 5.1: Aufbau zur Untersuchung der Ionen-induzierten Nukleation von gasförmiger Schwefelsäure und Wasserdampf (aus [Wilhelm et al., 2003a]).

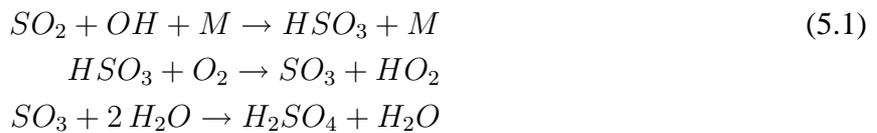
serdampfkonzentrationen im Puffergas herzustellen, wird über einen weiteren MFC synthetische Luft kontrolliert durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Die Wasserdampfkonzentration wird mit einem kapazitiven Luftfeuchtigkeitssensor (Vaisala) bestimmt. Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden ein Wasserdampfmischungsverhältnis von ca. 14500 pmol/mol (entsprechend  $(\text{H}_2\text{O}) = 2.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bzw. einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $\text{RH} = 5\%$ ). Desweiteren wurden Experimente bei Wasserdampfmischungsverhältnissen von 19135 pmol/mol und 13429 pmol/mol durchgeführt.

Ein Gasgemisch aus synthetischer Luft und darin enthaltenem  $\text{SO}_2$  wird durch einen weiteren MFC in den Strömungsreaktor geleitet, bei den hier gezeigten Experimenten wurden so  $\text{SO}_2$  Mischungsverhältnisse von 1043 pmol/mol (entsprechend einer Konzentration  $(\text{SO}_2) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) oder 0 (keine Zugabe von  $\text{SO}_2$ ) pmol/mol eingestellt.

Zur Bestimmung der Ionenkonzentration ist eine elektrostatische Sonde stromabwärts nach der Einlassöffnung des Massenspektrometers in das Strömungsrohr integriert. Durch Variation des Abstandes zwischen der SIQ und der Einlassöffnung am Massenspektrometer kann die Ionenverweilzeit eingestellt werden. Bei den hier gezeigten Experimenten betrug der Abstand 129 cm bzw. 38 cm, damit betragen die Ionenverweilzeiten  $\approx 0.8 \text{ s}$  bzw.  $\approx 0.23 \text{ s}$ .

## 5.2 Prozesse im Strömungsreaktor

Mit Hilfe einer Strömungsrohr- Ionenquelle (SIQ) werden negative und positive Ionen in einer Hochfrequenz- Koronaentladung erzeugt. Ebenfalls werden in der SIQ das Radikal OH gebildet. Durch eine Kapillare werden die Ionen und Radikale in den Strömungsreaktor geleitet. Untersuchungen hierzu wurden bei früheren Experimenten unserer Arbeitsgruppe im Labor durchgeführt [Reiner and Arnold, 1993; Reiner, 1994; Reiner and Arnold, 1994]. Im dem Strömungsreaktor wird aus dem zugeleiteten  $SO_2$  und dem aus der SIQ stammenden OH gasförmige Schwefelsäure durch den Stockwell-Calvert Mechanismus [Stockwell and Calvert, 1983] gebildet.



Ein weiteres Produkt der Ionenquelle ist NO. Dadurch wird das in Reaktion 5.1 gebildete  $HO_2$  in der Reaktion:



in OH umgewandelt. OH wird bei diesem Prozess also nicht abgebaut, sondern spielt bei der Bildung gasförmiger Schwefelsäure eher die Rolle eines Katalysators. Allerdings kann OH durch Reaktion mit NO bzw.  $NO_2$  zu HONO bzw.  $HNO_3$  reagieren. Damit geht es für die Bildung der Schwefelsäure verloren. Wie oft ein OH Radikal zur Bildung von Schwefelsäure zur Verfügung steht, hängt also von der Konzentration und den jeweiligen Ratenkoeffizienten ab. Für die hier gezeigten Experimente kann 5.1 ca. 10 mal durchlaufen werden, bevor das OH Radikal für die Bildung von Schwefelsäure verloren geht (siehe [Hanke, 1999]).

In der SIQ werden negative Ionen der Form  $NO_3^-(HNO_3)_l(H_2O)_w$  und positive Ionen der Form  $H^+B_b(H_2O)_w$  gebildet (B sind hier organische Substanzen, wie beispielsweise Azeton, solche Verbindungen sind im Strömungsreaktor als Verunreinigungen vorhanden). Durch Ionen- Molekülreaktionen mit  $H_2SO_4$  können daraus im Strömungsreaktor negative Clusterionen der Form  $HSO_4^-(H_2SO_4)_a(H_2O)_w$  bzw. positive Clusterionen der Form  $H^+(H_2SO_4)_a(H_2O)_w$  gebildet werden (im folgenden werden diese Clusterionen als  $HSO_4^-A_aW_w$  bzw.  $H^+A_aW_w$  bezeichnet). Die Konzentration negativer bzw. positiver Ionen betrug während der hier gezeigten Messungen typischerweise  $\approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ .

In dem Strömungsreaktor können auch neutrale Cluster der Form  $(H_2SO_4)_a(H_2O)_w$  (im folgenden  $A_aW_w$ ) gebildet werden. Sowohl die geladenen  $HSO_4^-A_aW_w$  bzw.  $H^+A_aW_w$  Cluster als auch die neutralen  $A_aW_w$  Cluster sind mögliche Vorläufer von stabilen Aerosolpartikeln  $A_{ac}W_w$ . Hier ist  $ac$  die Anzahl der  $H_2SO_4$  Moleküle, ab der ein Cluster bei gegebener Schwefelsäurekonzentration und Temperatur thermodynamisch stabil ist. Ein Cluster kann durch Nettoaufnahme von  $H_2SO_4$  Molekülen, die durch Aufnahme von  $H_2O$  Molekülen begleitet wird, anwachsen. Hat ein Cluster also  $a \geq ac$  erreicht, ist die Aufnahme von  $H_2SO_4$  Molekülen größer als der Verlust durch Abdampfen von  $H_2SO_4$  Molekülen.

Da in den hier gezeigten Untersuchungen das Wachstumsverhalten von geladenen und nicht das

von neutralen Clustern untersucht werden sollte, wurden die Bedingungen im Strömungsreaktor so gewählt, daß  $a \geq ac$  nur von geladenen Clustern erreicht werden konnte.

## 5.2.1 Theoretische Betrachtungen

Zur Untersuchung der neutralen Cluster wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Helsinki Modellrechnungen durchgeführt. Ziel der Modellrechnungen war es, die Bedingungen zu bestimmen, bei denen neutrale Cluster die Bedingung  $a \geq ac$  erfüllen. Dies war notwendig, da in den Experimenten die ioneninduzierte Nukleation untersucht werden sollte. Durch die Kenntnis von  $ac_{neutral}$  konnte ausgeschlossen werden, daß die gemessenen Cluster durch Anlagerung von Ionen an neutrale Cluster entstanden sind. Desweiteren wird erwartet, daß mit zunehmender Größe der Cluster, also zunehmendem  $a$ , sich die Eigenschaften der negativen bzw. positiven Cluster denen der neutralen Cluster annähern. Durch die Modellrechnungen ist es möglich, die Eigenschaften der negativen bzw. positiven und die der neutralen Cluster zu vergleichen. Die Modellrechnungen werden in Wilhelm et al. [2003a] näher beschrieben.

Die Modellrechnungen ergeben für die Bedingungen im Strömungsreaktor ( $T = 295 \text{ K}$ ,  $(\text{H}_2\text{O}) = 2.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ )  $ac \geq 103$  und eine Rate homogener Nukleation  $I \leq 0.3 \cdot 10^{-54} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Daher findet im Strömungsreaktor nach den Modellrechnungen keine homogene Nukleation statt.

## 5.3 Resultate

### 5.3.1 Chemische Eigenschaften

#### Negative Ionen

Abbildung 5.2 zeigt ein Linienmodenspektrum negativer Ionen, mit  $(\text{H}_2\text{O}) = 2.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und ohne Zugabe von  $\text{SO}_2$ . Die häufigsten Ionen sind  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$  mit  $n = 1$ . Abbildung 5.3 zeigt Linienmodenspektren negativer Ionen mit  $(\text{SO}_2) = 2.9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (1043 pmol/mol),  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  und  $(\text{H}_2\text{O}) = 2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (Abbildung 5.3 oben) bzw.  $(\text{H}_2\text{O}) = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (Abbildung 5.3 unten). Das Spektrum in Abbildung 5.3 oben wurde bei einer Reaktionszeit  $t_r = 0.8 \text{ s}$  und das Spektrum in Abbildung 5.3 unten bei  $t_r = 0.23 \text{ s}$  gemessen. Für  $t_r = 0.23 \text{ s}$  sind die häufigsten Ionen von der Form  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  mit  $a \leq 5$  und  $w \leq 7$ . Für  $t_r = 0.8 \text{ s}$  sieht das Spektrum im Bereich  $a \leq 3$  dem Spektrum mit  $t_r = 0.23 \text{ s}$  sehr ähnlich. Im Bereich  $a \geq 3$  sind die Spektren sehr unterschiedlich. Interessanterweise sind im Spektrum mit  $t_r = 0.8 \text{ s}$  keine Ionen mit  $a = 4$  vorhanden. Offensichtlich erlaubte die längere Reaktionszeit  $t_r = 0.8 \text{ s}$  den Ionen mit  $a = 4$  durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen weiter anzuwachsen. Dadurch erscheinen diese Ionen nicht mehr in den Linienmodenspektren, deren Massenbereich auf  $0 < m < 600 \text{ amu}$  beschränkt ist. Das Wachstum der Ionen mit  $a \leq 3$  ist offenbar nicht effizient. Im folgenden wird zunächst auf das Wachstum der Clusterionen durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen eingegangen:

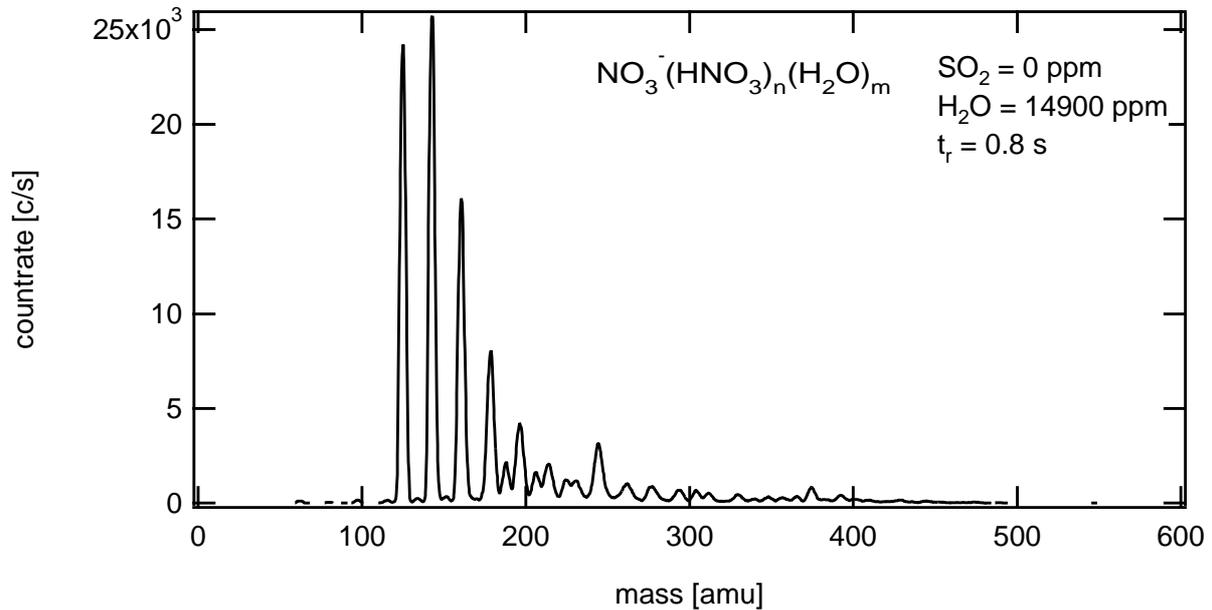


Abbildung 5.2: Spektrum negativer Clusterionen ohne Zugabe von  $\text{SO}_2$ .

Die mittlere Lebensdauer eines Ions bis zum Stoß mit einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekül ist:

$$t_a = \frac{1}{k_A \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)} \approx 0.05\text{s}. \quad (5.3)$$

Hier ist  $k_A \approx 4 \cdot 10^{-9}$  der Ratenkoeffizient für das Zusammenstoßen eines Ions mit einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekül [Yu and Turco, 2001]. Nimmt man an, daß die Wahrscheinlichkeit für Anhaften eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküls beim Zusammenstoß mit einem Ion  $\gamma = 1$  ist, dann ist die Lebensdauer eines Ions gegenüber Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküls gleich  $t_A$ . Für  $t_A = 0.05$  s und  $t_r = 0.23$  s wird ein aus der SIQ stammendes Nitration  $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_n$  im Mittel mit nur ungefähr 4 - 5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen zusammenstoßen. Dieses bildet dann ein  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  Ion mit  $a = 3 - 4$ . Nimmt man an, daß die Schwefelsäuremolfraktion  $\text{MOFA} = 0.6$  (siehe Abschnitt 5.3.3), dann beträgt die Masse eines solchen Ions  $m \approx 430 - 540$  amu. Für  $t_A = 0.05$  s und  $t_r = 0.8$  s stößt ein Ion durchschnittlich mit 16  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen zusammen. Daraus wird ein  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  Ion mit  $a = 15$  und einer Masse  $m = 1981$  amu gebildet, wenn man annimmt, daß  $\text{MOFA} = 0.4$ . Solche Ionen sind viel größer als die gemessenen in Abbildung 5.3 oben. Die  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  Ionen sind scheinbar nicht über  $a \geq 3$  hinaus gewachsen. Das Spektrum in Abbildung 5.3 unten mit  $t_r = 0.23$  s - hier ist  $a \leq 3$  - stimmt viel besser mit der erwarteten Verteilung ( $a = 3 - 4$ ) überein. Beim Vergleich beider Spektren scheint es so, als würden für die längere Reaktionszeit  $t_r = 0.8$  s die Ionen kein weiteres Wachstum durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen erfahren. Das bedeutet, daß offenbar Rückreaktionen eine Rolle spielen. Mögliche Rückreaktionen sind:

- **Abdampfen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen**



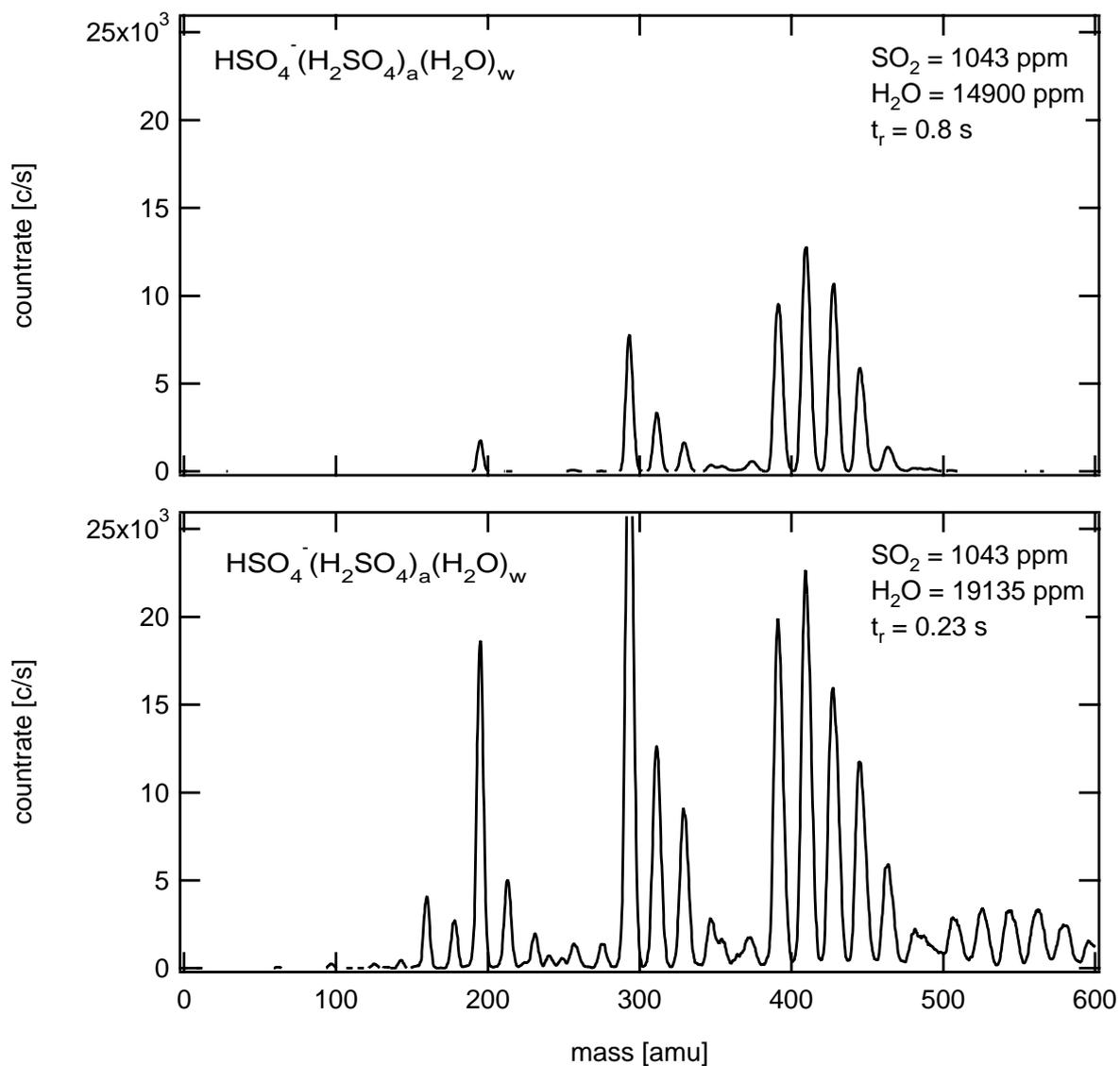
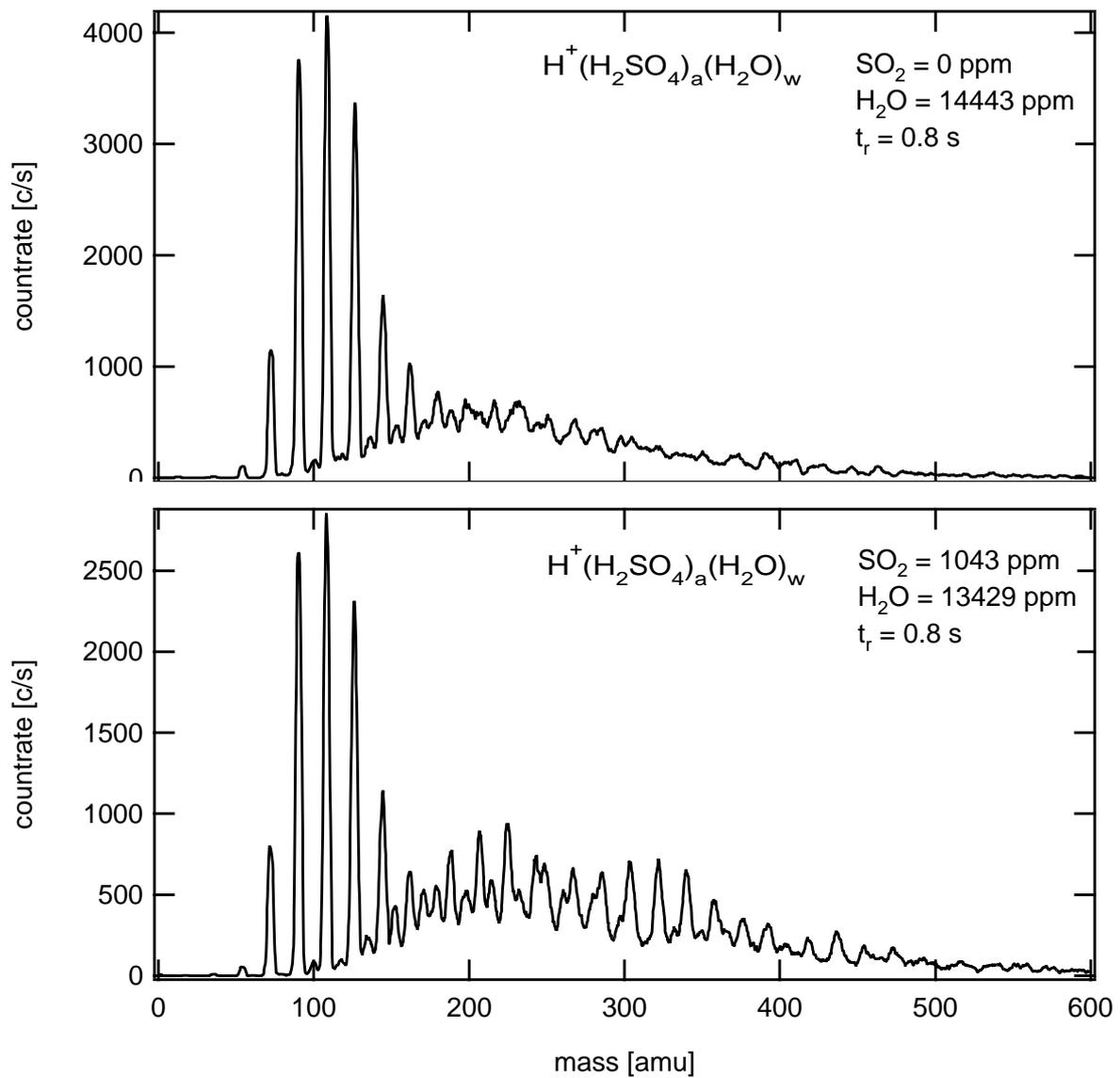
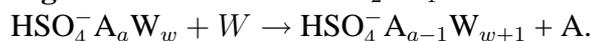


Abbildung 5.3: Spektren negativer Clusterionen mit Zugabe von  $\text{SO}_2$  für 2 unterschiedliche Ionenverweilzeiten  $t_r = 0.8$  s (oben) und  $t_r = 0.23$  s (unten).

Abbildung 5.4: Spektren positiver Clusterionen mit (unten) und ohne (oben) Zugabe von  $SO_2$

- **Ligandenaustausch** von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen durch  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle



Wie man in Abbildung 5.3 unten erkennt, werden einige Clusterionen der Form  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  mit  $a > 3$  gebildet. Für die längere Reaktionszeit  $t_r = 0.8$  s scheinen diese weiter anzuwachsen, dadurch erreichen sie Massen, die außerhalb des Meßbereichs des in Linienmode betriebenen LIOMAS liegen.

### Positive Ionen

Abbildung 5.4 zeigt Spektren positiver Ionen, die bei den gleichen Bedingungen im Strömungsrohr wie die in Abbildung 5.2 und 5.3 gezeigten Spektren negativer Ionen gemessen wurden. Beide Spektren positiver Ionen wurden bei einer Reaktionszeit  $t_r = 0.8$  s gemessen. Abbildung 5.4 oben zeigt ein Spektrum positiver Ionen, daß ohne Zugabe von  $\text{SO}_2$ , also ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle im Strömungsreaktor aufgenommen wurde. Die häufigsten Ionen haben die Form  $\text{H}^+ \text{W}_w$  mit  $w \leq 9$ . Neben diesen Ionen erkennt man eine breite Verteilung kleinerer Massenpeaks mit einem Maximum bei  $m \approx 220$  amu. Diese Clusterionen sind wahrscheinlich von der Form  $\text{H}^+ \text{B}_l \text{W}_w$ . B sind hier organische Moleküle mit großer Protonenaffinität, beispielsweise Azeton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Solche Moleküle sind im Strömungsreaktor als Verunreinigungen vorhanden. Das Spektrum in Abbildung 5.4 unten, das mit Schwefelsäure im Strömungsreaktor gemessen wurde, enthält hauptsächlich Ionen der Form  $\text{H}^+ \text{A}_a \text{W}_w$  mit  $a \leq 3$ . Die häufigsten Ionen sind dabei, wie auch in Abbildung 5.4 oben, der Cluster mit  $a = 0$ . Offenbar wächst nur ein kleiner Teil der positiven  $\text{H}^+ \text{W}_w$  Ionen durch Anlagerung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen. Möglicherweise spielen dabei Rückreaktionen eine große Rolle. Wie auch bei den negativen Ionen sind das zum einen **Abdampfen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen** und zum anderen **Ligandenaustausch** von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen durch  $\text{H}_2\text{O}$  Moleküle.

### 5.3.2 Wachstum durch Anlagerung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ Molekülen

#### Negative Ionen

Abbildung 5.5 zeigt Massenverteilungen negativer Ionen, die durch Differentiation aus Hochpassmodenspektren gewonnen wurden. Die Spektren wurden wie die in Abbildung 5.2 und 5.3 oben gezeigten Spektren bei einer Reaktionszeit von  $t_r = 0.8$  s und ähnlichen Wasserdampfkonzentrationen gemessen. Das Spektrum das mit  $(\text{SO}_2) = 0 \text{ cm}^{-3}$  gemessen wurde, zeigt eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei  $m \approx 180$  amu. Diese Verteilung stimmt gut mit dem in Abbildung 5.2 gezeigten Linienmodenspektrum überein, daß ebenfalls ohne Zugabe von  $\text{SO}_2$  gemessen wurde. Bei Zugabe von  $(\text{SO}_2) = 1043 \text{ pmol/mol}$  zeigt das Spektrum eine bimodale Verteilung mit Maxima bei  $m \approx 400$  amu ("leichte Ionen") und  $m \approx 3000$  amu ("schwere Ionen"). Das erste Maximum bei  $m \approx 400$  amu stimmt gut mit dem Linienmodenspektrum in Abbildung 5.3 oben überein.

Abbildung 5.5 zeigt zusätzlich ein Modellspektrum, daß unter der Annahme, daß  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  Ionen durch Anlagerung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen wachsen. Das Modell berechnet in

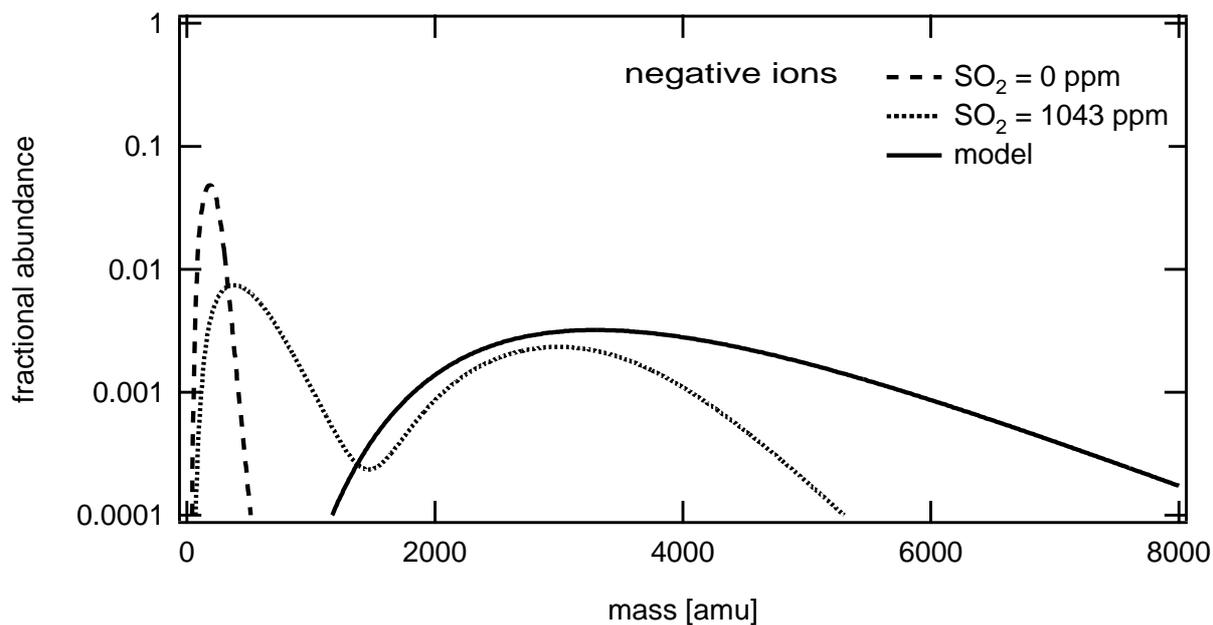


Abbildung 5.5: Differenzierte Hochpassmodenspektren negativer Ionen mit und ohne Anwesenheit von Schwefelsäure im Strömungsreaktor. Zusätzlich ist ein Modellspektrum gezeigt.

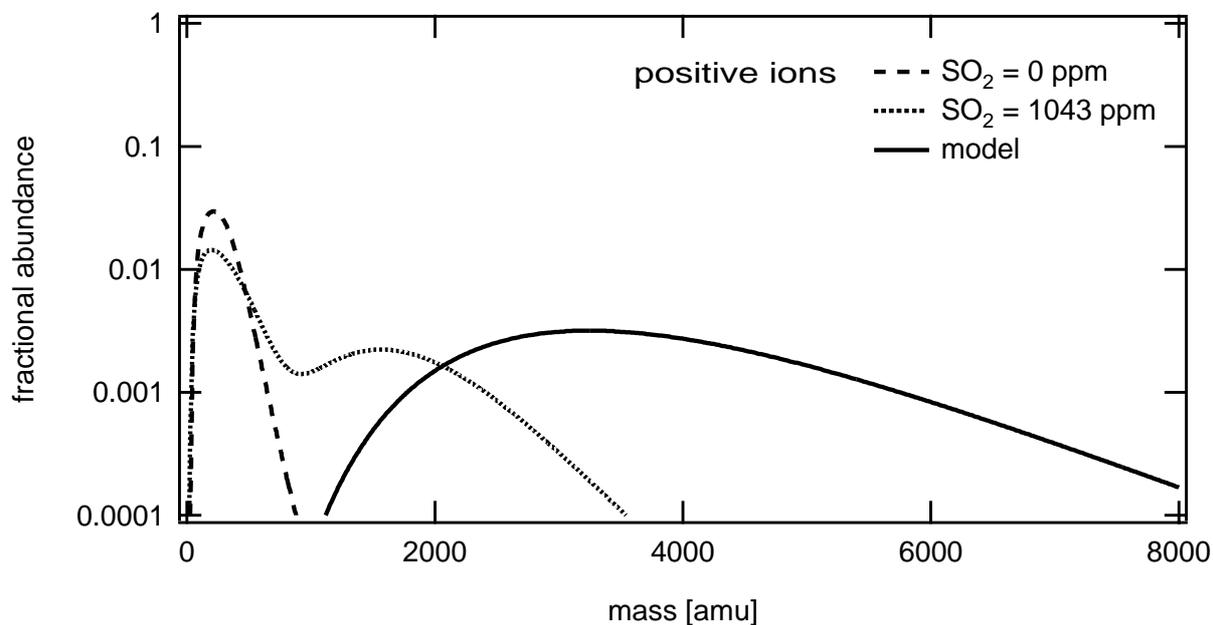


Abbildung 5.6: Differenzierte Hochpassmodenspektren positiver Ionen mit und ohne Anwesenheit von Schwefelsäure im Strömungsreaktor. Zusätzlich ist ein Modellspektrum gezeigt.

Zeitschritten die Wahrscheinlichkeit für das Anlagern von  $H_2SO_4$  und  $H_2O$  Molekülen an ein Clusterion. So wird für jeden Zeitschritt im Modell eine Ionenmassenverteilung berechnet, die im nächsten Zeitschritt weiterwachsen kann. Die größenabhängigen Ratenkoeffizienten für das Anlagern von  $H_2SO_4$  Molekülen wurden aus Yu and Turco [2001] übernommen. Das Modell berücksichtigt, daß im Strömungsreaktor durch Kondensationsverluste an der inneren Strömungsröhrrand  $H_2SO_4$  verloren geht. Die Abnahme der Schwefelsäurekonzentration wird näherungsweise durch eine Exponentialfunktion

$$(H_2SO_4)(t) = (H_2SO_4)_{(t=0)} e^{-2.878231 \cdot t} \quad (5.4)$$

beschrieben. Die mittlere Schwefelsäurekonzentration betrug  $(H_2SO_4) = 3.9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Detailliertere Untersuchungen zu solchen Verlustprozessen wurden in unserer Arbeitsgruppe von Uecker [2002] durchgeführt. In dem Modell wird ein konstanter Wert der Schwefelsäuremolefraktion MOFA von 0.4 angenommen. In dem Modell werden keine Rückreaktionen berücksichtigt. Die vom Modell berechnete Kurve ist dem Teil der gemessenen Ionenverteilung, die rechts des Minimums bei  $m \approx 1470 \text{ amu}$  liegt ("schwere Ionen") sehr ähnlich. Da in dem Modell keine Rückreaktionen berücksichtigt werden, werden die "schweren Ionen" von dem Modell etwas überschätzt. Aus dem gleichen Grund werden von dem Modell keine "leichten Ionen" vorhergesagt. Die Mode der "leichten Ionen" zeigt, daß Rückreaktionen stattfinden und daß sie eine wichtige Rolle spielen. Die relative Häufigkeit der "schweren Ionen" beträgt nur ungefähr 0.3. Also wachsen nur  $\approx 30 \%$  der "leichten Ionen" zur Mode der "schweren Ionen" an.

### Positive Ionen

Abbildung 5.6 zeigt Massenverteilungen positiver Ionen, die durch Differentiation aus Hochpassmodenspektren berechnet wurden. Die Spektren wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 5.4 gemessen. Das Spektrum, das ohne Zugabe von  $SO_2$  gewonnen wurde, zeigt eine monomodale Massenverteilung mit einem Maximum bei  $m \approx 200 \text{ amu}$ . Die Massenverteilung stimmt gut mit dem Linienmodenspektrum in Abbildung 5.4 oben überein. Bei Zugaben von  $(SO_2) = 1043 \text{ pmol/mol}$  ( $(H_2SO_4) = 3.9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) entsteht eine bimodale Massenverteilung mit einem ersten Maximum bei  $m \approx 200$  ("leichte Ionen") amu, einem relativ flachen Minimum bei  $m \approx 900 \text{ amu}$  und einem zweiten Maximum bei  $m \approx 1550 \text{ amu}$  ("schwere Ionen"). Die relative Häufigkeit schwerer Ionen beträgt hier  $\approx 0.1$ . Abbildung 5.6 zeigt ebenfalls eine Modell Kurve, die berechnet wurde, unter der Annahme, daß  $H^+A_aW_w$  Ionen durch Aufnahme von  $H_2SO_4$  und  $H_2O$  Molekülen wachsen. Bei den positiven Ionen werden die "schweren Ionen" vom Modell noch stärker überschätzt als bei den negativen Ionen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß bei positiven Ionen die Rückreaktionen effektiver ablaufen, als bei negativen Ionen. Diese Vermutung wird auch durch die Tatsache unterstützt, daß die relative Häufigkeit "schwerer Ionen" bei den positiven Ionen kleiner ist, als bei den negativen Ionen. Ein weiterer Hinweis auf effektivere Rückreaktionen bei den positiven Ionen ist die Beobachtung, daß sich die häufigsten positiven Ionen  $H^+W_w$  kaum verändern, wenn Schwefelsäure anwesend ist. Im Strömungsreaktor scheinen nur positive Ionen mit einer großen Anzahl  $w$  von  $H_2O$  Molekülen durch das Anlagern von  $H_2SO_4$  Molekülen zu wachsen.

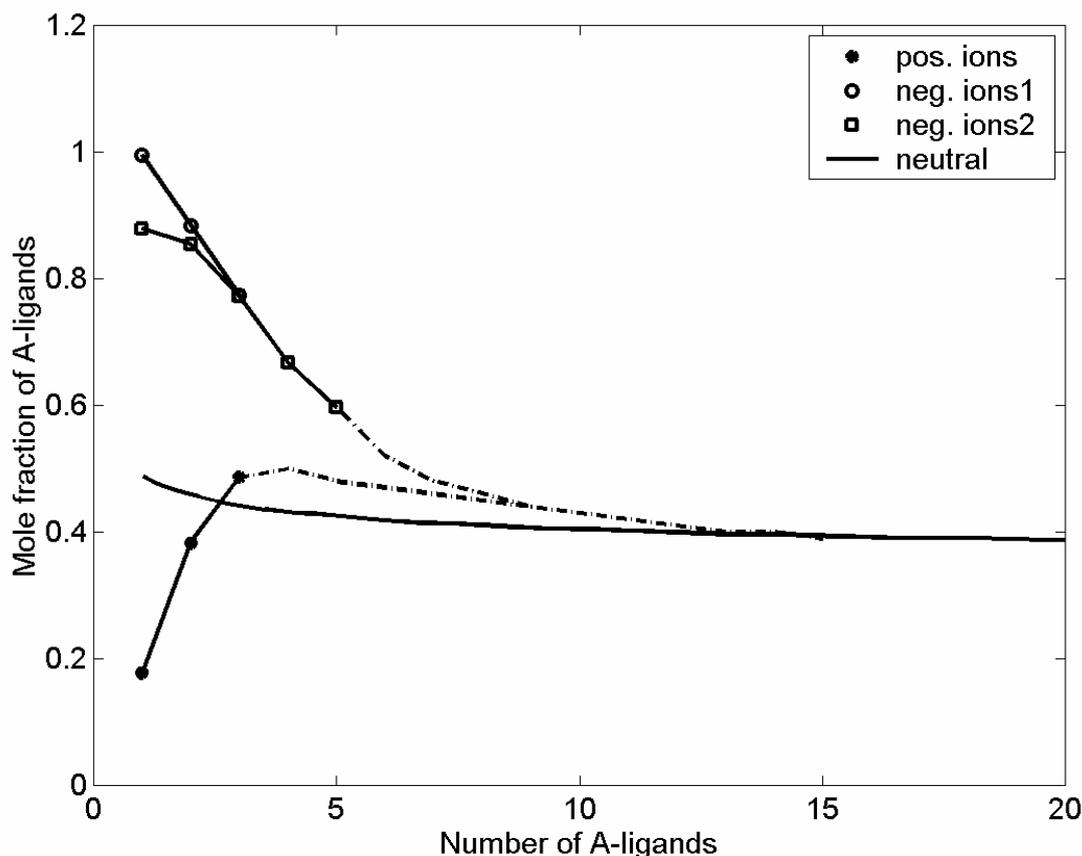


Abbildung 5.7: Schwefelsäure - Wasser Molfraktion negativ bzw. positiv geladener und neutraler Cluster in Abhängigkeit der Anzahl von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen.

### 5.3.3 Liganden Molfraktionen

Aus den gezeigten Daten wurden die Schwefelsäuremolfraktionen negativer und positiver  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_a(\text{H}_2\text{O})_w$  Clusterionen berechnet. Abbildung 5.7 zeigt die Schwefelsäuremolfraktionen in Abhängigkeit der Anzahl  $a$  der in den Clustern enthaltenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle. Die Schwefelsäuremolfraktionen negativer Ionen wurden aus den beiden in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren berechnet. Die Werte beider Kurven stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Schwefelsäuremolfraktionen positiver Ionen wurde aus dem Spektrum in Abbildung 5.4 unten berechnet. Die Schwefelsäuremolfraktionen  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  Cluster ist anfänglich groß und sinkt mit steigendem  $a$ . Die Schwefelsäuremolfraktionen  $\text{H}^+ \text{A}_a \text{W}_w$  Cluster ist anfänglich klein und steigt mit zunehmendem  $a$ . Abbildung 5.7 zeigt zusätzlich die Schwefelsäuremolfraktionen neutraler Cluster, die mit Hilfe von Modellrechnungen der Universität Helsinki bestimmt wurde (aus [Wilhelm et al., 2003a]). Die Schwefelsäuremolfraktion neutraler Cluster liegt in der Größenordnung von 0.4 und steigt leicht mit abnehmendem  $a$ . Die Schwefelsäuremolfraktion variiert stark mit der relativen Feuchte. In Abbildung 5.7 erkennt man, daß sich die Schwefelsäuremolfraktion der ge-

ladenen Cluster mit zunehmendem  $a$  der Schwefelsäuremolfraction neutraler Cluster annähert (die gestrichelten Kurven sind extrapoliert).

Abbildung 5.7 legt nahe, daß  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle als Liganden von  $\text{HSO}_4^- \text{A}_a \text{W}_w$  Ionen mit kleinem  $a$  bevorzugt werden. Dies liegt an der im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  großen Gasphasensäurestärke der Schwefelsäure. Dadurch werden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle stark an das  $\text{HSO}_4^-$  Kernion mit Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Unsere Messungen zeigen, daß durch die viel größere Gasphasensäurestärke von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die im Vergleich zur Schwefelsäurekonzentration viel größere Wasserdampfkonzentration bei Anlagerung von Liganden überkompensiert wird.

Unsere Messungen zeigen auch, daß  $\text{H}^+ \text{A}_a \text{W}_w$  Ionen mit  $a < 3$   $\text{H}_2\text{O}$  Liganden stark bevorzugen. Die  $\text{H}^+ \text{A}_a \text{W}_w$  Ionen bevorzugen Liganden mit großer Protonenaffinität. Die Protonenaffinitäten von Schwefelsäure und Wasser sind ungefähr gleich groß (169 kcal/mol für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 166.5 kcal/mol für  $\text{H}_2\text{O}$  [Lias et al., 1984]). Daher werden  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül Liganden bevorzugt, da diese  $\sim 10^7$  mal häufiger sind als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle. Die Ungenauigkeit der vom Modell berechneten Werte für die neutralen Cluster nimmt zwar mit abnehmender Ligandenzahl stark zu, allerdings stützen die Messungen auch die berechneten Schwefelsäuremolfraction neutraler Cluster.

# Kapitel 6

## Ionenmessungen in der oberen Troposphäre

### 6.1 Die Kampagne CONTRACE

Im Rahmen des Projektes CONTRACE (Convective Transport of Trace Gases into the Upper Troposphere over Europe: Budget and Impact on Chemistry) wurden die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Messungen atmosphärischer Ionen durchgeführt. Im folgenden wird das Projekt CONTRACE kurz vorgestellt.

Konvektive Prozesse wie:

- Einzelne konvektive Wolken,
- meso-skalige Luftmassen-Hebungen vor Kaltfronten
- und Luftmassen-Hebungen durch groß-skalige Zirkulation

sind effektive Mechanismen, um Spurengase aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre zu transportieren. In der oberen Troposphäre haben Spurengase, die in der planetaren Grenzschicht erzeugt oder ausgestoßen werden, einerseits längere Lebensdauern und können andererseits schnell über weite Strecken transportiert werden. Dadurch kann die chemische Zusammensetzung und damit Oxidationskapazität und der Strahlungshaushalt der oberen Troposphäre in überregionalem Massstab beeinflusst werden. Der Einfluß solcher Prozesse auf die Verteilung und das Budget von Spurengasen über Europa ist bisher kaum verstanden. Aus diesem Grund beschäftigt sich das Projekt CONTRACE mit dem Einfluß konvektiver Prozesse auf das Spurengas-Budget der mittleren und oberen Troposphäre über Europa. Dabei stehen folgende Fragen im Vordergrund:

- Untersuchung der relativen Beiträge konvektiver Wolken, Fronten-Systeme und großskaliger Hebungsprozesse beim Transport von Stickoxiden und anderer chemischer Spezies in die obere und mittlere Troposphäre über Europa. Systematische Untersuchungen dieser Prozesse während unterschiedlichen Jahreszeiten.

- Quantifizierung des gesamten konvektiven Transports von  $\text{NO}_x$  und anderen Ozon- Vorläufersubstanzen über Europa.
- Vergleich der Beiträge von konvektiven Prozessen, Blitzen und Luftfahrt-Emissionen zum Spurengas-Budget der oberen Troposphäre.
- Analyse von Störungen in der oberen Troposphäre durch gealterte Luftverschmutzungen aus konvektiven Prozessen oder durch Frontensysteme angehobene Luftmassen über Europa.
- Untersuchung des Einflusses von Spurengasen auf die Photochemie in konvektiv gehobenen Luftmassen.

Das Wachstumsverhalten atmosphärischer Ionen wird besonders durch das Vorhandensein kondensierbarer Gase bestimmt. Daher können aus der Untersuchung des Ionenwachstums Rückschlüsse auf die Konzentrationen photochemisch gebildeter kondensierbarer Gase und ihrer Vorläufersubstanzen gezogen werden. Desweiteren bietet die Untersuchung des Ionenwachstums die Möglichkeit, das Potential einer Luftmasse zur Aerosolpartikel- Neubildung zu analysieren.

Zur Untersuchung dieser Fragen werden im Projekt CONTRACE in Situ Messungen in unterschiedlichen Jahreszeiten mit sehr umfassenden Analysen der Meteorologie, Satellitendaten und chemischen Transportmodellen kombiniert. Unter Koordination des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) arbeiten zu diesem Zweck TUM (Technische Universität München), IFU (Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch Partenkirchen) MPI-C (Max Planck Institut für Chemie) die Universität Köln und unsere Arbeitsgruppe des MPI-K zusammen. Die in Situ Messungen werden im Rahmen von zwei Feldmeßkampagnen an Bord des Forschungsflugzeugs Falcon durchgeführt. Dabei werden schon zur Flugplanung zahlreiche Trajektorien-Rechnungen und Satellitenbilder herangezogen, um möglichst gezielt in Luftmassen zu fliegen, die in unterschiedlichen Regionen unterschiedliche Schadstoff-Belastung erfahren haben. Insbesondere wird schon in den Vorhersage-Modellen CO als passiver Tracer für Oberflächen-Emissionen herangezogen, um kontinental (europäische) und interkontinental (nordamerikanische) transportierte Luftmassen voneinander unterscheiden zu können.

## 6.2 Instrumentierung

Im folgenden werden kurz die während CONTRACE verwendeten Meßmethoden erläutert. Das Forschungsflugzeug "Falcon" (Kennung: D-CMET) ist eine vom DLR modifizierte Mystere Falcon vom Typ 20 E5. Der zweistrahlige Jet hat eine maximale Reichweite von  $\approx 3700$  km und kann eine maximale Flughöhe von 12800 m erreichen. Die Fluggeschwindigkeit beträgt in ca. 8000 - 12000 m Höhe 180 - 220 m/s. Das Flugzeug ist mit einer Vielzahl von Lufteinlaßsystemen ausgestattet. Von der Arbeitsgruppe Sensor Technik des DLR werden neben meteorologischen Daten wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Windgeschwindigkeit und Luftdruck auch Flugdaten, Geschwindigkeit, Flughöhe und Position gemessen und zur Verfügung gestellt.

MeßGröße	Instrument	Institut
Ionenmassenverteilung $0 < m < 1000$ amu und Häufigkeit von Ionen $m > 1000$ amu	LIOMAS	MPI-K
Ionenkonzentration	Strömungsrohr-ESP	MPI-K
Ionenkonzentration und Wolkeneffekt	Außenlast-ESP	MPI-K
SO <sub>2</sub> , Azeton und Azetonitril	AAMAS	MPI-K
CO	UV Absorption	DLR-IPA
CO <sub>2</sub>	IR-Absorption	DLR-IPA
NO	Chemilumineszenz Detektor	DLR-IPA
NO <sub>y</sub>	Goldkonverter + Chemilumineszenz Detektor	DLR-IPA
O <sub>3</sub>	UV-Absorption	DLR-IPA
NO <sub>2</sub> Photolyserate J(NO <sub>2</sub> )	Aktinische Flussmessung	DLR-IPA
H <sub>2</sub> O	Taupunkthygrometer	DLR-IPA + DLR-FB
Formaldehyd	Hantzsch Fluorimeter	IFU
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		IFU
Kohlenwasserstoffe	Gaschromatische Probenanalyse von Kanisterproben	IFU
Wolkenteilchen-Konzentration und Oberfläche	FSSP (Forward Scattering Spectrometer)	IFU
meteorologische Daten geographische Position		DLR-FB

Tabelle 6.1: Instrumentierung der Falcon, zur Bestimmung während der ersten CONTRACE Feldmeßkampagne im November 2001.

Während der ersten Feldmeßkampagne im November 2001 wurden vom Institut für Physik der Atmosphäre des DLR Konzentrationen von Stickoxiden, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und die Photolyse Rate J(NO<sub>2</sub>) gemessen. Beschreibungen dieser Instrumente finden sich bei [Gerbig et al., 1996, 1999; Huntrieser et al., 1998; Schlager et al., 1997; Schulte et al., 1997; Ziereis et al., 1999]. Die Bestimmung der Wasserdampfkonzentration wird standardmäßig von der Arbeitsgruppe Sensortechnik des DLR durchgeführt. Da besonders in der oberen Troposphäre die Wasserdampfkonzentrationen sehr gering sind, wurde zusätzlich ein Taupunkthygrometer des IPA des DLR eingesetzt [Busen and Buck, 1995]. Das IFU führte On-Line-Messungen der Konzentrationen von Peroxyradikalen, Formaldehyd und Wolkenteilchen durch, außerdem wurden während der Flüge mehrere Luftproben zur Bestimmung von Kohlenwasserstoff-Konzentrationen entnommen. Das Trajektorien-Modell FLEXTRA, das Partikel-Dispersion-Modell FLEXPART und ein chemisches Box-Modell werden von TUM eingesetzt (Beschreibungen der Modelle finden sich bei [Stohl et al., 1995, 1998, 2002]).

Von unserer Arbeitsgruppe wurden mit Hilfe der Ionen- Molekül- Reaktions- Massenspektrometrie die Spurengaskonzentrationen von  $\text{SO}_2$ , Azeton und Azetonitril bestimmt. Dazu wurde eine in unserer Arbeitsgruppe entwickelte CIMS-AAMAS- Sonde (Chemical Ionization Mass Spectrometer - Automatic Aircraft borne mass Spectrometer) verwendet. Das verwendete Massenspektrometer ist, wie das LIOMAS, ein kryogen bepumptes, lineares Quadrupol- Massenspektrometer, das allerdings in Linienmode betrieben wird. Eduktionen bekannter chemischer Natur werden in einer Hochfrequenzentladung erzeugt. Diese reagieren dann in einem Reaktionsreaktor mit neutralen Molekülen zu Produktionen. Mit dem Massenspektrometer werden die Häufigkeitsverhältnisse der Edukt- und Produktionen gemessen. Bei bekannter Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich damit die Konzentration der neutralen Gasmoleküle berechnen. Diese Methode wurde zur Bestimmung atmosphärischer Spurengaskonzentrationen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre bei Flugzeuggetragenen Messungen in unserer Arbeitsgruppe in den vergangenen Jahren sehr erfolgreich eingesetzt [Arnold and Hauck, 1985; Arnold et al., 1986, 1997b,a]. Während der Flüge diente ein Permeationsofen zur Kallibration der Azetondaten [Grimm, 2000; Aufmhoff, 2001]. Insbesondere konnte durch einen neuentwickelten Aufbau des Reaktionsreaktors Rückreaktionsprozesse unterdrückt werden. Dadurch war es möglich auch bei großen Wasserdampfkonzentrationen Azetonkonzentrationen quantitativ zu bestimmen. Die Messung der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen wurde während der Flüge durch das Einlassen eines kalibrierten  $\text{SO}_2$ - $\text{N}_2$  Gasgemisches kalibriert. Durch den neuentwickelten Aufbau wurde der Höhenbereich, in dem die CIMS-AAMAS Sonde messen konnte, allerdings eingeschränkt. So war es nicht möglich, oberhalb von 5000 m die Konzentrationen von Azeton und Schwefeldioxid zu bestimmen.

Das in Kapitel 3 ausführlich beschriebene LIOMAS wurde während der ersten CONTRACE Feldmeßkampagne erstmals erfolgreich zur simultanen Messung negativer und positiver Ionen in der Atmosphäre eingesetzt. Abbildung 6.1 zeigt ein Photo des LIOMAS im Innenraum der Falcon. Zur Bestimmung der Ionenkonzentration ist eine elektrostatische Sonde (Strömungsrohr ESP) in das Strömungsrohrsystem des LIOMAS integriert (siehe Abschnitt 3.3). Eine weitere elektrostatische Sonde (Außenlast ESP) ist unterhalb des Flugzeugrumpfes montiert. Diese dient vor allem als Detektor für den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Wolkeneffekt.

Ausgangsbasis für die Meßkampagne war das DLR in Oberpfaffenhofen. Von dort wurden an insgesamt vier Tagen Meßflüge durchgeführt, bei denen teilweise zum Auftanken zwischengelandet werden mußte.

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben wurde, muß die Kryopumpe des LIOMAS vor jedem Flug mit flüssigem Neon gefüllt werden. Vor dem ersten Flug der Meßkampagne am 14.11.2001 führten technische Probleme am Abgasventil der Kryopumpe dazu, daß LIOMAS bei diesem Meßflug nicht teilnehmen konnte. Für die folgenden Meßflüge (am 19., 22. und 27. November 2001) wurde eine neue Kryopumpe eingebaut, so daß LIOMAS während der übrigen Meßflüge erfolgreich eingesetzt wurde. Da die neue Kryopumpe in der verbleibenden Zeit nicht ideal ausgeheizt werden konnte, war der Massenbereich des LIOMAS wegen Einstreuungen (siehe Abschnitt 3.2.2) bis  $\approx 1000$  amu beschränkt.

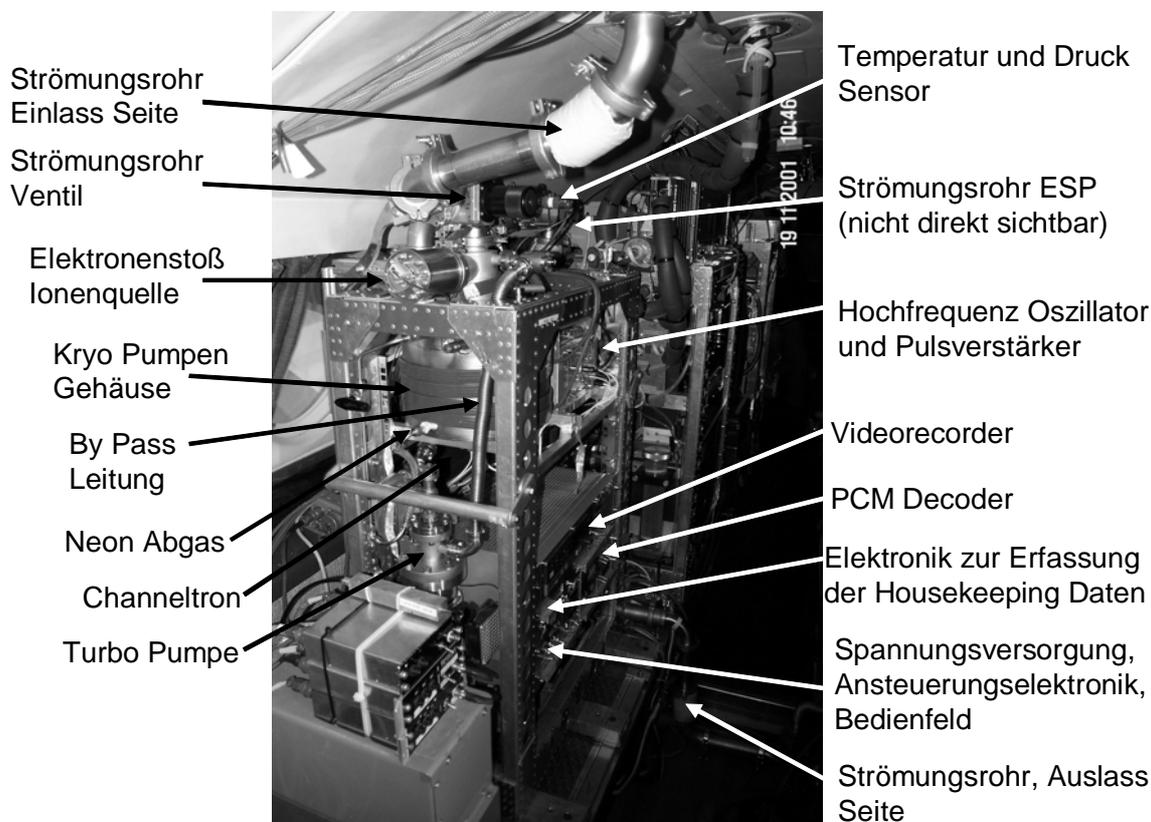


Abbildung 6.1: Foto des LIOMAS in der Falcon. An der Neon Abgas-Leitung erkennt man in Folge des ausströmenden kalten Neongases Reifbildung. Eine detaillierte Beschreibung der Komponenten findet man in Kapitel 3

## 6.3 Auswertung

Zur Auswertung der LIOMAS Daten wurde die Software IGOR (Wavemetrics) verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode entwickelt, die LIOMAS Daten effektiv verwalten und auswerten zu können. Dazu werden die Zählraten aller mit der MCA Karte registrierten Kanäle in einer zweidimensionalen Matrix dargestellt. Die Spektren sind in Reihenfolge der Meßzeit in Spalten untereinander angeordnet. In den Zeilen findet man die Zählraten eines einzelnen Kanals als Funktion der Meßzeit. Mit Hilfe entsprechender Normierungsfunktionen können so entweder einzelne Spektren in Abhängigkeit der Masse oder Zählraten einer bestimmten Masse in Abhängigkeit der Zeit dargestellt werden. Abbildung 6.2 stellt die zweidimensionale Matrix der Daten positiver Ionen vom 27.11.2001 dar. Die Farbskala gibt die Zählrate in Abhängigkeit der Masse und Zeit wieder. Die Verwaltung der Daten in Form einer Matrix bietet bei der weiteren Auswertung große Vorteile, da die Daten sehr flexibel bearbeitet werden können

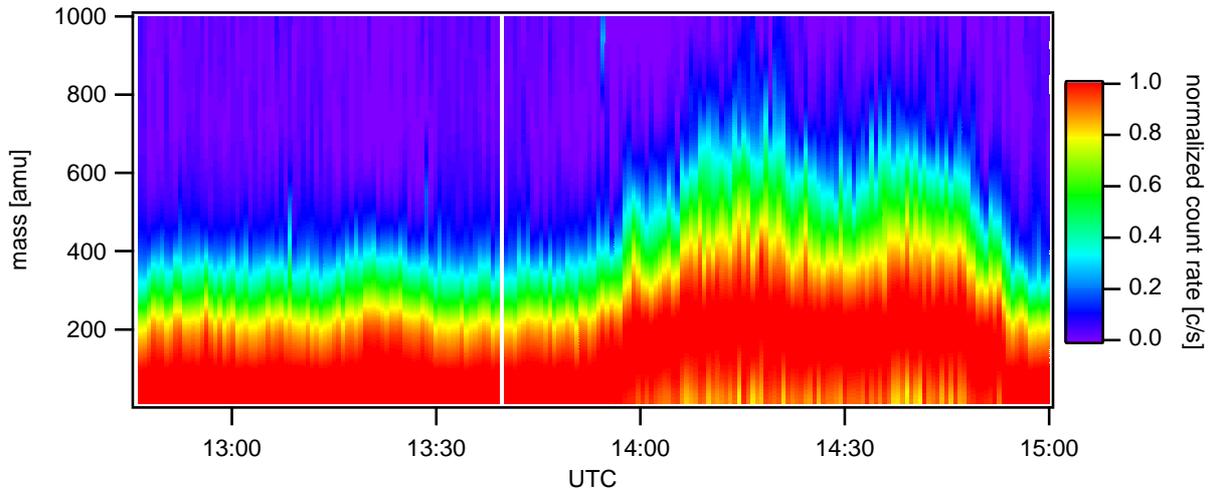


Abbildung 6.2: LIOMAS Zählraten positiver Ionen als Funktion der Masse und Zeit. Die Farbskala entspricht der Zählrate. Die gezeigten Daten wurden während des Fluges am 27.11.2001 gewonnen.

und simultan auf alle Daten zugegriffen werden kann. Ein weiterer Vorteil gegenüber der bisher verwandten Methode, die Daten in Form einzelner Spektren zu speichern, besteht darin, daß sich die Datenmenge verringert und die Bearbeitungsgeschwindigkeit erhöht.

Die geringen Zählraten im oberen Teil des Massenbereiches ( $m \gtrsim 400$  amu) lassen es nicht zu, signifikante Aussagen über die Zählraten einzelner Kanäle und damit die relative Häufigkeit einzelner Massen zu treffen. Bei der Interpretation der Daten ist dies im allgemeinen auch nicht notwendig. Um statistisch relevante Aussagen treffen zu können, bieten sich zwei Möglichkeiten:

- Um eine gute **Massenauflösung** zu erreichen, addiert man mehrere Spektren. Dazu muß gewährleistet sein, daß sich innerhalb des Zeitraumes die Eigenschaften der gemessenen Luftmasse und damit die Spektrenform nicht wesentlich ändert.
- Um eine gute **Zeitauflösung** zu erreichen, muß über einen Massenbereich gemittelt werden.

Da gerade im kleinen Teil des Massenbereiches die Zählraten sehr große Variabilität zeigen, ist eine geometrische Mittelwertbildung nur bedingt geeignet. Eine kontinuierliche Mittelwertbildung dagegen gibt die Spektrenform bei geeigneter Wahl der Mittelungsbreite sehr gut wieder. Da gerade der Massenbereich großer Ionen mit  $200 \text{ amu} < m < 600 \text{ amu}$  wichtig für die Auswertung ist und in diesem Massenbereich die Zählrate eine große Variabilität zeigt, wurden bei einem großen Teil der Auswertung immer drei Spektren addiert, und es wurde über 51 Kanäle (das entspricht 37 amu) gemittelt. Damit wurde eine Zeitauflösung von ca. 20 s erreicht. Dies entspricht einer Ortsauflösung von ca. 4 km. Abbildung 6.3 zeigt ein unbearbeitetes, aus drei Einzelspektren bestehendes, und das dazugehörige gemittelte Spektrum. Zur Auswertung der Daten

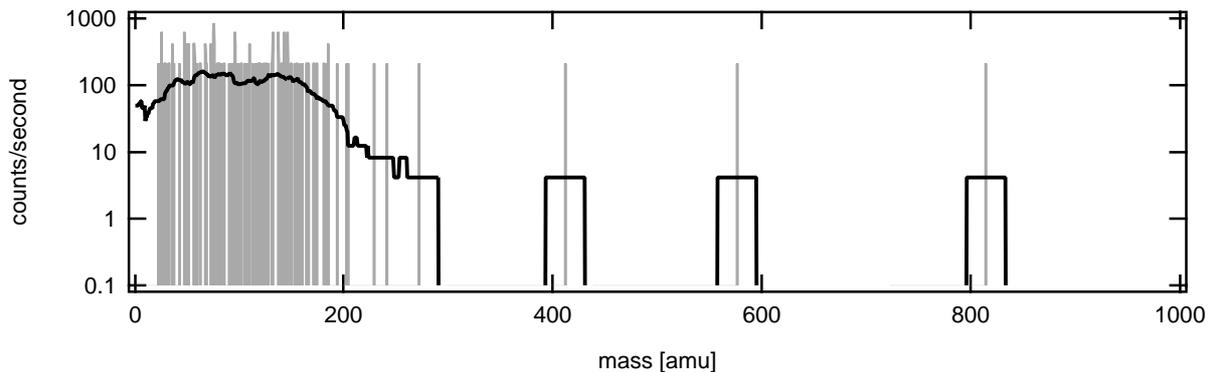


Abbildung 6.3: Spektrum positiver Ionen. Hier wurden 3 Spektren addiert. Die grauen Linien zeigen das unbearbeitete Spektrum, die schwarze Linie zeigt ein Spektrum, das mit einer Breite von 51 Kanälen (das entspricht 37 amu) kontinuierlich gemittelt wurde. Das Spektrum wurde während des Fluges am 19.11.2001 gewonnen.

im oberen Massenbereich  $> 600$  amu ist es aufgrund der sehr geringen Zählraten allerdings notwendig, über eine größere Zahl von Spektren zu addieren. Typischerweise wurden hier 50 und mehr Spektren addiert. Da hierbei immer darauf geachtet werden muß, daß die einzelnen Spektren unter ähnlichen Bedingungen gewonnen wurden, wurde die Zahl der addierten Spektren der jeweiligen Situation angepaßt. Eine kontinuierliche Auswertung dieser Daten wurde nicht durchgeführt.

Um bei der Auswertung sicherzustellen, daß die Ionenverteilungen nicht durch den Wolkeneffekt (siehe Abschnitt 4.2) beeinflusst wurden, wurden Daten, die innerhalb von Wolken gewonnen wurden, verworfen. Ein Detektor für Wolkenteilchen ist das vom IFU betriebene FSSP. Leider stehen nur vom Flug am 27.11.2001 FSSP- Daten zur Verfügung, daher wurde bei der Auswertung vorwiegend die Messung der Außenlast- ESP als "Wolkensignal" eingesetzt.

## 6.4 Negative und positive Ionen

Da negative und positive Ionen mit einem Massenspektrometer nicht zeitgleich gemessen werden können, wird zwischen negativer und positiver Ionen-Meßmode umgeschaltet. Um nahezu "gleichzeitig" zu messen, werden negative und positive Ionen-Meßmode ständig abgewechselt. Dazu müssen die Achsspannungen und die Ionen-Beschleunigungsspannung  $U_{EB}$  am Channeltroneingang umgepolt werden. In sehr kurzer Zeit wird  $U_{EB}$  von  $-1.5$  kV (positive Ionen) auf  $+1.5$  kV (negative Ionen) geschaltet. Dadurch kommt es zu sogenannten Umschaltpeaks im vorderen Massenbereich. Durch das abwechselnde Messen positiver und negativer Ionen wird die Meßzeit einer einzelnen Ionensorte halbiert, dadurch wird zum einen die Zeit bzw. Ortsauflösung verschlechtert, und zum anderen wird die Statistik der Ionenzählrate schlechter. Besonders beim Nachweis von Ionen im oberen Massenbereich ist das ein Nachteil. Aus diesen Gründen wurde bei den bisher von unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen atmosphärischer Ionen mit

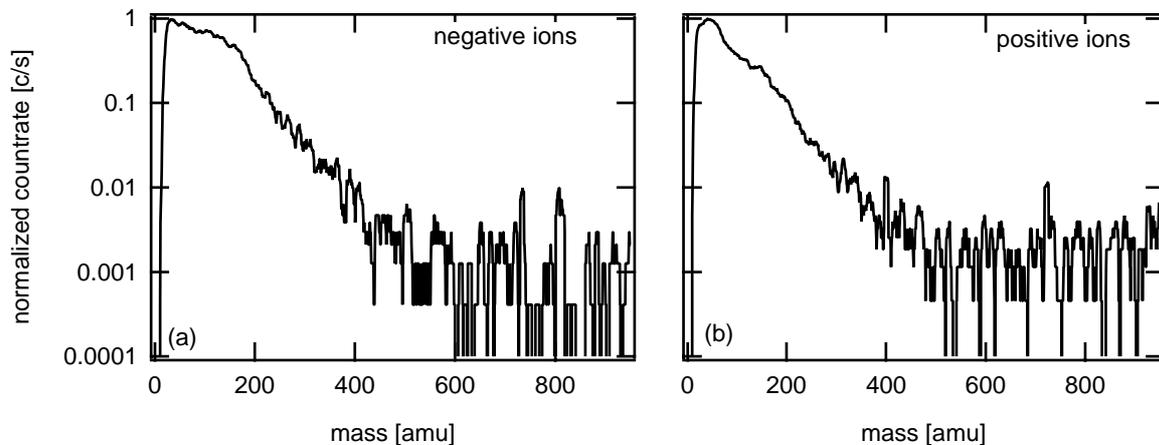


Abbildung 6.4: Spektren negativer (links) und positiver (rechts) atmosphärischer Ionen. Für die gezeigten Spektren wurden jeweils 66 Spektren addiert. Die Dunkelzählrate wurde subtrahiert.

Hilfe des LIOMAS nur positive Ionen gemessen.

Um nach dem Wechsel der Kryopumpe (siehe oben) sicher zu gehen, daß LIOMAS zuverlässig funktioniert, und um die Empfindlichkeit von LIOMAS zu überprüfen, wurde während der Flüge am 19. und 22. November 2001 darauf verzichtet, negative und positive Ionen abwechselnd zu messen. Nachdem in den beiden Flügen die Empfindlichkeit von LIOMAS ausreichend war, wurden während des Fluges am 27. November negative und positive Ionen "gleichzeitig" gemessen. Um zu vermeiden, daß die Spektren durch den Umschaltvorgang zwischen beiden Polaritäten gestört werden, wurden immer zwei positive (A und B Mode) und zwei negative (A und B Mode) Spektren nacheinander gemessen. Bei der Auswertung wurden dann nur die B Moden Spektren verwendet.

### 6.4.1 Der Flug am 27.11.2001

Abbildung 6.4 zeigt Spektren negativer (a) und positiver (b) Ionen, die während des Fluges am 27.11.2001 in 8415 m Höhe gewonnen wurden. Die Spektren wurden während einer typischen Hintergrundsituation gemessen. Beide Spektren zeigen im Massenbereich bis ca. 30 amu den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Anlaufeffekt. Da im folgenden dieser Massenbereich nicht weiter von Interesse ist, wurde der Anlaufeffekt bei der Auswertung vernachlässigt. In beiden Spektren wurde die mittlere Dunkelzählrate subtrahiert.

Die normierte Zählrate  $CR_{neg}$  negativer Ionen (siehe Abbildung 6.4) sinkt bis ca. 190 amu auf 0.25 ab. Im folgenden Massenbereich bis ca. 400 amu fällt das Spektrum steil auf  $CR_{neg} \approx 0.01$  ab. Im oberen Massenbereich bis  $m = 1000$  amu bleiben die Zählraten sehr gering, das Spektrum zeigt daher relativ große statistische Schwankungen in der Größenordnung von  $CR_{neg} \approx 0.001$ . Bis zum Ende des Massenbereichs bei  $m = 1000$  amu ist ab  $m \approx 400$  amu allerdings kein starker

Rückgang der Zählrate zu erkennen. Daraus folgt, daß die Anzahl der Ionen  $N_{ion-}(m \gtrsim 400 \text{ amu}) \approx N_{ion-}(m \gtrsim 1000 \text{ amu})$ .

Das Spektrum positiver Ionen zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die normierte Zählrate im Spektrum positiver Ionen  $CR_{pos}$  (siehe Abbildung 6.4) beträgt bei  $m \approx 60 \text{ amu}$   $CR_{pos} \approx 0.85$ . Bis  $m \approx 150 \text{ amu}$  fällt die Zählrate auf  $\approx 0.3$  ab. Im weiteren Verlauf bis  $m \approx 400 \text{ amu}$  sinkt die Zählrate auf  $CR_{pos} \approx 0.001$ . Wie bei den negativen Ionen bleibt die Zählrate  $CR_{pos}$  bei den positiven Ionen oberhalb  $m \approx 400 \text{ amu}$  sehr klein und zeigt relativ große statistische Schwankungen. Der Verlauf der Zählrate bleibt bis zum Ende des Massenbereiches in der Größenordnung von  $CR_{pos} \approx 0.001$ . Auch bei den positiven Ionen ist  $N_{ion+}(m \gtrsim 400 \text{ amu}) \approx N_{ion+}(m \gtrsim 1000 \text{ amu})$ . Zur weiteren Interpretation werden die negativen und positiven Ionen in drei Größen- (bzw. Masse-) Klassen eingeteilt.

- **kleine Ionen** mit  $m \lesssim 200 \text{ amu}$ . Der Anteil der kleinen Ionen an der gesamten Ionenmassenverteilung beträgt  $\approx 80 \%$ .
- **mittlere Ionen** mit  $200 \lesssim m \lesssim 400 \text{ amu}$ . Der Anteil der mittleren Ionen an der gesamten Ionenmassenverteilung beträgt  $\approx 20\%$
- **große Ionen** mit  $m \gtrsim 400 \text{ amu}$ . Der Anteil der großen Ionen an der gesamten Ionenmassenverteilung beträgt  $\approx 0.1 \%$ .

Wie bereits erwähnt, sind die in Abbildung 6.4 gezeigten Spektren typisch für sogenannte Hintergrundsituationen. Spektren, die in verschmutzten Luftmassen gemessen wurden, zeigen zwar eine ähnliche Struktur wie die in Abbildung 6.4 gezeigten, allerdings können in solchen Spektren sowohl die kleinen, als auch die mittleren Ionen größere Massen haben. Daher dienen die angegebenen Massen bei der Einteilung der Ionen in die drei Klassen nur als Anhaltspunkte und stellen keine festen Grenzen dar. Im folgenden wird zunächst auf die in allen Spektren gefundenen Eigenheiten eingegangen. Das Verhalten der Ionen in verschmutzten Luftmassen wird im Anschluss daran besprochen.

## 6.5 Kleine Ionen

Im folgenden wird zunächst auf die Natur der beobachteten kleinen Ionen eingegangen. Aus früheren Messungen atmosphärischer Ionen, die mit in Linienmode betriebenen Massenspektrometern durchgeführt wurden, ist die chemische Natur der kleinen negativen und positiven Ionen in der freien Troposphäre bekannt (siehe z.B.: [Arnold et al., 1984][Heitmann and Arnold, 1983][Hauck and Arnold, 1984][Viggiano and Arnold, 1995])

### 6.5.1 Negative kleine Ionen

Abbildung 6.5 (a) zeigt ein differenziertes Spektrum negativer Ionen. Da das Hochpassmoden-Spektrum keine ausgeprägten Kanten zeigt, ist die Linienbreite des differenzierten Spektrums sehr groß. Die Massenauflösung des differenzierten Spektrums reicht nicht aus, um die Masse

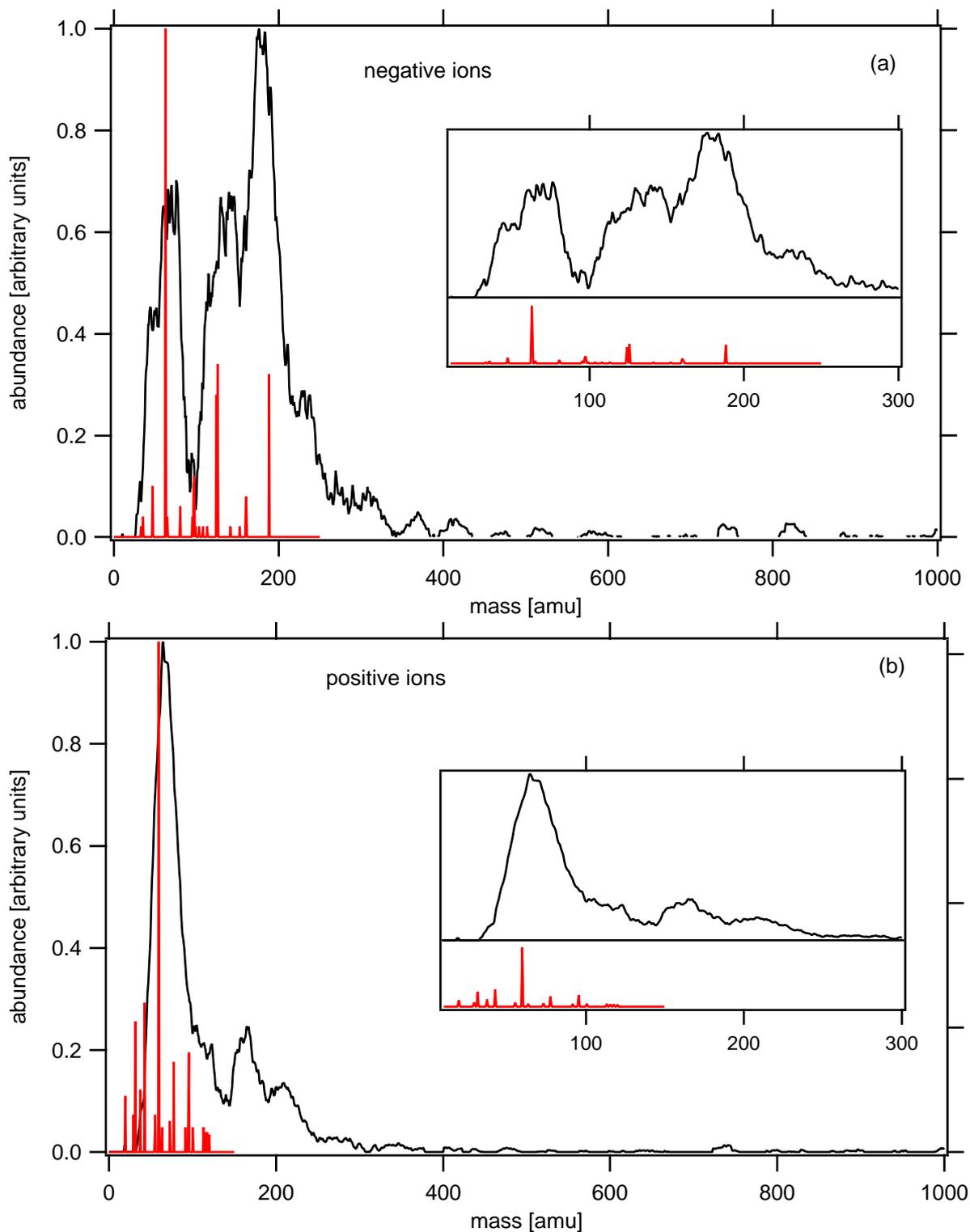


Abbildung 6.5: Die schwarzen Kurven zeigen differenzierte Hochpassmoden-Spektren negativer (a) und positiver (b) Ionen. Die Spektren wurden aus den Spektren in Abbildung 6.4 abgeleitet. Zum Vergleich sind positive und negative Linienmoden-Spektren (rot) gezeigt. Die Linienmoden-Spektren wurden ebenfalls in der oberen Troposphäre gemessen (aus [Möhler, 1989]).

Masse	relative Häufigkeit [%]	Identifikation
62	$24 \pm 4$	$\text{NO}_3^-$
125	$24 \pm 4$	$\text{NO}_3^- \text{HNO}_3$
188	$37 \pm 6$	$\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$
223	$10 \pm 3$	$\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_2 ?$
260 - 310	$3 \pm 2$	$\text{HSO}_4^- \text{H}_2\text{SO}_4 \text{HNO}_3 ?$
		$\text{HSO}_4^- \text{HSO}_5 \cdot \text{HNO}_3 ?$
		$\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 ?$
		$\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \text{H}_2\text{O} ?$
		...

Tabelle 6.2: Mögliche Interpretation der Maxima des differenzierten Spektrums negativer Ionen (Abbildung 6.5(a)), nach [Arnold et al., 1982].

der Ionen eindeutig zu bestimmen (die Linienbreite beträgt ca. 50 amu). Allerdings zeigt das differenzierte Spektrum im Massenbereich bis 300 amu (Kasten in Abbildung 6.5 (a)) drei Maxima. Zum Vergleich wird ein Linienmodenspektrum negativer Ionen, das ebenfalls in der oberen Troposphäre gemessen wurde, gezeigt (aus [Möhler, 1989]). Der Massenbereich des Linienmodenspektrums reicht bis  $m = 250$  amu. Die drei größten Linien des Linienmodenspektrums bei 62, 125 und 188 amu entsprechen ungefähr den drei Maxima des differenzierten Spektrums. Die Höhe dieser drei Linien entspricht allerdings nicht der Höhe der Maxima des differenzierten Spektrums. Durch Massendiskriminierung sind beim Linienmodenspektrum Ionen mit großen Massen unterrepräsentiert, wodurch die Häufigkeiten der Ionen mit den Massen  $m = 125$  und  $m = 188$  im Linienmodenspektrum unterschätzt werden.

Die Maxima des differenzierten Spektrums entsprechen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit Ionen mit den Massen 62, 125 und 188. Bei  $m \approx 225$  hat das differenzierte Spektrum ein weiteres Maximum. Dieses Maximum kann nicht mit Hilfe des Linienmodenspektrums interpretiert werden. Möglicherweise wird das Maximum durch Clusterionen mit  $m = 223$  amu (dabei könnte es sich um  $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)_2$  handeln) hervorgerufen. Ein sehr breites Maximum findet sich bei  $\approx 260 - 310$  amu. In Tabelle 6.2 werden mögliche chemische Interpretationen dieser Ionen gegeben. Aufgrund der geringen Zählraten im Massenbereich  $m \gtrsim 350$  kann das differenzierte Spektrum nicht weiter interpretiert werden. Bei früheren Messungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre, mit in Linienmode betriebenen Massenspektrometern, konnten die in Tabelle 6.2 angegebenen Clusterionen identifiziert werden [Arnold and Henschen, 1978][Arnold and Fabian, 1980][Heitmann and Arnold, 1983].

### 6.5.2 Positive kleine Ionen

Abbildung 6.5 (b) zeigt ein differenziertes Spektrum positiver Ionen. Auch hier ist die Massenauflösung nicht ausreichend, um die gemessenen Ionen chemisch zu identifizieren. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.5 (b) ebenfalls ein Linienmodenspektrum positiver Ionen gezeigt, daß bei früheren Messungen in der oberen Troposphäre gewonnen wurde (aus [Möhler, 1989]). Der

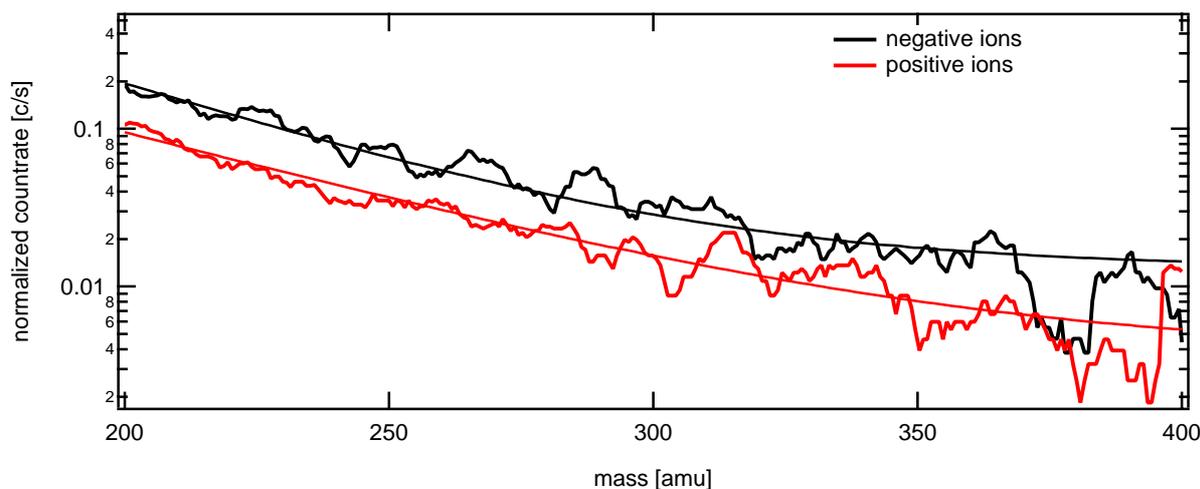


Abbildung 6.6: Vergleich von Hochpassmoden-Spektren negativer und positiver Ionen im mittleren Massenbereich.

Massenbereich des Linienmodenspektrums reicht bis  $m = 150$  amu. Zu beachten ist, daß die Höhe der Massenlinien des Linienmodenspektrums im oberen Massenbereich aufgrund der Massendiskriminierung unterschätzt werden. Die größte Linie des Linienmodenspektrums bei  $m = 59$  stimmt recht gut mit dem ersten Maximum des differenzierten Hochpassmoden-Spektrums überein. Die weiteren Linien des Linienmodenspektrums können im differenzierten Hochpassmoden-Spektrum nicht aufgelöst werden. Bei früheren in Linienmode betriebenen Messungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre konnten die positiven Ionen chemisch identifiziert werden [Arnold et al., 1977][Arnold et al., 1984][Hauck and Arnold, 1984][Möhler et al., 1993]. In der oberen Troposphäre werden positive Ionen der Form  $H^+((CH_3)_2CO)_b(H_2O)_w$  (dabei ist  $0 \leq b \leq 2$ ;  $0 \leq w \leq 7$  und  $m \leq 211$  amu) am häufigsten angetroffen. Die Verteilung der positiven Ionen zeigt neben dem ersten Maximum bei  $m \approx 60$  amu noch weitere Maxima. Diese könnten möglicherweise Clusterionen der Form  $H^+((CH_3)_2CO)_b(H_2O)_w$  sein. Das Maximum bei  $m \approx 170$  amu könnte  $w = 6$  und  $b = 1$ , das Maximum bei  $m \approx 210$  amu  $w = 5$  und  $b = 2$  entsprechen.

Die früheren Messungen atmosphärischer Ionen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre konnten die chemische Identität dieser Ionen in einem Massenbereich  $m \lesssim 200$  für positive Ionen und  $m \lesssim 250$  für negative Ionen bestimmen. Die differenzierten Hochpassmoden-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen. Damit ist die Natur der im Flug beobachteten kleinen Ionen weitgehend geklärt.

## 6.6 Mittlere Ionen

Die Hochpassmodenspektren negativer und positiver Ionen (siehe Abbildung 6.4 zeigen, daß sowohl negative als auch positive Ionen mit Massen  $m \gtrsim 200$  vorhanden sind. Die Massenauflösung der Hochpassmoden-Spektren läßt eine chemische Identifizierung dieser Ionen allerdings nicht zu. Abbildung 6.6 vergleicht Hochpassmoden-Spektren negativer und positiver Ionen im Massenbereich  $200 \lesssim m \lesssim 400$ , an beide Spektren sind zusätzlich Funktionen vom Typ  $CR(m) = CR_{m=400} \cdot \exp(-c \cdot m)$  angenähert. Die relative Abnahme der Zählrate mit der Masse ist für beide Polaritäten annähernd gleich, bei  $m = 200$  ist  $CR_{neg} \approx 2 \cdot CR_{pos}$ .

Die beobachtete Abnahme der Zählraten im mittleren Massenbereich ist typisch für Ionen, die innerhalb ihrer Rekombinations-Lebensdauer durch Anlagerung von kondensierbaren Spurengas-Molekülen  $X$  mit niedrigem Dampfdruck anwachsen. Dabei hängt die Anzahl der in dem entsprechenden Ion enthaltenen Moleküle  $X$  von der Konzentration des Spurengases  $X$  ab. Die Tatsache, daß positive und negative Ionen eine sehr ähnliche Massenverteilung im mittleren Massenbereich haben, kann folgende Ursachen haben:

- Negative und positive Ionen wachsen durch Anlagern des gleichen Spurengases  $X$ .
- Negative und positive Ionen wachsen durch Anlagern unterschiedlicher Spurengase  $X_+$  und  $X_-$  mit gleichem  $m$  und gleicher Konzentration.
- Negative und positive Ionen wachsen durch Anlagern unterschiedlicher Spurengase  $X_+$  und  $X_-$  mit unterschiedlichem  $m$ . Dann müßten die Konzentrationen der Spurengase, die sich an die negativen bzw. positiven Ionen anlagern umgekehrt proportional zu deren  $m$  sein.<sup>1</sup>

Bei Messungen natürlicher negativer Ionen mit in Linienmode betriebenen Massenspektrometern konnten negative Ionen der Form  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_a\text{HNO}_3$  mit  $a = 2$  nachgewiesen werden. Solche Clusterionen haben  $m = 356$  amu [Heitmann and Arnold, 1983]. Wie die Laboruntersuchungen (siehe Kapitel 5) gezeigt haben, können durch Anlagerung von gasförmiger Schwefelsäure negative Ionen anwachsen. Frühere Messungen positiver Ionen mit LIOMAS [Eichkorn et al., 2002a] haben ein ähnliches Verhalten positiver Ionen gefunden. Die Laboruntersuchungen haben gezeigt, daß auch positive Ionen durch Anlagerung von Schwefelsäure anwachsen können, sofern sie eine ausreichende Anzahl von  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen enthalten.

### 6.6.1 Bestimmung der Konzentration kondensierbarer Gase

Zunächst wird angenommen, daß es sich bei dem kondensierbaren Gas  $X$  um Schwefelsäure handelt. Die Überlegungen gelten allerdings auch allgemein für andere kondensierbare Spuren-

---

<sup>1</sup>Die Massen  $m$  solcher Spurengase müßten allerdings von der gleichen Größenordnung sein. Hätte beispielsweise eines der beteiligten Spurengase ein sehr viel größeres  $m$ , würden die Spektren nicht eine so kontinuierliche Abnahme zeigen. Zusätzlich könnten solche Spurengase unterschiedliche hygroskopische Eigenschaften haben. Durch unterschiedlich starke Hydratisierung der Clusterionen könnten beispielsweise unterschiedliche  $m$  ausgeglichen werden.

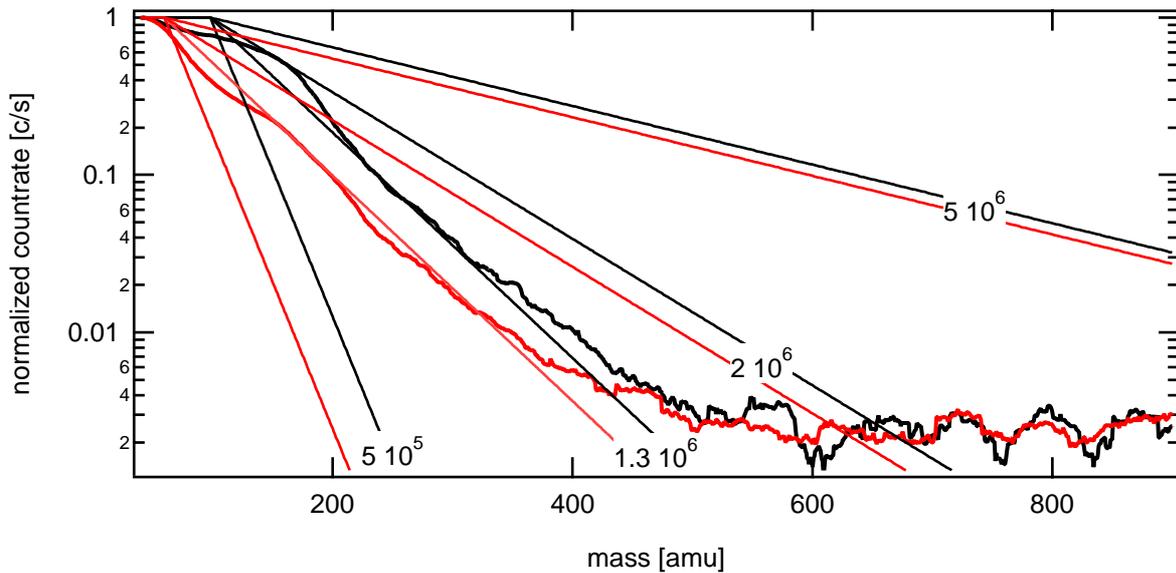


Abbildung 6.7: Vergleich negativer und positiver Hochpassmoden-Spektren mit Modell Spektren für unterschiedliche Schwefelsäurekonzentrationen.

gase, allerdings muß dann bei der Berechnung deren Konzentration deren Molekulargewicht gegen das der Schwefelsäure ausgetauscht werden. Die Anzahl der in einem Clusterion enthaltenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Moleküle steigt mit zunehmender Konzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion mit einem Schwefelsäuremolekül zusammenstößt ist:

$$P_a = \exp\left(-a \frac{t_{CA}}{t_{iR}}\right) = \exp\left(a \cdot \frac{\alpha^{1/2} Q^{1/2}}{k_{CA}(\text{H}_2\text{SO}_4)}\right) \quad (6.1)$$

Hier ist  $t_{iR} = (\alpha n_i)^{-1} = (\alpha \frac{Q}{\alpha})^{1/2})^{-1}$  die Zeit für Ionen-Ionen Rekombination und  $n_i = (Q/\alpha)^{1/2}$  die Konzentration aller Ionen einer Polarität,  $Q \approx 30 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  ist die Ionisierungsrate,  $\alpha$  ist der Ionen-Ionen Rekombinationskoeffizient und  $t_{CA} = (k_{CA}(\text{H}_2\text{SO}_4))^{-1}$  die Lebensdauer eines Ions bis zum Stoß mit einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül.  $k_{CA}$  ist der Ratenkoeffizient für das Anlagern eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an ein kleines Ion. Mit zunehmendem Durchmesser des Ions steigt  $k_{CA}$  und  $\alpha$  wird kleiner. Dadurch wird  $P_a$  erhöht. Zum Beispiel ist für ein kleines Ion  $k_{CA} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  und  $\alpha \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [Su and Chesnawitch, 1982]. Damit wird aus Gleichung 6.1:

$$P_a \approx \exp\left(-a \frac{2,1 \cdot 10^6}{(\text{H}_2\text{SO}_4)}\right). \quad (6.2)$$

Abbildung 6.7 zeigt Spektren positiver und negativer Ionen zusammen mit Spektren, die mit Gleichung 6.2 berechnet wurden. Die berechneten Kurven beschreiben das Wachstum von negativen und positiven kleinen Clusterionen durch Anlagerung von Schwefelsäure. Dabei wurde die Annahme gemacht, daß bei jedem Stoß zwischen einem Clusterion und einem Schwefelsäuremolekül das Schwefelsäuremolekül an dem Clusterion haften bleibt. In Abbildung 6.7 erkennt

man, daß die gemessenen Spektren den berechneten für  $(H_2SO_4) = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$  am besten entsprechen.

Mit dem oben beschriebenen Verfahren ist es also möglich, die Schwefelsäure Konzentration aus dem Wachstum der Ionen abzuschätzen. Falls es sich bei dem an den Clusterionen kondensierenden Gas nicht um Schwefelsäure handeln sollte, kann mit dem Verfahren die Konzentration kondensierbarer Gase bestimmt werden. Um mit dieser Methode die Konzentration kondensierbarer Gase im Verlauf eines Fluges zu bestimmen, war es notwendig, ein automatisiertes Verfahren zu entwickeln. Dazu wurde ein Computerprogramm geschrieben, daß nach folgendem Prinzip arbeitet:

Zuerst wird jeweils ein aus drei addierten Spektren bestehendes Spektrum aus der Matrix aller Datenpunkte herausgegriffen und der Massenbereich der mittleren Ionen aus dem gesamten Spektrum getrennt. Da der Massenbereich der kleinen Ionen in unterschiedlichen Luftmassen variiert (siehe Abschnitt 6.8), wird als Auswahlkriterium für die "mittleren Ionen" die normierte Zählrate am Anfang und am Ende des Massenbereichs der "mittleren Ionen" vor dem Programmstart gewählt. Typische Werte für die Auswahl des mittleren Massenbereichs sind  $CR_{\ominus krit >} = 0.4$  bis  $CR_{\ominus krit <} = 0.04$  für negative Ionen bzw.  $CR_{\oplus krit >} = 0.3$  bis  $CR_{\oplus krit <} = 0.04$  für positive Ionen. An diese Spektren "mittlerer Ionen" wird dann durch Variation von  $(H_2SO_4)$  iterativ eine Gleichung der Form 6.2 angenähert. Die Ergebnisse sind vom gewählten Anfangswert für  $(H_2SO_4)$  unabhängig, allerdings kann durch geschickte Wahl von  $(H_2SO_4)$  innerhalb weniger Iterationsschritte eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem Spektrum und berechneter Funktion erreicht werden. Abbildung 6.8 zeigt mit dem oben beschriebenen Verfahren berechneten Konzentrationen kondensierbarer Spurengase für negative (a) und positive (b) Ionen. In Abbildung 6.8 (c) werden die Konzentrationen der an den negativen bzw positiven Ionen kondensierenden Spurengase verglichen. Die Spurengaskonzentrationen negativer und positiver Spurengase korrelieren gut miteinander, allerdings fällt auf, daß die mit Hilfe der positiven Ionen bestimmten Konzentrationen tendenziell größer sind und eine größere Variabilität zeigen. Desweiteren sind die Fehler der mit Hilfe der positiven Ionen berechneten Konzentrationen größer, als die mit Hilfe der negativen Ionen berechneten. Die Ursache dafür läßt sich damit erklären, daß die Trennung der kleinen und mittleren Ionen bei positiven Ionen schwieriger ist als bei den negativen Ionen. Wird die Abschneidegrenze  $CR_{\oplus krit >}$  für den mittleren Massenbereich positiver Ionen kleiner gewählt, sind die berechneten Werte nicht mehr so stark von der Variation der kleinen Ionen abhängig, dadurch nähern sich die Werte der aus negativen und positiven Spektren berechneten Konzentrationen kondensierbarer Spurengase weiter an. Die Variation der unteren Abschneidegrenze  $CR_{\oplus krit <}$  hat innerhalb eines relativ großen Bereichs keinen nennenswerten Einfluß auf die berechneten Konzentrationen. Die Wahl von  $CR_{\ominus krit <}$  für negative Ionen beeinflußt die berechneten Konzentrationen weniger als bei den positiven Ionen.

Die gute Übereinstimmung der mit Hilfe der Spektren negativer und positiver Ionen bestimmten Konzentrationen kondensierbarer Spurengase über den gesamten gemessenen Bereich der Konzentrationen (siehe Abbildung 6.8 (c)) ist ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich sowohl bei den negativen als auch bei den positiven Ionen um das identische, kondensierende Spurengas  $X$  handelt.

Die während der Fluges am 27.11.2001 gemessenen Spurengas Konzentrationen (Abbildung

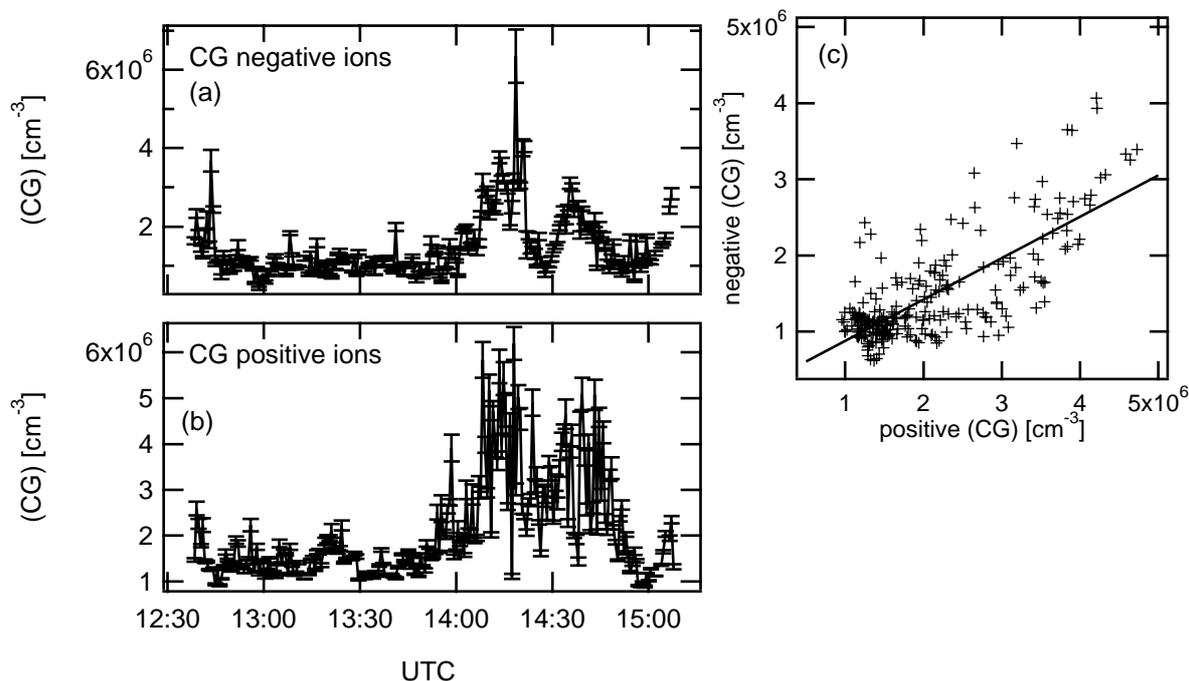


Abbildung 6.8: Konzentration kondensierbarer Spurengase berechnet aus den Spektren negativer (a) und positiver (b) Ionen, und Vergleich der Werte (c). Bei der Berechnung wurde das Molekulargewicht von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die kondensierbaren Spurengase angenommen. Die Daten wurden während des Fluges am 27.11.2001 gemessen.

6.8) zeigen zwischen ca. 12:30 und 14:00 nur wenig Variation in der Größenordnung von  $\approx 1 \cdot 10^6$   $\text{cm}^{-3}$ . Im folgenden Zeitraum des Fluges steigen die Konzentrationen auf bis zu  $(X) \approx 5 \cdot 10^6$   $\text{cm}^{-3}$  an. Diese Variation wird in Abschnitt 6.8 ausführlich besprochen.

Abbildung 6.9 (a) zeigt Konzentrationen kondensierbarer Spurengase, als Funktion der Höhe. Die gezeigten Daten wurden während des Fluges am 19.1.2001 gewonnen. Die Luftmassen, in denen das Höhenprofil gemessen wurde, zeigten keine nennenswerten Erhöhungen des als Indikator für verschmutzte Luftmassen verwendeten Spurengases CO. Die Messungen der übrigen an Bord der Falcon gemessenen Spurengase zeigen ebenfalls keine nennenswerten Erhöhungen, die Luftmassen sind also typisch für die sogenannte Hintergrundatmosphäre. Im Anhang sind weitere Meßdaten zu dem Flug am 19.11.2001 zusammengefaßt.

Abbildung 6.9 (b) zeigt die Konzentrationen kondensierbarer Spurengase am 19.11.2001 in einer typischen Hintergrundsituation und am 27.11.2001 in einer verschmutzten Luftmasse. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.9 (b) zusätzlich Messungen von ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gezeigt. Die Messungen von [Heitmann and Arnold, 1983] wurden tagsüber in den Monaten April und Mai über Deutschland durchgeführt. Die in Abbildung 6.9 (b) gezeigten Messungen von [Weber et al., 2001b] wurden in tropischen Breiten zwischen  $21^\circ$  Nord und  $22^\circ$  Süd in den Monaten Februar und März 1999 gewonnen. Schwefelsäure wird in der oberen Troposphäre photochemisch ge-

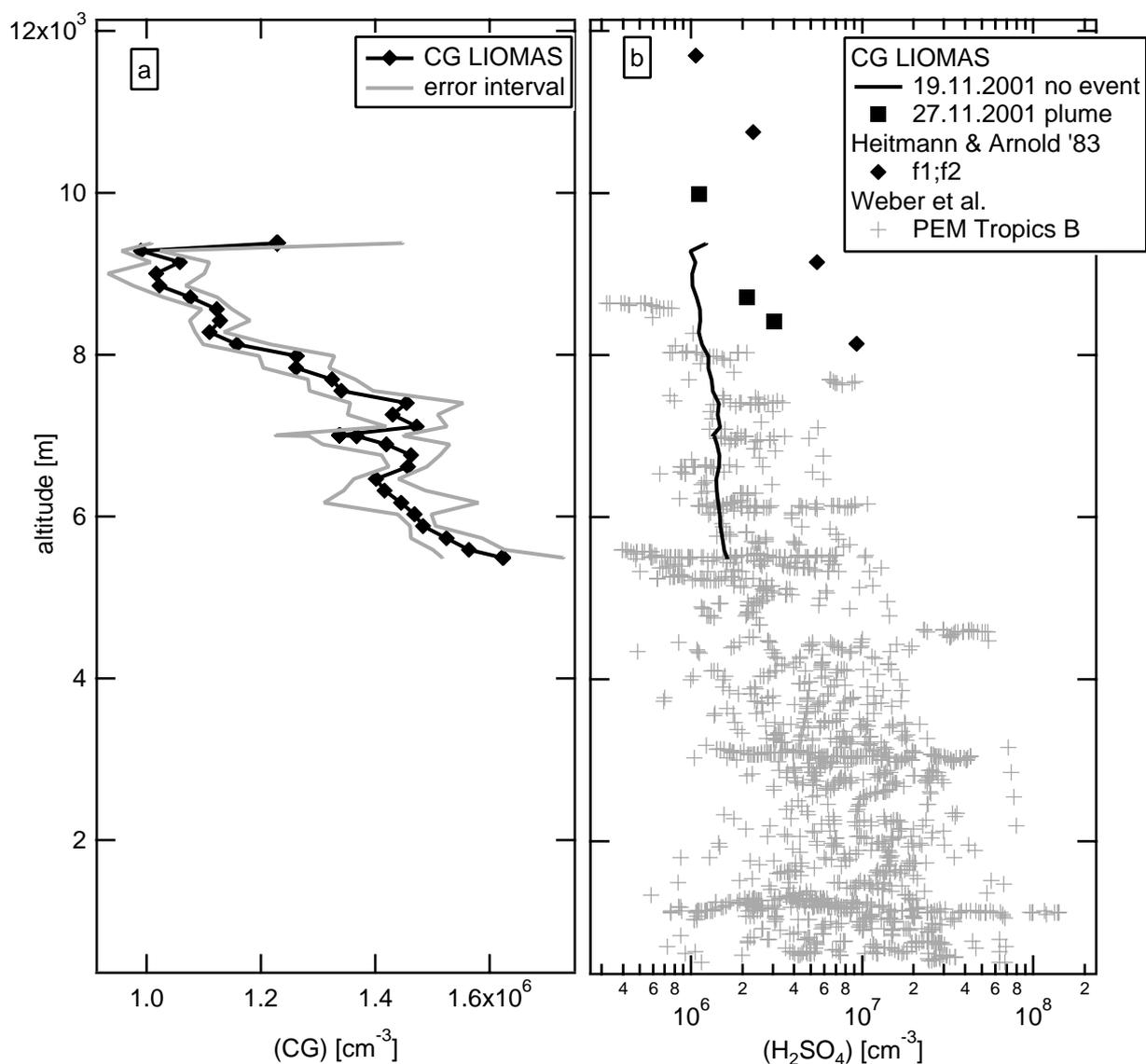


Abbildung 6.9: Höhenprofile von den mit LIOMAS bestimmten, Konzentrationen kondensierbarer Spurengase (a) und ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (b). Die Daten in (b) wurden [Heitmann and Arnold, 1983] und [Weber et al., 2001b] entnommen.

bildet. Die Schwefelsäurekonzentration variiert daher in der oberen Troposphäre sowohl mit der Tages- bzw. Jahreszeit, als auch mit der geographischen Breite. Es ist also gar nicht zu erwarten, daß die während CONTRACE gemessenen Konzentrationen kondensierbarer Gase  $X$ , selbst wenn es sich dabei um  $\text{H}_2\text{SO}_4$  handelt mit den Messungen von [Heitmann and Arnold, 1983] und [Weber et al., 2001b] gut übereinstimmen. Die gemessenen Konzentrationen von  $X$  liegen allerdings durchaus in dem Bereich, der für Schwefelsäure zu erwarten ist.

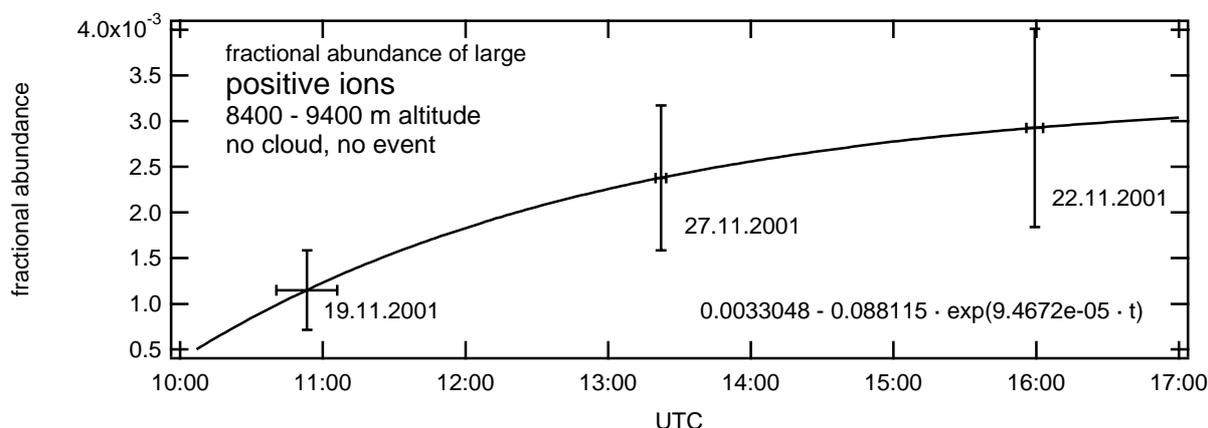


Abbildung 6.10: Relative Häufigkeit großer positiver Ionen an drei verschiedenen Tagen, gemessen unter ähnlichen Bedingungen in Höhen zwischen 8400 und 9400m.

Leider standen keine weiteren Messungen von ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), die unter ähnlicheren Bedingungen gemessen wurden, zur Verfügung. Der Vergleich von ( $X$ ) mit den gemessenen Konzentrationen von ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zeigt allerdings, daß es sich bei  $X$  sehr wahrscheinlich um  $\text{H}_2\text{SO}_4$  handelt. Andernfalls handelt es sich bei dem kondensierenden Spurengas  $X$  um ein bisher nicht in der Atmosphäre beobachtetes Spurengas, dessen Konzentration mit der von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vergleichbar sein muß.

## 6.7 Große Ionen: geladene Aerosolpartikel ?

In Abbildung 6.4 erkennt man, daß sowohl negative als auch positive Ionen mit Massen  $m > 400$  amu vorhanden sind. Der flache Verlauf des Hochpassmoden-Spektrums zeigt, daß ein sehr großer Teil dieser Ionen größere Massen als 1000 amu hat. Der Massenbereich des LIOMAS war  $1 < m < 1000$  amu, daher kann keine Aussage über die Massenverteilung für Ionen mit  $m > 1000$  amu getroffen werden. Diese sogenannten "großen Ionen" sind während aller Flüge in allen Spektren mit ähnlichen Häufigkeiten vorhanden. Abbildung 6.10 zeigt die relative Häufigkeit großer Ionen die zu unterschiedlichen Zeiten gemessen wurden. Die Daten können nur schwer miteinander verglichen werden, da die drei Messpunkte an verschiedenen Tagen in unterschiedlichen Luftmassen gemessen wurden. Der kontinuierliche Anstieg der relativen Häufigkeit der großen Ionen mit der Tageszeit kann daher auch zufällig sein. Es wäre daher sehr wünschenswert, im Laufe eines Tages immer wieder in der gleichen Luftmasse zu messen, um zu überprüfen, ob ein solcher Tagesgang der relativen Häufigkeit großer Ionen reproduzierbar ist. Bei den gezeigten drei Messpunkten herrschten allerdings ähnliche Bedingungen, wie der Vergleich mit den anderen an Bord der Falcon gemessenen Daten zeigt.

Die Größe dieser Ionen kann nicht mit dem Anwachsen der Ionen durch Kondensation erklärt werden: Um ein derartiges Anwachsen durch Kondensation zu erreichen, müßte das entspre-

chende kondensierende Gas in sehr großen Konzentrationen vorhanden sein. Um die gemessene relative Häufigkeit von Ionen mit  $m \geq 900$  von  $\approx 0.003$  durch Kondensationswachstum erklären zu können, müßte, nach Gleichung 6.1 ( $X$ )  $\geq 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  sein, falls die Molekülmasse von  $X \approx 100 \text{ amu}$  ist. Bei einer solchen Konzentration von  $X$  müßten allerdings auch die mittleren Ionen in größerer relativer Häufigkeit als der gemessenen vorhanden sein. Eine weitere Möglichkeit, die Häufigkeit der großen Ionen zu erklären, besteht in der Anlagerung kondensierbarer Gase  $X$  mit sehr großen Molekülmassen, allerdings würden auch solche Gase  $X$  das Wachstum der mittleren Ionen beeinflussen. Dies wurde nicht beobachtet, und es wurden bisher noch keine kondensierbaren Gase mit solchen Molekülmassen in der Atmosphäre gefunden.

Eine dritte Möglichkeit, die großen Ionen zu erklären, ist folgende: Bei den großen Ionen kann es sich um kleine geladene Aerosolpartikel handeln, die durch Anlagerung von kleinen oder mittleren Ionen an Aerosolpartikel  $AP$  entstanden sind. Die Bildungsrate solcher geladener Aerosolpartikel mit einem bestimmten Radius  $CAP(r)$  ist (nach [Hoppel, 1985]):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(CAP(r)) = & (AP(r)) \cdot \beta(r) \cdot n_i - (CAP(r)) \cdot \alpha_{i-CAP}(r) \cdot n_i \\ & - \sum_{r_2} (CAP(r)) \cdot (CAP(r_2)) \cdot \alpha_{CAP-CAP}(r, r_2) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Hier ist ( $n_i$ ) die Konzentration von Ionen,  $\beta(r)$  der Ratenkoeffizient für die Anlagerung eines Ions an ein Aerosolpartikel ( $\beta(r)$  steigt mit zunehmendem Radius der Aerosolpartikel). ( $AP$ ) ist die Konzentration elektrisch neutraler, ( $CAP(r)$ ) die Konzentration geladener Aerosolpartikel mit dem Radius  $r$ .  $\alpha_{i-CAP}(r)$  und  $\alpha_{CAP-CAP}(r, r_2)$  sind die Rekombinations Koeffizienten für die Rekombination von Aerosolpartikeln mit Radius  $r$  und kleinen und mittleren Ionen und die Rekombination entgegengesetzt geladener Aerosolpartikel mit  $r$  und  $r_2$ . Dabei wurde angenommen, daß die Konzentration positiver Ionen gleich der Konzentration negativer Ionen ist.

### 6.7.1 Entstehung geladener Aerosolpartikel

Im folgenden wird untersucht, ob die zur Bildung geladener Aerosolpartikel notwendigen, neutralen Aerosolpartikel durch Rekombination von Clusterionen entstehen können. Die Bildung von Aerosolpartikeln durch die Rekombination negativer und positiver Clusterionen wurde erstmals von Arnold [1980] vorgeschlagen und von Turco et al. [1998, 2000] in Modellrechnungen untersucht. Bei für die untere Troposphäre typischen Ionen-Konzentrationen von  $\approx 5000 \text{ cm}^{-3}$  beträgt die mittlere Lebensdauer eines Ions gegenüber Rekombination ca. 150 s. Innerhalb dieser Zeit entsteht also eine Verteilung neutraler Molekülcluster. Abbildung 6.11 zeigt geglättete Massenverteilungen von negativen und positiven Ionen (die Massenverteilungen wurden aus den in Abbildung 6.4 gezeigten Hochpassmoden-Spektren berechnet). Aus diesen Massenverteilungen wurde die Massenverteilung neutraler Cluster, die bei Rekombination der Clusterionen entsteht, berechnet.

Laaksonen and Kulmaala [1991] haben in Modellrechnungen bestimmt, unter welchen Bedin-

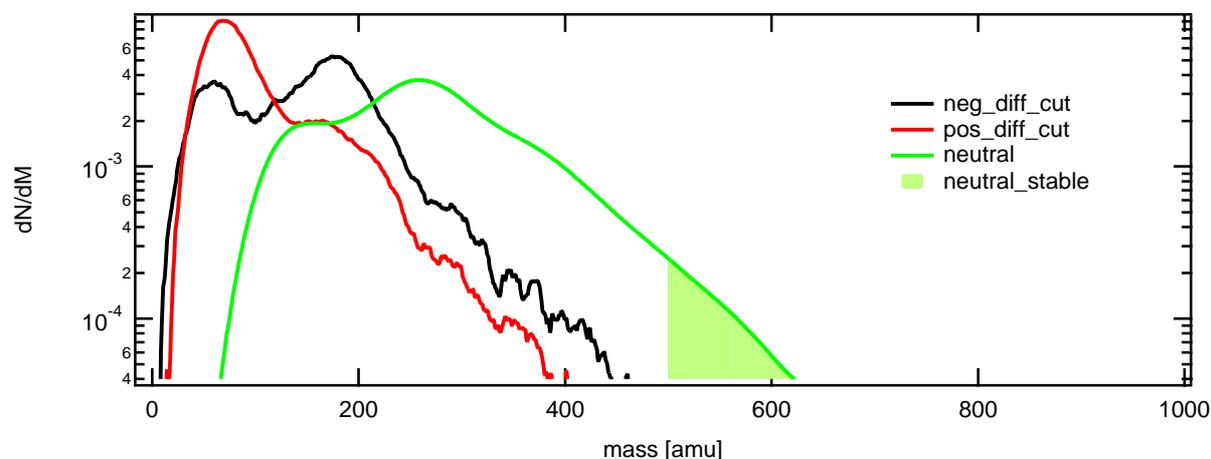


Abbildung 6.11: Massenverteilung negativer und positiver Ionen, und daraus berechnete Massenverteilung neutraler Cluster.

gungen neutrale Cluster der Form  $A_aW_w$  ( $A = \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $W = \text{H}_2\text{O}$ ) stabil sind. Nach deren Modell sind unter den Bedingungen, bei denen die Spektren gemessen wurden ( $T \approx 225 \text{ K}$ ,  $(\text{H}_2\text{O}) \approx 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ), neutrale Cluster mit  $a = 3 - 4$  und  $w \approx 6$  stabil (siehe auch Kapitel 2.2.2). Ein neutraler  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Cluster mit  $m \gtrsim 500$  ( $a \approx 4$ ,  $w \approx 5$ ) ist also unter den Bedingungen, die während der Messung herrschten, stabil. Stabile neutrale Cluster sind in Abbildung 6.11 durch die hellgrüne Fläche angedeutet. Damit kann die Bildungsrate der durch Rekombination negativer und positiver Ionen entstandenen stabilen neutralen Cluster abgeschätzt werden:

$$J_{sc} \approx Q \cdot \frac{N_{neutral}(m > 500)}{N_{neutral}(m > 0)} \approx 1.1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1} \quad (6.4)$$

Dadurch können innerhalb einer Stunde  $\approx 4000 \text{ cm}^{-3}$  stabile neutrale Cluster gebildet werden. Diese durch Rekombination gebildeten neutralen Cluster können sich durch folgende Prozesse unterschiedlich weiterentwickeln bzw. abgebaut werden.

1. Abbau durch Koagulation mit einem bereits existierenden Aerosolpartikel.
2. Weiteres Anwachsen durch Kondensation kondensierbarer Spurengase.
3. Wachstum durch Koagulation mit einem anderen, durch Rekombination gebildeten Cluster.
4. Anlagerung eines negativen oder positiven Ions.

Durch Prozess 4 werden die neutralen Cluster zu geladenen Aerosolpartikeln *CAP*, die von LIOMAS als große Ionen gemessen werden können. Im folgenden soll nun untersucht werden, ob die durch Prozess 4 entstandenen *CAP* die von LIOMAS gemessenen großen Ionen erklären

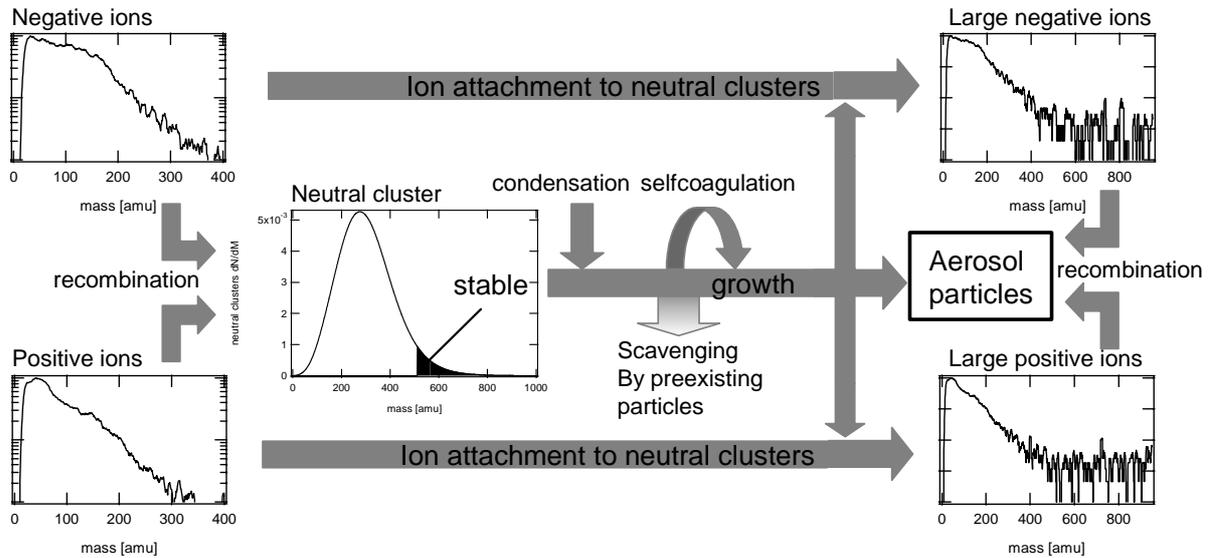


Abbildung 6.12: Schema des Modells zur Entstehung geladener Aerosolpartikel. Das Schema zeigt die Prozesse, die in dem Modell Betrachtet werden. Details siehe Text.

können.

Nach Gleichung 6.3, wird die Bildung geladener Aerosolpartikel in erster Linie durch die Konzentration der neutralen Aerosolpartikel und der Ionen bestimmt. Die Konzentration der Ionen wurde gemessen, allerdings ist die Konzentration der neutralen Aerosolpartikel nicht bekannt. Da bisher keine Methode existiert, um die Konzentration von Aerosolpartikeln, deren Durchmesser  $< 3$  nm sind, messen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein stark vereinfachtes theoretisches Modell entwickelt, daß die Evolution der neutralen Cluster beschreibt. Damit kann die Konzentration der neutralen Aerosolpartikel und damit die Konzentration geladener Aerosolpartikel  $CAP$  abgeschätzt werden.

## 6.7.2 Modell zur Entstehung geladener Aerosolpartikel

Im folgenden werden kurz einige Eigenschaften des Modells beschrieben, mit dem die Evolution neutraler und geladener Aerosolpartikel untersucht wurde.

Das Modell betrachtet Quellen und Senken neutraler Aerosolpartikel und berechnet die zeitliche Entwicklung der Größenverteilung neutraler Aerosolpartikel. Daraus bestimmt das Modell für bekannte Ionenkonzentrationen die Konzentration großer Ionen mit  $m > 600$  amu. Das Modell ist ein kinetisches Modell, das heißt, es berechnet, in Zeitschritten die Stoßwahrscheinlichkeiten der vier oben genannten Prozesse. Die hier verwendeten Ratenkoeffizienten für die einzelnen Prozesse wurden von Yu and Turco [2001] theoretisch bestimmt. Der Massenbereich, für den das Modell die Massenverteilung der neutralen Cluster berechnen soll, kann zu Beginn eines

Modellaufes frei gewählt werden.

Im folgenden wird für die Aerosolpartikel häufig der Begriff "neutrale Cluster" verwendet, um zwischen den durch Rekombination neu entstandenen und bereits existierenden Aerosolpartikeln begrifflich unterscheiden zu können. Abbildung 6.12 zeigt eine schematische Darstellung der Prozesse, die von dem Modell berücksichtigt werden.

## Quellen

Als Quelle für neutrale Aerosolpartikel wird die Rekombination kleiner und mittlerer Ionen betrachtet. Die Bildungsrate ist in Gleichung 6.4 gegeben. Das Modell berücksichtigt dabei, daß die mittleren Ionen durch Anlagerung von Schwefelsäure an kleine Ionen gebildet wird. Da Schwefelsäure photochemisch gebildet wird, variiert die Bildungsrate von Schwefelsäure mit der Sonneneinstrahlung. Messungen des Tagesganges von Schwefelsäure finden sich beispielsweise bei [Uecker, 2002][Berresheim et al., 2000][Jefferson et al., 1998]. Die Messungen zeigen, daß die Bildung von Schwefelsäure sehr gut mit der Sonneneinstrahlung korreliert. Die Messungen zeigen auch, daß nachts ohne Sonneneinstrahlung praktische keine gasförmige Schwefelsäure mehr vorhanden ist, da die tagsüber gebildete Schwefelsäure schnell an der Oberfläche bereits vorhandener Aerosolpartikel kondensiert. Als einfache Näherung der atmosphärischen Schwefelsäure-Konzentration wird in dem Modell daher ein "semi"-sinusförmiger Verlauf der Schwefelsäure-Konzentration zwischen 6:00 und 18:00 Uhr angenommen. Die maximale Konzentration der Schwefelsäure kann in dem Modell variiert werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden die mit Hilfe der in Abschnitt 6.6.1 beschriebenen Methode bestimmten Konzentrationen von Schwefelsäure verwendet. In dem Modell wird angenommen, daß die Schwefelsäurekonzentration Nachts auf 0.001% des Maximalwertes zurückgeht. Dadurch findet nachts praktisch keine Produktion stabiler neutraler Cluster statt.

## Zeitliche Entwicklung der Größenverteilung

Zu Beginn eines Modellaufes kann die Zahl bereits existierender neutraler Cluster festgelegt werden. Diese neutralen Cluster können durch Anlagern von Schwefelsäuremolekülen anwachsen. Der Ratenkoeffizient für die Anlagerung eines Schwefelsäuremoleküls wird in dem Modell als konstante Größe behandelt. In dem relevanten Bereich variiert er zwischen ca.  $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Schwefelsäuremolekül, das mit einem neutralen Cluster zusammengestoßen ist, sich an den Cluster anlagert kann vor einem Modellauf eingestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit zum Anwachsen besteht darin, daß zwei neutrale Cluster koagulieren können. Dieser Prozess wird auch als "Selbstkoagulation" bezeichnet. Die Ratenkoeffizienten für diesen Prozess werden von dem Modell ebenfalls als konstante Werte betrachtet. Nach den Berechnungen von Yu and Turco [2001] variieren sie in einem Bereich bis ca. 30 000 amu zwischen  $2.5 \cdot 10^{-10}$  und  $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Bei einer zukünftigen Weiterentwicklung des Modells sollte dazu übergegangen werden, größenabhängige Ratenkoeffizienten zu verwenden.

## Senken

Neutrale Cluster, die über den gewählten Massenbereich des Modells anwachsen, werden von dem Modell nicht weiter berücksichtigt. Damit stellt das Anwachsen neutraler Cluster über den Massenbereich hinaus eine Senke dar. Durch eine entsprechend große Wahl des Massenbereiches können Randeffekte allerdings vermieden werden. Die wichtigste Senke stellt in dem Modell eine monomodale Größenverteilung bereits existierender Aerosolpartikel dar. Die Konzentration und Größe dieser Verteilung kann zu Beginn eines Modellaufes gewählt werden. Dabei wird durch die Wahl der Größe dieser Verteilung der Ratenkoeffizient für das Anlagern der neutralen Cluster an die bereits existierenden Aerosolpartikel bestimmt.

## Qualität des Modells

Bei der Entwicklung des Modells wurden einige stark vereinfachende Annahmen gemacht. Die Aussagen der Modellrechnungen können daher nicht als endgültige Resultate betrachtet werden. Es ist nicht zu erwarten, daß die Resultate vollständig mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Das Modell gibt allerdings die Möglichkeit zu verstehen, ob der vorgeschlagene Entstehungsmechanismus der großen Ionen plausibel ist.

Um die Aussagefähigkeit des Modells zu testen, wurde versucht, Ergebnisse des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells mit Simulationen des AEROFOR Modells aus [Laaksonen et al., 2000] zu vergleichen. Im Anhang sind die Ergebnisse dieses Vergleiches gezeigt. Das AEROFOR Modell betrachtet eine detaillierte Verteilung prä-existenter Aerosolpartikel und es berücksichtigt prä-existente Aerosolpartikel als Senke für Schwefelsäure. Bei dem hier entwickelten Modell wird nur die Konzentration einer monomodalen Verteilung prä-existenter Aerosolpartikel variiert. Auch wird in dem hier entwickelten Modell die Konzentration der Schwefelsäure unabhängig von der Konzentration prä-existenter Aerosolpartikel betrachtet. Allerdings zeigen beide Modelle ähnlich relative Verläufe. Besonders fällt auf, daß bei dem, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, Modell die Aerosolpartikel nicht so stark anwachsen werden, wie in dem AEROFOR Modell. Wahrscheinlich liegt das daran, daß besonders mit zunehmendem Aerosol-Partikeldurchmesser der Ratenkoeffizient für die Koagulation und die Anlagerung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zunimmt, also in dem hier entwickelten Modell stark unterschätzt wird.

### 6.7.3 Vergleich des Modells mit den Messungen

Abbildung 6.13 und 6.14 zeigen die Resultate zweier Modell-Läufe, die für unterschiedliche atmosphärische Bedingungen gerechnet wurden. In Abbildung 6.13 wurde eine typische Hintergrundsituation simuliert. Die Bildungsrate neutraler Cluster und die Schwefelsäurekonzentration (hier wurde angenommen, daß es sich bei der im vorhergehenden Kapitel bestimmten Konzentration kondensierbarer Spurengase um Schwefelsäure handelt), die in das Modell eingehen, wurden aus den Spektren in Abbildung 6.4 berechnet. Abbildung 6.14 zeigt die Simulation einer verschmutzten Luftmasse mit hohen Konzentrationen kondensierbarer Spurengase. Im folgenden

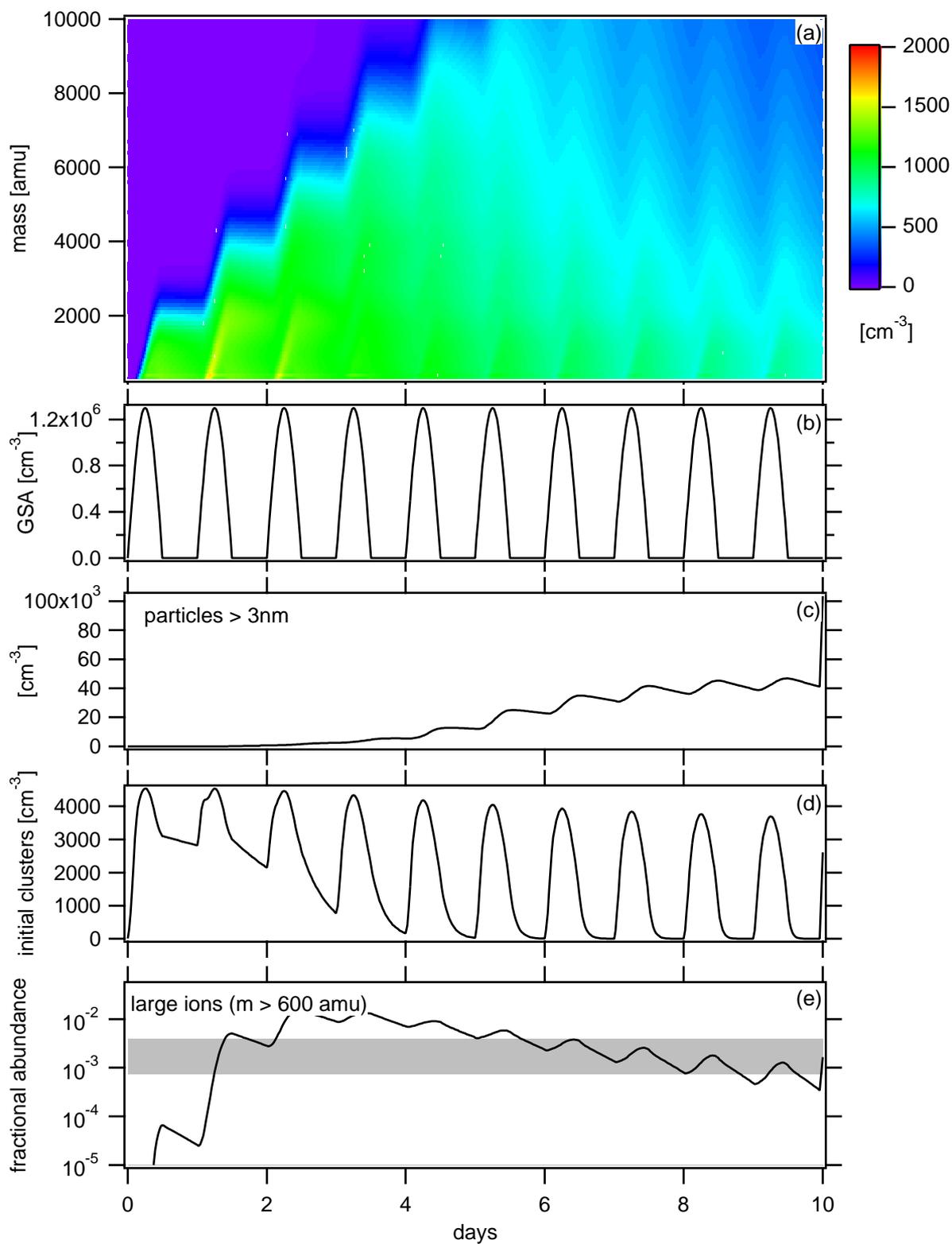


Abbildung 6.13: Modellrechnung zur Größenverteilung neutraler Cluster im Hintergrundfall . Details siehe Text.

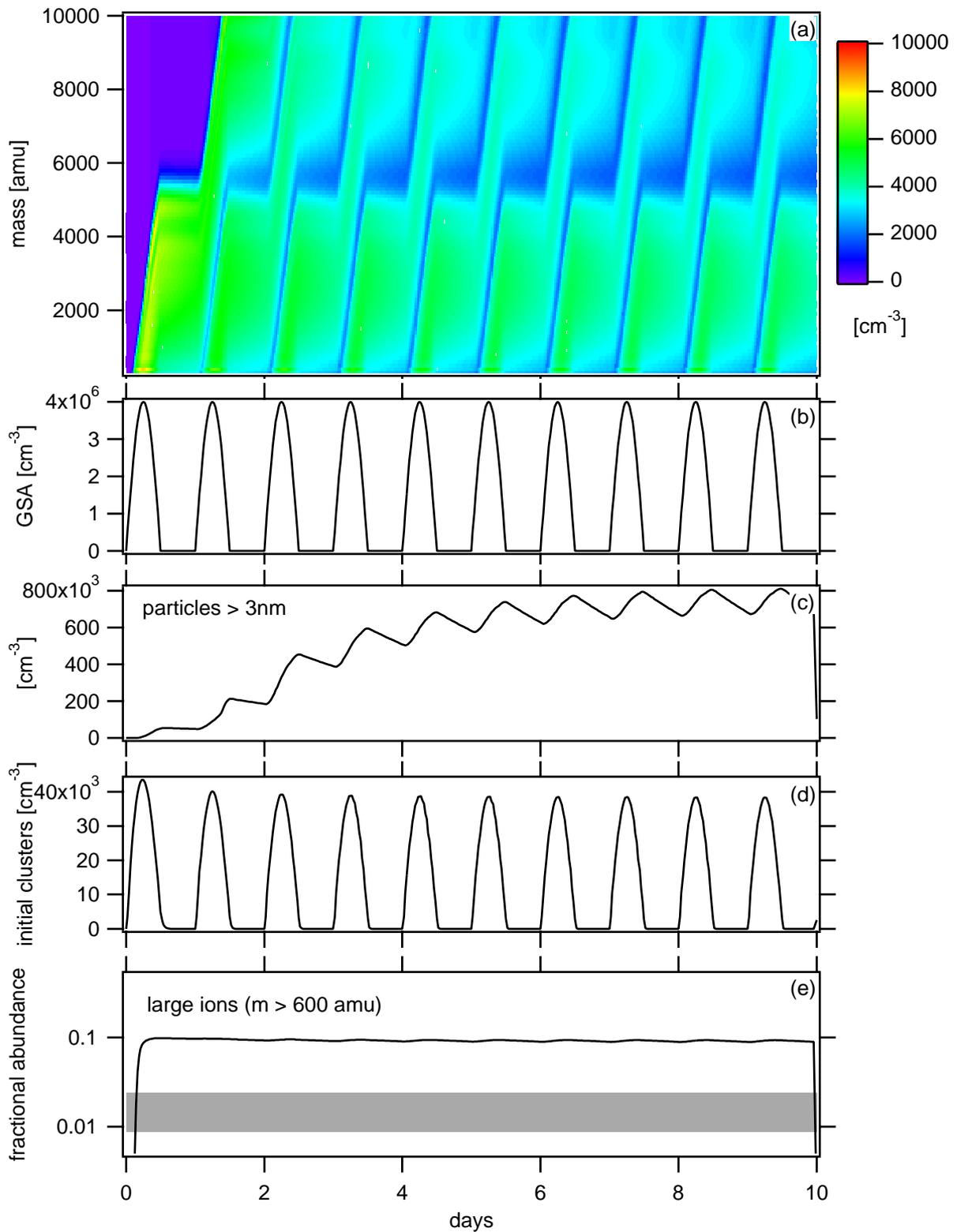


Abbildung 6.14: Modellrechnung zur Größenverteilung neutraler Cluster. Im Fall verschmutzter Luftmassen. Details siehe Text.

Modellparameter	Hintergrund	Verschmutzte Luftmasse
Integrationszeit	30 Minuten	30 Minuten
Massenbereich	500 - 30 000 amu	500 - 60 000 amu
Bildungsrate neutraler Cluter	$1.1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$15 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
Maximale $\text{H}_2\text{SO}_4$ Konzentration	$1.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Ratenkoeffizient für Anlagerung von $\text{H}_2\text{SO}_4$ Molekülen	$1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Wahrscheinlichkeit für Anhaften von $\text{H}_2\text{SO}_4$ an neutrale Cluster	50 %	50 %
Ratenkoeffizient für Selbstkoagulation	$2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Durchmesser der Prä- existenten Aerosol Partikel	100 nm	100 nm
Konzentration der Prä- existenten Aerosol Partikel	$100 \text{ cm}^{-3}$	$100 \text{ cm}^{-3}$
Ratenkoeffizient für Anlagerung an Prä- existentes Aerosols	$1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Ratenkoeffizient für das Anlagern von Ionen an neutrale Cluster	$2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Ionenkonzentration	$5000 \text{ cm}^{-3}$	$5000 \text{ cm}^{-3}$

Tabelle 6.3: Verwendete Parameter für die in Abbildung 6.13 (Hintergrund) und 6.14 (verschmutzte Luft) gezeigten Resultate des Modells. Für die Ratenkoeffizienten wurden Mittelwerte aus [Yu and Turco, 2001] angenommen

wird zunächst auf die Simulation der Hintergrundsituation eingegangen. In Abschnitt 6.8 wird auf die Simulation verschmutzter Luftmassen eingegangen.

Abschnitt (a) zeigt farbig kodiert die Konzentration der neutralen Cluster als Funktion deren Masse und der Zeit. Abschnitt (b) zeigt den angenommenen Verlauf der Schwefelsäure-Konzentration. Abschnitt (c) zeigt die Konzentration von neutralen Clustern, die größer als 3 nm gewachsen sind. Abschnitt (e) zeigt die Konzentration der durch Rekombination kleiner und mittlerer Ionen entstandenen neutralen Cluster. Abschnitt (e) zeigt die relative Häufigkeit von Ionen mit  $m > 600$  amu, die durch Anlagern von Ionen an neutrale Cluster entstanden sind. Der grau unterlegte Bereich zeigt die Bandbreite der in typischen Hintergrundsituationen gemessenen Ionen mit  $m > 600$ . In Tabelle 6.3 sind die verwendeten Parameter zusammengestellt. Der Massenbereich wurde bis 30 000 amu gewählt. Das Modell simuliert die Entwicklung der neutralen Cluster über einen Zeitraum von zehn Tagen. Dabei wurde alle 30 Minuten eine neue Massenverteilung berechnet. Der Modellauf beginnt um 6.00 Uhr des ersten simulierten Tages. Zu Beginn des Modellaufes sind keine neutralen Cluster vorhanden.

### Massenverteilung neutraler Cluster

In Abbildung 6.13 (a) erkennt man, daß innerhalb der ersten  $\approx 6$  Stunden ca.  $1000 \text{ cm}^{-3}$  neutrale Cluster bis  $m = 1500 \text{ amu}$  gewachsen sind. Gegen 16 Uhr des ersten Tages erreicht die Massenverteilung ein Maximum. Die größten neutralen Cluster haben bereits  $m \approx 3000 \text{ amu}$  erreicht. Mit der stark abnehmenden Konzentration der Schwefelsäure stagniert das Wachstum der neutralen Cluster. Im Laufe der Nacht zwischen dem ersten und zweiten Tag nimmt die Konzentration der neutralen Cluster durch Koagulation an prä-existenten Aerosolpartikeln ab, bis am nächsten Tag die Schwefelsäurekonzentration wieder ausreicht, um die Cluster wachsen zu lassen. Dabei fällt auf, daß neutrale Cluster, die in der Nacht gebildet wurden, ohne Schwefelsäure nicht wachsen konnten, mit dem Einsetzen der Schwefelsäureproduktion aber schnell zu wachsen beginnen. Dies führt zur Ausbildung der Flanken mit hohen Partikelkonzentrationen, die jeweils mit einsetzender Schwefelsäureproduktion in Abbildung 6.13 (a) auftreten.

Dieser Ablauf wiederholt sich ähnlich im Lauf der nächsten Tage. Ab dem vierten Tag ist die Gesamtzahl der neutralen Cluster so stark angestiegen, daß durch Koagulation die Konzentration der neutralen Cluster merklich beeinflußt wird. Dadurch nimmt besonders die Zahl der relativ großen neutralen Cluster mit  $m \gtrsim 8000 \text{ amu}$  nicht mehr so stark zu. Durch Selbstkoagulation können die neutralen Cluster durch die bereits vorhandenen großen neutralen Cluster zwar schnell wachsen, allerdings nimmt deren Konzentration immer weiter ab. Mit fortschreitender Zeit reicht die Massenverteilung der neutralen Cluster zu immer größeren Massen, gleichzeitig wird die Verteilung aber auch immer flacher.

### Konzentration der Partikel mit $D > 3 \text{ nm}$

Abbildung 6.13 (c) zeigt die Konzentration von neutralen Clustern mit  $D > 3 \text{ nm}$ . Unter der Annahme, daß die Dichte der neutralen  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  Cluster  $\rho = 1.4 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ist, findet man, daß der Durchmesser der als kugelförmig angenommenen neutralen Cluster mit  $m \gtrsim 10\,000 \text{ amu}$  größer als  $3 \text{ nm}$  ist. Der Massenbereich wurde bei diesem Modellauf bis  $30\,000 \text{ amu}$  gewählt, dadurch konnte innerhalb der simulierten 10 Tage nur ein vernachlässigbarer Teil der neutralen Cluster über den Massenbereich hinaus wachsen. Die Konzentration der neutralen Cluster mit  $D > 3 \text{ nm}$  entspricht daher einfach der Konzentration aller neutralen Cluster mit  $10\,000 < m < 30\,000 \text{ amu}$ . In Abbildung 6.13 (c) man, daß ab dem dritten Tag die neutralen Cluster diese Größe erreicht haben. Tagsüber steigt die Konzentration dieser Cluster, nachts nimmt sie wieder ab. Während der letzten Tage des Modellaufs werden sich die Tagesgänge der Partikelkonzentrationen immer ähnlicher. Mit zunehmender Gesamtzahl der Partikel spielt die Selbstkoagulation eine immer größere Rolle. Die tagsüber neugebildeten Partikel gehen nachts wieder verloren.

### Bildungsrate neutraler Cluster

Abbildung 6.13 (d) zeigt die Konzentration der durch Rekombination kleiner und mittlerer Ionen neugebildeten neutralen Cluster. Die Bildungsrate ist gut mit der Schwefelsäurekonzentration korreliert. Solange noch Schwefelsäure produziert wird, wachsen die neutralen Cluster. Daher fällt deren Konzentration solange steil ab, bis die Schwefelsäurekonzentration  $\approx 0 \text{ cm}^{-3}$ .

Während der ersten sechs Tage ist die Gesamt-Konzentration der neutralen Cluster noch relativ klein, daher nimmt die Konzentration der neugebildeten neutralen Cluster durch Koagulation nachts nicht so stark ab. Ungefähr ab dem siebten Tag geht Nachts ca. 1/3 der neugebildeten neutralen Cluster durch Selbstkoagulation bzw. Koagulation an prä-existenten Aerosolpartikeln verloren. Die Tagesgänge der neugebildeten neutralen Cluster sind ab dem sechsten Tag annähernd konstant.

### Große Ionen

Im Modell wird die Bildungsrate großer Ionen  $CAP$  mit  $m > 600$  amu vereinfacht betrachtet. Dabei wird angenommen, daß der Ratenkoeffizient  $\beta(r)$  und der Rekombinationskoeffizient  $\alpha_{CAP}(r)$  nicht vom Durchmesser geladener bzw. neutraler Aerosolpartikel abhängig ist. Die Rekombination entgegengesetzt geladener Aerosolpartikel wird vernachlässigt. Dann kann die Bildungsrate der großen Ionen  $CAP$  mit  $m > 600$  amu nach Gleichung 6.3 vereinfacht geschrieben werden als:

$$\frac{d}{dt}(CAP) = (n_i) \cdot \beta(r) \cdot (AP) - (n_i) \cdot \alpha_{CAP}(r) \cdot (CAP). \quad (6.5)$$

Abbildung 6.13 (e) zeigt die relative Häufigkeit von Ionen mit Massen  $m > 600$  amu, die durch Anlagerung von kleinen und mittleren Ionen an neutrale Cluster gebildet wurden. Dabei werden nur Ionen betrachtet, die von LIOMAS gemessen werden können. Wie in Kapitel 3 beschrieben ist, sinkt die Nachweiseffizienz des Channeltrons mit zunehmender Ionenmasse (siehe auch [Galileo, 1991]). In der Arbeit von [Eichkorn, 2001] wurde die Nachweisempfindlichkeit bis zu  $m = 5000$  amu untersucht. Da die Grenze, ab welcher Masse die Ionen von LIOMAS nicht mehr effizient nachgewiesen werden, nicht bekannt ist, werden in dem Modell Ionen mit  $m < 8000$  amu berücksichtigt. Die relative Häufigkeit von Ionen mit  $m > 600$  amu steigt innerhalb des ersten Tages stark an und erreicht um 12:00 Uhr des zweiten Tages ein erstes Maximum von  $9 \cdot 10^{-4}$ . In der folgenden Nacht sinkt die relative Häufigkeit auf  $4.5 \cdot 10^{-4}$ , bis sie mit einsetzender Schwefelsäureproduktion am nächsten Morgen wieder stark ansteigt. Der Verlauf in den folgenden Tagen ist dann recht ähnlich. Die grau Fläche in Abbildung 6.13 (e) entspricht dem Bereich relativer Häufigkeit, in dem während der Meßflüge Ionen mit  $m > 600$  amu detektiert wurden. Ab dem zweiten Tag stimmen die Bandbreite der gemessenen Werte mit den vom Modell berechneten gut überein.

### Interpretation

Das stark vereinfachende Modell liefert insgesamt recht plausible Trends, allerdings führen die sehr stark vereinfachenden Annahmen dazu, daß mit dem Modell keine quantitativ verlässlichen Aussagen getroffen werden können. Die zeitliche Entwicklung der modellierten Parameter ist sicherlich nicht sehr typisch für atmosphärische Bedingungen, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß zu irgendeinem Zeitpunkt keine neutralen Cluster (wie zu Beginn des Modellaufes angenommen) vorhanden sind. Ab dem sechsten Tag sind sich bei allen berechneten Parametern die Tagesgänge auch relativ ähnlich. Desweiteren ist es sehr unwahrscheinlich, das eine Luftmasse

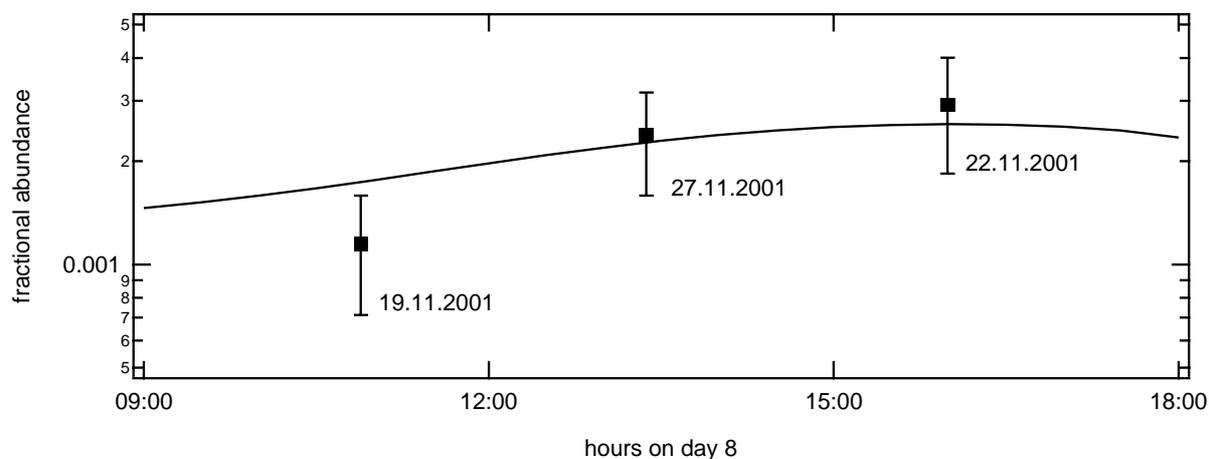


Abbildung 6.15: Vergleich gemessener relativer Häufigkeiten großer Ionen ( $m > 600$  amu) mit den vom Modell berechneten, am dritten Tag der Modellsimulation

zehn Tage lang (typische Zeit für die Durchmischung der Troposphäre [Roedel, 1994]) so konstante Bedingungen erlebt, wie es im Modell angenommen wird. So würde eine Variation der Konzentration der Schwefelsäure, oder der prä-existenten Aerosolpartikel die Modellberechnungen erheblich verändern.

Die vom Modell berechneten Konzentrationen der Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm scheinen recht groß zu sein. Das Modell nimmt, wie bereits erwähnt an, daß sie Reaktionskoeffizienten für die Koagulation konstant sind. Dadurch wird die Selbstkoagulation der Partikel mit  $D > 3$  nm unterschätzt und damit deren Konzentration überschätzt. Möglicherweise wird vom Modell auch die Senke dieser Partikel durch die prä-existenten Aerosolpartikel unterschätzt, da zur Vereinfachung eine einzige monomodale Verteilung prä-existenter Aerosolpartikel angenommen wurde. Die vom Modell berechnete Konzentration der Partikel mit  $D > 3$  nm umfaßt in dem beschriebenen Modellauf Partikel mit  $2.8 > D > 4$  nm (unter der Annahme, daß die Partikel sphärische Teilchen mit einer Dichte von  $1.4 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  sind). Möglicherweise sind bisher so hohe Konzentrationen von Aerosolpartikeln mit  $D > 3$  nm nicht beobachtet worden, weil die Nachweisefizienz der hierzu üblicherweise verwandten optischen Partikelzählern im Bereich von 3 nm sehr gering ist. Kulmala et al. [2000] haben die Bildung von Aerosolpartikeln mit  $D > 3$  nm durch Kondensation an neutralen Clustern untersucht. Die Modellrechnungen können die Beobachtungen unter der Annahme, daß die neutralen Cluster Konzentrationen (1 - 3 nm) im Bereich von  $1 - 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  haben, gut erklären.

Abbildung 6.15 zeigt die von LIOMAS an verschiedenen Tagen zu verschiedenen Zeiten gemessenen relativen Häufigkeiten von Ionen mit  $m > 600$  amu. Zum Vergleich hierzu ist die vom Modell berechnete relative Häufigkeit von Ionen mit  $m > 600$  amu während des achten Tages gezeigt. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Messungen und das Modellergebnis relativ gut überein. Die vom Modell berechneten Resultate zeigen, daß die Tagesgänge der relativen Häufig-

keiten von Ionen mit  $m > 600$  amu sehr ähnlich sind, sofern man nur Modellresultate berücksichtigt, die älter als drei Tage sind. Dadurch ist es recht plausibel, daß die Ergebnisse von LIOMAS, auch wenn sie an unterschiedlichen Tagen in unterschiedlichen Luftmassen gemessen wurden, gut mit dem Modell übereinstimmen. Die gezeigten Daten wurden alle bei ähnlichen Konzentrationen der gemessenen Spurengase und meteorologischen Bedingungen gemessen. Die vom Modell berechnete relative Häufigkeit von Ionen mit  $m > 600$  amu ist von der gewählten oberen Nachweisgrenze des LIOMAS abhängig. Im Modell wurde als obere Nachweisgrenze 8000 amu gewählt. Diese sollte in Laborexperimenten überprüft werden. Der relative Verlauf wird durch die Wahl einer anderen oberen Nachweisgrenze im Modell allerdings nur unwesentlich verändert.

Mit Hilfe des Modells kann die Natur der großen Ionen gut verstanden werden. Zusammen mit den Erkenntnissen über die kleinen und mittleren Ionen liefern die von LIOMAS gemessenen Ionen-Massenverteilungen ein umfassendes Bild atmosphärischer Ionen-Prozesse. Besonders im Hinblick auf die Bildung sekundärer Aerosolpartikel liefern die LIOMAS-Daten wichtige Informationen.

## 6.8 Ionenwachstum in verschmutzter Luft

Im Zusammenhang mit der Fragestellung des Projektes CONTRACE wurden während der ersten Meßkampagne gezielt Luftmassen untersucht, die durch unterschiedliche Hebungsprozesse aus der planetaren Grenzschicht in die obere Troposphäre gelangt sind. Von besonderem Interesse waren dabei solche Luftmassen, die aus Regionen mit stark antropogenem Einfluß in die obere Troposphäre gehoben wurden. Mit Hilfe der umfangreichen meteorologischen Vorhersagen und den Vorhersage-Modellrechnungen der TU München und des MPI für Chemie konnten solche stark antropogen beeinflussten Luftmassen mit Ursprung in Nordamerika bzw. Europa mehrfach in der oberen Troposphäre mit der Falcon gefunden werden. Die Luftmassen, die europäische Beeinflussung erfahren hatten, wurden vorwiegend in geringeren Flughöhen angetroffen, und konnten daher nicht immer von LIOMAS gemessen werden.

### 6.8.1 Interkontinentale Abgasfahne

#### Der Flug am 27.11.2001

Abbildung 6.16 zeigt den Zeitverlauf relativer Häufigkeiten negativer (a) und positiver (b) Ionen mit Massen  $m > 150$  amu,  $m > 300$  amu und  $m > 500$  amu. Abbildung 6.16 (c) zeigt die Bildungsrate neutraler Cluster mit  $m > 500$  amu, die durch Rekombination negativer und positiver Ionen gebildet werden. Abbildung 6.16 (d) zeigt den Verlauf der Flughöhe und der Temperatur, 6.16 (e) den Verlauf der relativen Feuchtigkeit und die Ozonkonzentration. In Abbildung 6.16 (f) sind die Konzentrationen von NO und NO<sub>y</sub>, in 6.16 (g) die Konzentration von CO gezeigt.

Ausgangsbasis dieses Fluges war Oberpfaffenhofen (48° N, 11° O). Von dort wurde um 11:52

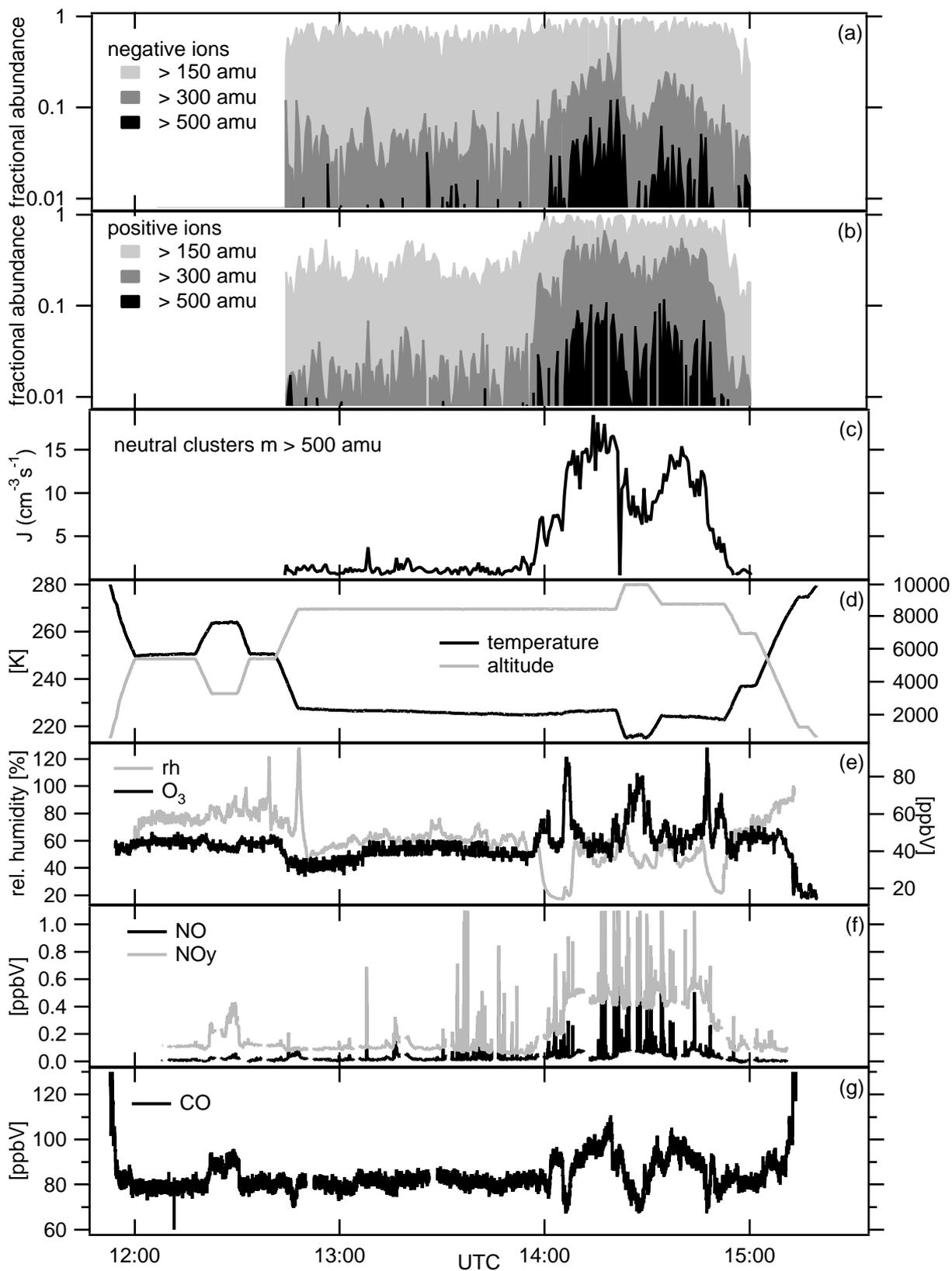


Abbildung 6.16: Daten des Fluges am 27.11.2001.

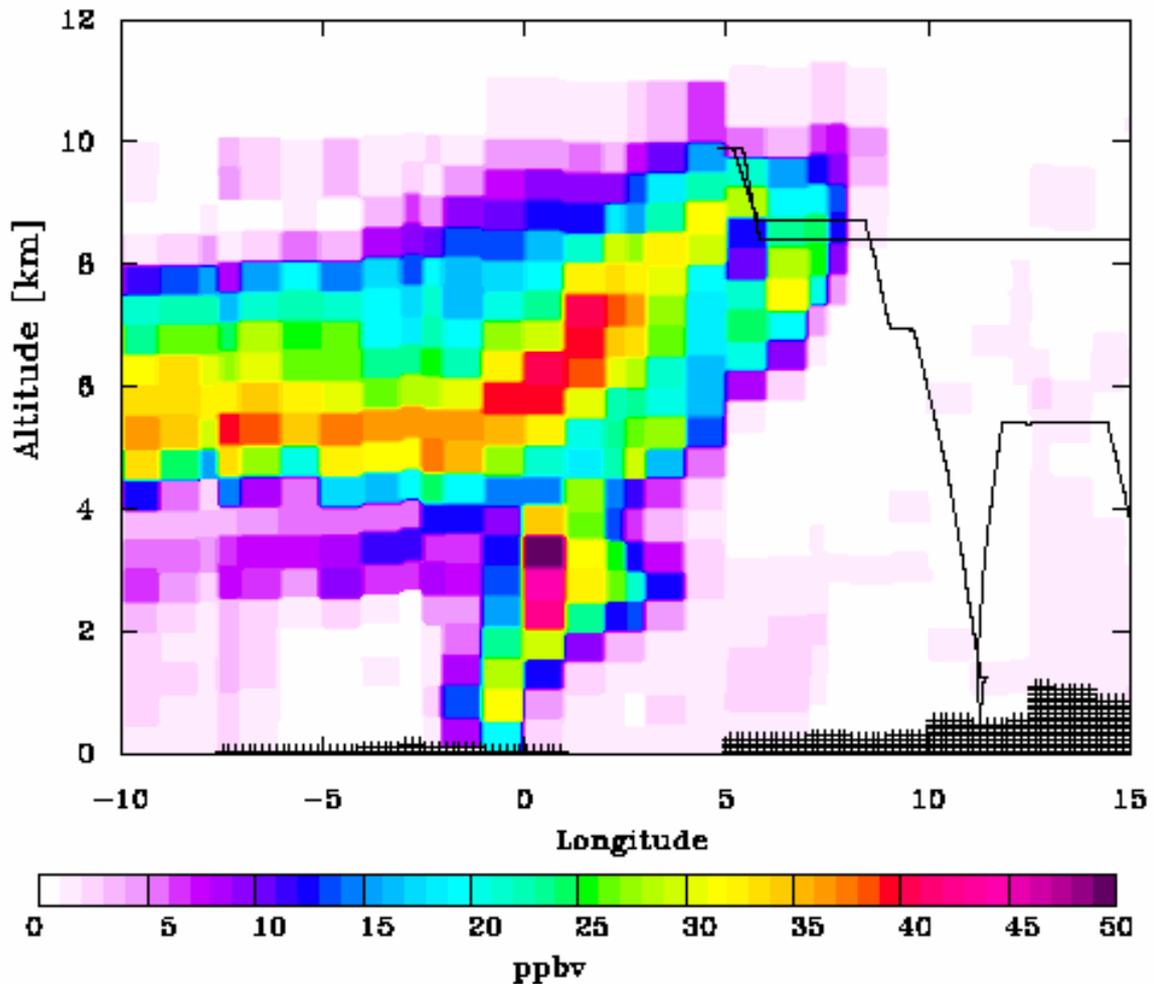


Abbildung 6.17: Vertikalschnitt in  $\approx 50.5^\circ$  Nördlicher Breite, durch die CO Tracer Trajektorien Rechnungen am 27.11.2001. Die Schwarze Linie zeigt den Flugweg der Falcon (aus [Stohl et al., 2003]).

Uhr in Richtung Osten gestartet. Nach Erreichen der Flughöhe 5400 m wurde LIOMAS eingeschaltet, und in östliche Richtung weiter geflogen. Noch vor Erreichen des Wiener Luftraumes wurde die Flughöhe für ca. 10 Minuten auf 3200 m reduziert. In dieser Zeit konnte mit LIOMAS nicht gemessen werden. Danach ging es wieder in 5400 m Höhe in Richtung Budapest, von dort wurde in 8415 m Höhe weiter in nordwestlicher Richtung geflogen. Mit Erreichen des belgischen Luftraumes wurde die Flughöhe auf 9900 m erhöht. Nach der Wende über Brüssel wurde in 8715 m Höhe der Flug in Richtung Oberpfaffenhofen fortgesetzt. Im Stuttgarter Luftraum begann dann der langsame Abstieg nach Oberpfaffenhofen. Während des ersten Flugabschnittes bis ca. 13:00 Uhr wurden mehrfach Wolken durchflogen, daher wurde die von LIOMAS in diesem

Teil des Fluges gemessenen Daten nicht ausgewertet.

Der Flug läßt sich in zwei Abschnitte unterteilen: während des Flugabschnittes von ca. 13:00 Uhr bis ca. 14:00 Uhr zeigen alle gemessenen Spurengase keine nennenswerten Variationen. Insbesondere zeigen die von LIOMAS gemessenen Massenverteilungen negativer und positiver Ionen keine große Variation. Die relative Häufigkeit kleiner negativer Ionen mit  $m \geq 150$  amu beträgt ca. 60 - 80 %, mittlere negative Ionen mit  $m \geq 300$  amu machen ca. 2 - 10 % aller Ionen aus. Es sind nur sehr wenige große Ionen mit  $m \geq 500$  amu vorhanden. Die relative Häufigkeit kleiner positiver Ionen mit  $m \geq 150$  amu variiert zwischen 20 und 40 %. Die mittleren positiven Ionen machen ca. 1 - 5 % aller Ionen aus und große positive Ionen mit  $m \geq 500$  amu sind nur mit sehr geringem Anteil vorhanden. Die in Abbildung 6.4 gezeigten Spektren wurden in diesem Teil des Fluges gemessen. Die in Abschnitt 6.7.1 besprochenen großen Ionen haben einen Anteil von  $\approx 0.1$  % an der Gesamtzahl der Ionen. Aufgrund der geringen Zählraten im oberen Massenbereich können diese Ionen nicht in Abbildung 6.16 dargestellt werden (Die in Abbildung 6.4 gezeigten Spektren bestehen aus 66 einzelnen Spektren, bei der in Abbildung 6.16 gewählten Darstellung wurden nur jeweils drei Spektren addiert). Diese Meßphase ist typisch für die sogenannte Hintergrundatmosphäre.

In Abschnitt des Fluges zwischen ca. 14:00 Uhr und 15:00 Uhr zeigen die an Bord der Falcon gemessenen Spurengase CO, NO und NO<sub>y</sub> deutliche Variationen. Dabei sind Variationen dieser drei Spurengase gut miteinander korreliert. Die Konzentration von CO steigt ab ca. 14:00 Uhr von ca. 80 ppbV auf maximal  $\approx 110$  ppbV um 14:18 Uhr. Mit dem Beginn des Aufstiegs auf 9900 m Flughöhe um ca. 14:21 Uhr sinkt die CO Konzentration dann auf Werte unter 70 ppbV. Mit dem Beginn des Abstiegs auf 8715 m Flughöhe steigt die CO Konzentration dann wieder auf bis zu  $\approx 100$  ppbV. Die Rechnungen der Universität Köln mit dem EURAD Modell sagen in diesem Flugabschnitt erhöhte SO<sub>2</sub> Konzentrationen voraus. Allerdings sind die Rechnungen nicht sehr detailliert, daher können die Modelldaten nicht mit den Flugdaten verglichen werden. Die Ozonkonzentration und die relative Luftfeuchtigkeit zeigen in diesem Abschnitt ebenfalls starke Variationen, zu Beginn und am Ende dieses Flugabschnittes steigt die Ozonkonzentration stark an und die relative Feuchtigkeit nimmt deutlich ab. Dies deutet zusammen mit FLEXPART Trajektorien Rechnungen stark darauf hin, daß in diese Luftmassen stratosphärisch beeinflusste Luft eingemischt wurde. Um ca. 15:30 Uhr mit Erreichen des höchsten Flugniveaus zeigt sich ebenfalls eine Abnahme der relativen Feuchte zusammen mit einem Anstieg der Ozonkonzentration. Hier wurde sehr wahrscheinlich die untere Stratosphäre erreicht.

Die relativen Häufigkeiten der negativen kleinen Ionen  $\geq 150$  amu bleiben in diesem Zeitraum weitgehend konstant bei  $\approx 60 - 80$  %, allerdings steigt die relative Häufigkeit der mittleren Ionen auf bis zu  $\approx 40$  % und die der negativen Ionen mit  $\geq 500$  amu auf bis zu  $\approx 10$  %. Die relative Häufigkeit kleiner positiver Ionen mit  $m \geq 150$  amu steigt auf ca. 80 - 90 %, die der mittleren Ionen mit  $m \geq 300$  auf ca. 50 % und die der großen, positiven Ionen mit  $m \geq 500$  amu auf bis zu  $\approx 6$  %. Dabei zeigt der Verlauf sowohl der negativen wie auch der positiven mittleren und großen Ionen eine sehr gute Korrelation mit der CO Konzentration: die relativen Häufigkeiten steigen bis ca. 14:15 Uhr stark an und sinken dann wieder im Flugabschnitt in 9900 m Höhe, bis sie um ca. 14:40 Uhr ein zweites Maximum erreichen.

### Meteorologische Situation

Bis zum 21.11.2001 hatte sich über dem zentralen Nordamerika über relativ lange Zeit ein Hochdruckgebiet gehalten. Dadurch konnten die Luftmassen der planetaren Grenzschicht über lange Zeit hinweg Verunreinigungen akkumulieren. Das Hochdruckgebiet wurde am 21.11.2001 von einem sich schnell ausdehnenden Tiefdruckgebiet das sich in Richtung der großen Seen bewegte aufgelöst. Vor einer sich im Zusammenhang mit dem Tiefdruckgebiet ausgebildeten Kaltfront konnten die Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht in einem sogenannten "warm conveyor belt" (WCB) über den Atlantik und von dort zwischen dem 24. und 26.11.2001 in die obere Troposphäre gehoben werden. Dadurch konnten die Luftmassen, die in der nordamerikanischen planetaren Grenzschicht viel Verunreinigungen aufgenommen hatten, schnell in Richtung Europa transportiert werden. Am 27.11.2001 erreichten diese stark belasteten Luftmassen Westeuropa. Auf Satellitenbildern dieser Tage erkennt man, daß diese nordamerikanische Abluffahne auf dem Weg nach Europa häufig von Wolkenbildung begleitet war. Detaillierte Informationen zur Meteorologischen Situation während des Fluges am 27.11.2001 finden sich im Anhang.

### Nordamerikanische Abluffahne

Das von der TU München betriebene Lagrang'sche Partikel Dispersion Modell FLEXPART, betrachtet den Eintrag eines bestimmten Tracers<sup>2</sup> in eine Luftmasse und berechnet unter Bezugnahme auf meteorologische Daten (entweder AVN (Aviation Modell Forecast) oder ECMWF (= European Centre for Medium-Range Weather Forecast)) dessen Konzentration und Verteilung im Verlauf der Zeit. Die Quellenstärke zur Bestimmung des Tracer- Eintrages wird mit Hilfe von Emissionskatastern bestimmt. Damit ist das Modell in der Lage, die Konzentration bestimmter Tracer, hier CO, in der vom Flugzeug gemessenen Luftmasse zu bestimmen. Abbildung 6.17 zeigt einen Vertikalschnitt, der mit Hilfe von FLEXPART berechneten CO Konzentration. Die angegebenen Konzentrationen sind die aus den Quellen stammenden CO Konzentrationen, diese müssen also zu den Hintergrund CO Konzentrationen addiert werden, um die tatsächliche CO Konzentration zu erhalten. Der Vergleich mit den CO Messungen an Bord der Falcon hat gezeigt, daß die Berechnungen des Modells sehr gut mit den Messungen übereinstimmt. Der in Abbildung 6.17 gezeigte Flugweg der Falcon zeigt, daß das Zentrum der Nordamerikanischen Abluffahne mit der Falcon nicht erreicht wurde. Allerdings wurden durchaus Bereiche mit deutlich erhöhten CO Konzentrationen durchflogen. Man erkennt auch gut, daß mit Erreichen der maximalen Flughöhe die CO Konzentration wieder abnimmt.

Die in Abbildung 6.16 gezeigten Erhöhungen relativer Häufigkeiten negativer Ionen mit  $m \geq 300$  und  $m \geq 500$  und die Erhöhung relativer Häufigkeiten positiver Ionen mit  $m \geq 150$ ,  $m \geq 300$  und  $m \geq 500$  ereignete sich während des Flugabschnittes, in dem die aus Nordamerika stammenden Luftmassen durchflogen wurden.

---

<sup>2</sup>Tracer ist hier ein Spurengas, dessen Verteilung durch das Modell berechnet wird. Im Rahmen der Kampagne CONTRACE wurde CO als Tracer verwandt.

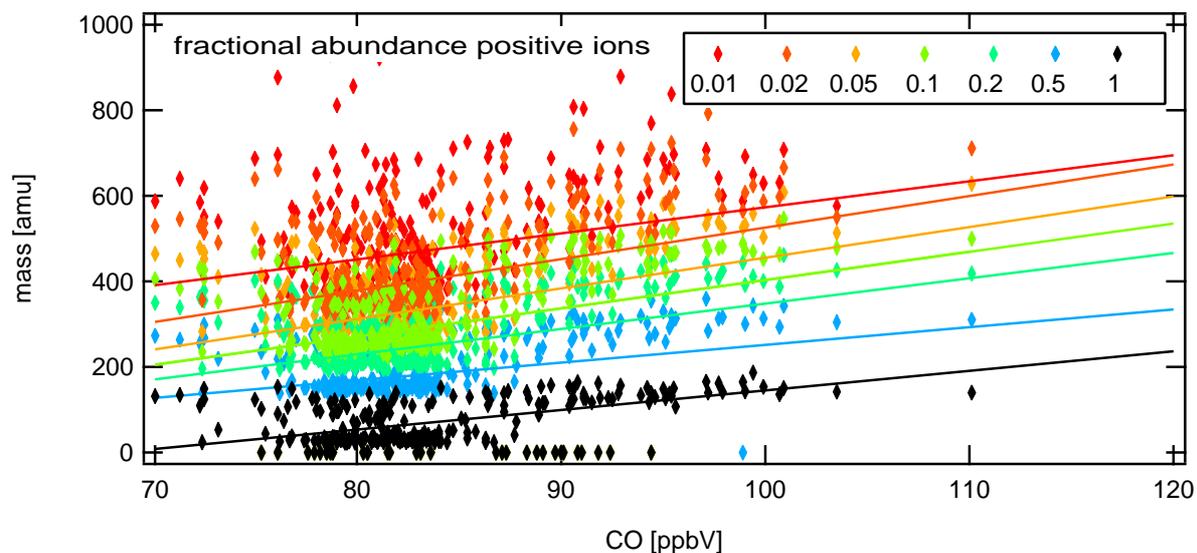


Abbildung 6.18: Abhängigkeit des Ionenwachstums von der gemessenen CO Konzentration. Meßpunkte einer Farbe repräsentieren die relative Häufigkeit, positiver Ionen. Die Darstellung zeigt also, ab welcher Masse in dem jeweiligen Spektrum Ionen mit einer bestimmten relativen Häufigkeit vorhanden sind. Mit abnehmender relativer Häufigkeit steigt die Masse der Ionen.

## 6.8.2 Ionenwachstum in Abhängigkeit der Luftverschmutzung

Im folgenden wird der Zusammenhang zwischen dem Anwachsen negativer und positiver Ionen in Schadstoff-belasteten Luftmassen genauer untersucht. Dazu wird vor allem das Spurengas CO als Indikator für verschmutzte Luftmassen verwandt. Neben der Methanoxidation ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe die wichtigste Quelle von CO. Daher ist es ein guter Indikator für antropogene Luftverschmutzungen. CO hat in der Troposphäre eine relativ lange Lebensdauer (ca. 30 - 90 Tage [Seinfeld and Pandis, 1998]) und eignet sich daher gut vor allem zur Detektion von Luftverschmutzungen, die relativ lange transportiert werden. Um den Zusammenhang zwischen Schadstoffbelastung einer Luftmasse und dem Anwachsen der Ionen besser quantifizieren zu können, wurden Wachstumsfaktoren der Ionen als Funktion der CO Konzentration bestimmt. Abbildung 6.18 zeigt die Masse, bei der positive Ionen verschiedene relative Häufigkeiten erreichen, als Funktion der CO Konzentration. Man erkennt in Abbildung 6.18, daß mit zunehmender CO Konzentration die Masse, ab der Ionen mit einer bestimmten relativen Häufigkeit vorhanden sind, zunimmt. Das heißt, daß Ionen mit zunehmender CO Konzentration größere Massen erreichen. Die Zunahme der zu den verschiedenen relativen Häufigkeiten gehörenden Massen korreliert gut mit der CO Zunahme und kann durch eine lineare Funktion näherungsweise beschrieben werden. Die Steigung dieser Näherungsgeraden beschreibt, wie die Ionen mit zunehmender CO Konzentration anwachsen. Mit diesen Wachstumsfaktoren ist es möglich, Hochpassmoden- Spektren zu berechnen, die in einer Luftmasse mit einer bestimmten CO Konzentration zu erwarten sind.

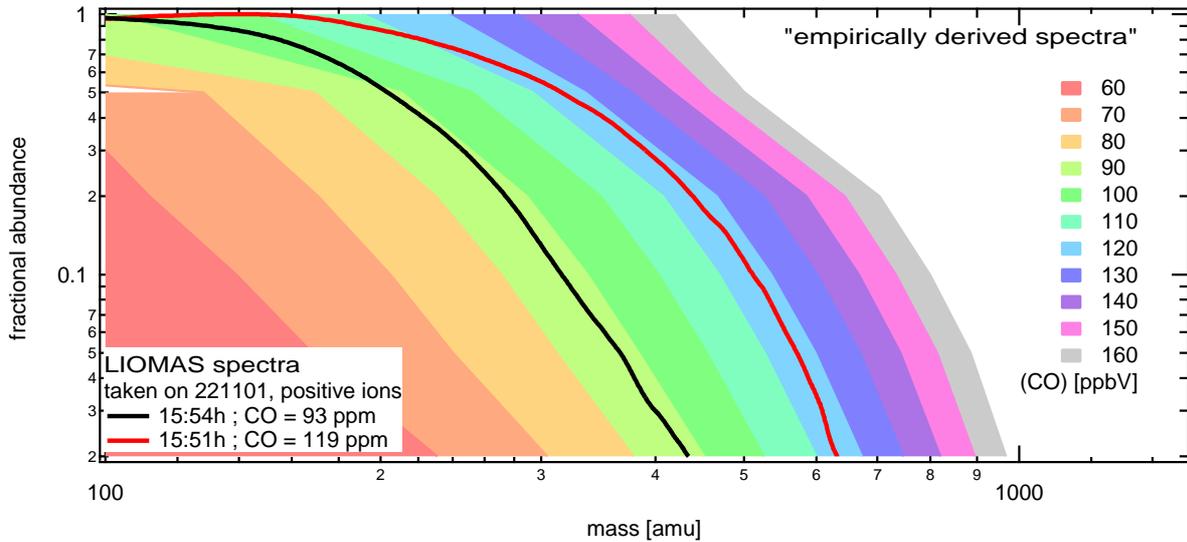


Abbildung 6.19: Hochpassmoden-Spektren positiver Ionen für verschiedene CO Konzentrationen. Die Spektren wurden aus Wachstumsfaktoren berechnet, die mit Hilfe der Daten des Fluges am 27.11 2001 gewonnen wurden. Im Vergleich dazu sind Spektren positiver Ionen, die während des Fluges in Luftmassen mit verschiedenen CO Konzentrationen ((CO) = 93 ppmV, schwarze Linie; (CO) = 119 ppmV, rote Linie) am 22.11.2001 gemessen wurden, gezeigt.

Abbildung 6.19 zeigt Hochpassmoden-Spektren positiver Ionen, die mit Hilfe der in Abbildung 6.18 gewonnen Wachstumsfaktoren berechnet wurden, und vergleicht diese mit gemessenen Spektren. Die Wachstumsfaktoren wurden aus Daten des Fluges am 27.11.2001 berechnet, die Vergleichspektren wurden am 22.11.2001 gemessen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht mehr Vergleichspektren gezeigt. Allerdings zeigt sich für die gemessenen Spektren aller Flüge eine ähnlich gute Übereinstimmung wie bei den beiden gezeigten Spektren.

Die während der gesamten Kampagne in allen verschmutzten Luftmassen gefundenen Erhöhungen der CO Konzentration korreliert während aller Flüge gut mit Erhöhungen der NO und NO<sub>y</sub> Konzentrationen. In verschmutzten Luftmassen, die in geringeren Flughöhen gefunden wurden, konnten mit der CIMS-AAMAS Sonde auch Erhöhungen der Azeton und SO<sub>2</sub> Konzentration gefunden werden. Besonders die gemessenen Erhöhungen NO und NO<sub>y</sub> in den Gebieten mit erhöhtem Ionenwachstum deuten darauf hin, daß die Luftmassen durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe beeinflusst waren. Die in allen fossilen Brennstoffen enthaltenen Schwefelverbindungen werden bei der Verbrennung weitgehend in SO<sub>2</sub> umgewandelt. Daher werden in solchen Gebieten erhöhte Konzentrationen von SO<sub>2</sub> erwartet. Wie bereits erwähnt konnten in den Luftmassen, in denen LIOMAS eingesetzt wurde, leider keine SO<sub>2</sub> Konzentrationen bestimmt werden. Allerdings wurden bereits bei früheren Messungen in Luftmassen mit erhöhten Schadstoffbelastungen erhöhte SO<sub>2</sub> Konzentrationen gemessen (siehe z.B.: [Arnold et al., 1997a]). Allerdings ist es auch möglich, daß während des Transports die SO<sub>2</sub> Konzentration durch Wolkenpro-

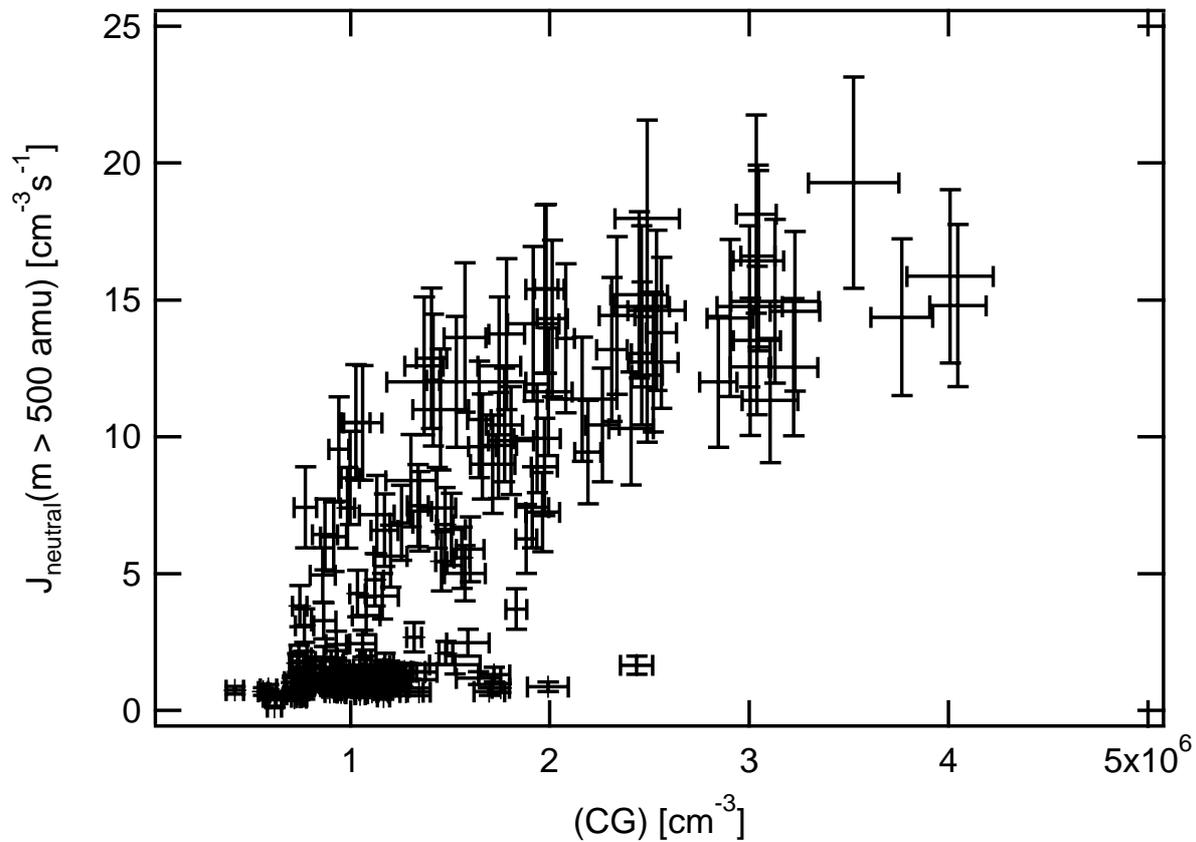


Abbildung 6.20: Bildungsrate neutraler Cluster in Abhängigkeit der Konzentration kondensierbarer Gase.

zesse (Flüssigphasen Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$ ) reduziert wurde.

$\text{SO}_2$  ist in der oberen Troposphäre das wichtigste Vorläufergas bei der photochemischen Bildung von Schwefelsäure. Daher wird in Luftmassen, die durch Abgase von Verbrennungen fossiler Energieträger beeinflusst sind, die Bildungsrate von Schwefelsäure erhöht sein. In Abbildung 6.8 ist die mit LIOMAS bestimmte Konzentration kondensierbarer Spurengase während des Fluges am 27.11.2001 gezeigt. In dem Bereich erhöhter Konzentrationen von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{CO}$  sind die Konzentrationen kondensierbarer Gase ebenfalls erhöht. Auch zeigen die Rechnungen des EURAD Modells der Universität Köln in den Gebieten mit erhöhter Konzentration kondensierbarer Spurengase erhöhte  $\text{SO}_2$  Konzentrationen. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem kondensierbaren Gas um  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das photochemisch aus  $\text{SO}_2$  gebildet wurde.

### 6.8.3 Ionenwachstum und Aerosolpartikel

Wie das in Abschnitt 6.7.2 beschriebene einfache Modell zeigt, wird die Produktion von Aerosolpartikel durch die Konzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark beeinflusst. Das ist in erster Linie eine Folge der größeren Zahl, der durch Rekombination kleiner und mittlerer Ionen gebildeten neutralen Cluster. Für die in Abschnitt 6.7.2 beschriebene Situation ergab sich (unter der Annahme daß die Ionisierungsrate  $Q = 30 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  ist) eine Bildungsrate stabiler neutraler Cluster von  $J_{neutral} \approx 1.1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . In einer Situation mit erhöhtem Wachstum von positiven und negativen Ionen, wie beispielsweise zwischen ca. 14:05 Uhr und 14:20 Uhr am 27.11.2001 steigt die Bildungsrate auf  $J_{neutral}(m > 500 \text{ amu}) \approx 15 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Abbildung 6.20 zeigt die Bildungsrate neutraler Cluster mit  $m > 500 \text{ amu}$  in Abhängigkeit der Konzentration kondensierbarer Gase (die Daten wurden während des Fluges am 27.11.2001 gemessen). Hier wurde eine Ionisierungsrate  $Q = 30 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  angenommen (siehe [Reiter, 1992]). Man sieht, daß mit steigender Konzentration kondensierbarer Spurengase  $X$  die Bildungsrate  $J$  stark zunimmt. Man erkennt auch, daß ab  $(\text{CG}) \approx 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  die Bildungsrate  $J_{neutral}$  nicht mehr so stark zunimmt. Die theoretisch maximal erreichbare Bildungsrate  $J_{neutral} = Q = 30 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Diese wird nicht erreicht. In Abbildung 6.16 erkennt man, daß auch in Bereichen mit hohen Konzentrationen kondensierbarer Spurengase  $\gtrsim 50\%$  der positiven bzw. negativen Ionen Massen im Bereich  $150 \leq m \leq 300$  haben. Nur ein kleiner Teil dieser Ionen kann bei Rekombination neutrale Cluster mit  $m \geq 500 \text{ amu}$  bilden, daher kann  $J_{neutral}$  nicht  $Q = 30 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  erreichen.

#### Modellrechnung zur Bildung von Aerosolpartikeln in verschmutzten Luftmassen

In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse eines Modellaufs für  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und  $J_{neutral} \approx 15 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  gezeigt. Die Ergebnisse zeigen einige deutliche Unterschiede zu dem oben besprochenen Modellauf mit  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und  $J_{neutral} \approx 1.1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Schon am Verlauf der Massen-Verteilungen im Bereich  $0 < m < 10\,000 \text{ amu}$  der neutralen Cluster (Abbildung 6.13 (a) bzw. 6.14) erkennt man, daß bei höherer Schwefelsäurekonzentration und Bildungsrate neutraler Cluster  $J_{neutral}$  diese schneller anwachsen. Die Konzentration der Aerosolpartikel mit  $D > 3 \text{ nm}$  erreicht für  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und  $J_{neutral} \approx 15 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  bereits am ersten Tag  $\approx 60\,000 \text{ cm}^{-3}$ , für  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und  $J_{neutral} \approx 1.1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , wurden die ersten Aerosolpartikel mit  $D > 3 \text{ nm}$  erst nach drei Tagen gebildet (siehe Abbildung 6.13). Die Konzentration der durch Rekombination negativer und positiver Ionen gebildeten Ionen erreicht bei hoher Schwefelsäure Konzentration und Bildungsrate  $J_{neutral}$  ca. 10 mal größere Werte. Die Konzentration neugebildeter stabiler neutraler Cluster verläuft annähernd parallel zur Konzentration der Schwefelsäure. Im Gegensatz zum Modellauf zur Simulation der Hintergrundatmosphäre werden hier bereits im Laufe des ersten Tages so viele neutrale Cluster gebildet, daß die neugebildeten Cluster im Laufe der Nacht durch Koagulation verlorengehen. Durch die große Zahl neugebildeter neutraler Cluster steigt auch die relative Häufigkeit großer Ionen mit  $m > 600 \text{ amu}$ , die durch Anlagern von Ionen an neutrale Cluster gebildet werden. Die vom Modell bestimmte relative Häufigkeit großer Ionen ist ca. 10 mal größer als die mit LIOMAS in der

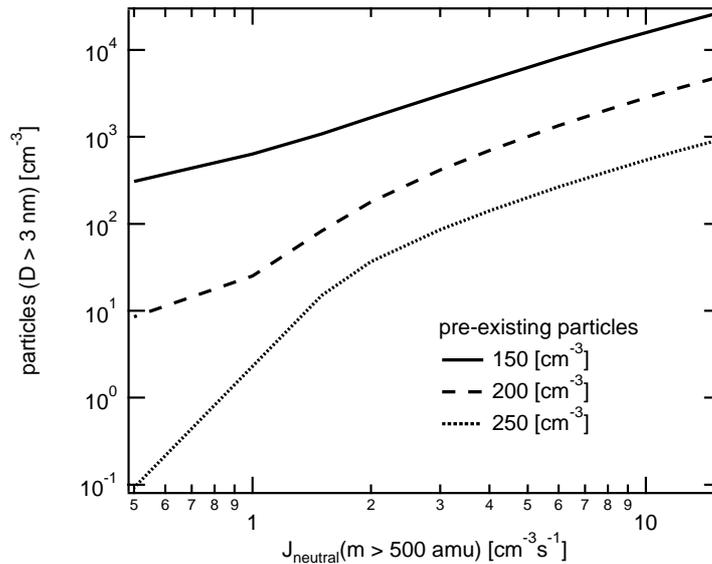


Abbildung 6.21: Modellrechnung zur Konzentration von Aerosolpartikeln die innerhalb der ersten zwei Tage eines Modellaufs gebildet werden in Abhängigkeit von der Bildungsrate neutraler Cluster.

Abluftfahne gemessenen Werte. Allerdings zeigt die relative Häufigkeit einen ähnlich Tagesgang wie bei der Simulation der Hintergrundatmosphäre.

Durch die große Bildungsrate  $J_{\text{neutral}} \approx 15 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  beim Modellauf mit  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  werden schnell sehr viele neutrale Cluster gebildet. Daher spielt die Koagulation bei diesem Modellauf sehr früh eine entscheidende Rolle. Die Tagesgänge der berechneten Parameter ähneln sich bereits ab dem ersten Tag. Bei der Simulation der Hintergrundatmosphäre dauert es ungefähr bis zum sechsten Tag bis die Koagulation eine ähnlich entscheidende Rolle spielt. Die Tagesgänge der berechneten Parameter zeigen ab dem sechsten Tag ähnliche Verläufe.

### Schlußfolgerungen zur Bildung von Aerosolpartikeln

In mehreren Modell-Läufen wurde die Abhängigkeit der Bildung neuer Aerosolpartikel untersucht. Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen können sicher nicht die Bildungsraten und Wachstumsraten frischer Aerosolpartikel vorhersagen, allerdings kann mit Hilfe des Modells verstanden werden, welche Parameter bei der Bildung frischer Aerosolpartikel wichtig sind.

Abbildung 6.21 zeigt Konzentrationen von Aerosolpartikeln mit  $D > 3 \text{ nm}$ , die im Modell innerhalb der ersten zwei Tage gebildet wurden, in Abhängigkeit der Bildungsrate neutraler Cluster. Die Schwefelsäurekonzentration wurde bei allen Modell-Läufen konstant bei  $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  gehalten. Die Modellrechnungen wurden für drei verschiedene Konzentrationen prä-existenter Aerosolpartikel (mit  $D = 100 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Die Konzentration prä-existenter Aerosolpartikel beeinflusst zwar die absolute Konzentration stark, allerdings zeigen alle drei

Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf. Mit zunehmender Bildungsrate neutraler Cluster steigt die Konzentration der neu gebildeten Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm stark an. Man erkennt, daß besonders bei kleinen Bildungsraten  $J_{neutral}$  die Konzentrationen prä-existenter Aerosolpartikel die Konzentration der neugebildeten Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm stark beeinflußt. Wird bei  $J_{neutral} = 0.5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  die Konzentration prä-existenter Aerosolpartikel um  $2/3$  erhöht, nimmt die Konzentration der neugebildeten Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm um mehr als drei Größenordnungen ab. Bei  $J_{neutral} = 15 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  ist der Einfluß prä-existenter Aerosolpartikel auf die Bildung neugebildeter Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm nicht so stark. Hier nimmt die Konzentration neugebildeter Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm nur noch um zwei Größenordnungen ab, wenn die Konzentration prä-existenter Aerosolpartikel um  $2/3$  erhöht wird. Der Grund hierfür ist, die Tatsache, daß bei kleinen Bildungsraten neutraler Cluster  $J_{neutral}$  innerhalb eines Tages so wenige neutrale Cluster gebildet werden, daß diese in der darauf folgenden Nacht durch Koagulation an prä-existenten Aerosolpartikeln zu einem sehr großen Teil verloren gehen. Mit zunehmender Konzentration prä-existenter Aerosolpartikel zeigt sich dieser Effekt deutlicher. Sinkt bei einer relativ großen Konzentration prä-existenter Aerosolpartikel von beispielsweise  $250 \text{ cm}^{-3}$  die Bildungsrate unter  $J_{neutral} \approx 2 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  sind nur noch sehr wenige neu gebildete Aerosolpartikel vorhanden.

Modellrechnungen, bei denen die Bildungsraten der neutralen Cluster konstant gehalten wurden, haben ergeben, daß die Bildung neuer Aerosolpartikel mit  $D > 3$  nm für Schwefelsäurekonzentrationen im Bereich  $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} < (\text{H}_2\text{SO}_4) < 4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  nicht sehr stark variieren, sofern eine Bildungsrate von  $J_{neutral} = 15 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  angenommen wird. Bei den hier angenommenen großen Bildungsraten  $J_{neutral}$  wird im Modell das Wachstum der neutralen Cluster also durch Koagulation dominiert. Wie unsere Messungen zeigen, können in der Natur die Variation kondensierbarer Gase bzw. die Bildungsrate neutraler Cluster nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Die Modellrechnungen geben allerdings deutliche Hinweise darauf, daß besonders die Bildungsrate stabiler neutraler Cluster eine große Rolle bei der Bildung neuer Aerosolpartikel spielt. Die Bildung dieser stabilen neutralen Cluster konnte gut mit der Rekombination negativer und positiver Ionen erklärt werden.

Bei den Simulationen wurde die Konzentration der Schwefelsäure immer als feste Größe betrachtet, die nur mit der Tageszeit variiert. Die angenommenen Werte liegen zwar im Bereich in der Natur gemessener Werte, allerdings wird in dem Modell nicht der Verlust von Schwefelsäuremolekülen durch die Kondensation an prä-existenten Aerosolpartikeln bzw. neu gebildeten neutralen Clustern berücksichtigt. Die aktuelle Schwefelsäurekonzentration in der oberen Troposphäre wird durch die photochemische Bildung und den Verlust durch Kondensation bestimmt. Die Schwefelsäure Konzentration hängt also von der Konzentration der Vorläufergase, der Sonneneinstrahlung und der, zur Kondensation zur Verfügung stehenden Oberfläche von Aerosolpartikeln ab. Wird beispielsweise in dem Modell durch große Bildungsraten stabiler neutraler Cluster  $J_{neutral}$  schnell eine große Konzentration neutraler Cluster erzeugt, überschätzt das Modell die Schwefelsäurekonzentration, da der Verlust der Schwefelsäure durch die Kondensation an den neu gebildeten neutralen Clustern nicht berücksichtigt wird. Dadurch wird dann auch die Bildungsrate  $J_{neutral}$  und das Wachstum der neutralen Cluster überschätzt.

Abbildung 6.22 zeigt die Bildungsrate der ioneninduzierten Nukleation die mit Hilfe der LIO-

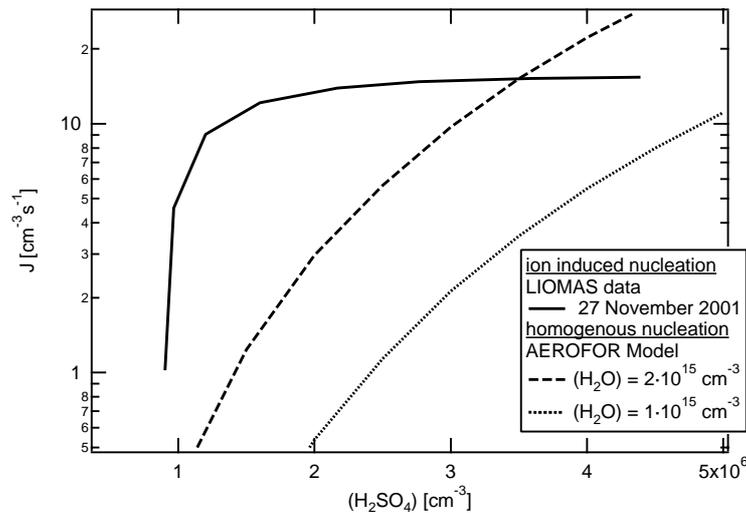


Abbildung 6.22: Vergleich der Bildungsrate  $J_{neutral}$  die aus den LIOMAS Daten während des Fluges am 27.11.2001 gewonnen wurden mit den Bildungsraten, die in Zusammenarbeit mit der Universität Helsinki mit Hilfe des AEROFOR Modells (siehe Kapitel 2.2.2) gewonnen wurden.

MAS Daten (Bildungsrate der durch Rekombination negativer und positiver Ionen entstandenen neutralen Cluster mit  $m > 500$  amu) vom 27.11.2001 gewonnen wurden zusammen mit Bildungsrate für homogene Nukleation, die mit Hilfe des AEROFOR Modells berechnet wurden in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration. Die Temperatur variierte während der Messung zwischen  $\approx 223$  K und  $\approx 227$  K. Die Modellrechnungen wurden für  $T = 225$  K durchgeführt. Die Wasserdampfkonzentration variierte während der Messung zwischen  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Die Modellrechnungen wurden für diese beiden Wasserdampfkonzentrationen durchgeführt. Man erkennt deutlich daß im Bereich kleiner Schwefelsäurekonzentrationen die Nukleationsraten der ioneninduzierten Nukleation größer sind als die der homogenen Nukleation. Für die untere Grenze der Wasserdampfkonzentration  $(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bleibt die Bildungsrate homogener Nukleation innerhalb des gemessenen Bereichs immer kleiner als die der ioneninduzierten Nukleation. Für die obere Grenze der Wasserdampfkonzentration  $(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  wird für  $\text{H}_2\text{SO}_4 > 3,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  die Rate der homogenen Nukleation größer als die der ioneninduzierten Nukleation. Nimmt man an, daß effiziente Neubildung von Aerosolpartikeln erreicht wird, wenn  $J > 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  [Seinfeld and Pandis, 1998] und geht man davon aus, daß die während der CONTRACE Kampagne gefundenen Konzentrationen kondensierbarer Spurengase repräsentativ sind, kann homogene Nukleation nur in sehr wenigen Situationen stattfinden. Während 72,2 % der Zeit in der LIOMAS ohne den Einfluß von Wolken messen konnte, wurden Luftmassen registriert, in denen die Konzentration kondensierbarer Gase  $> 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  war. Nur in 11,6 % dieser Zeit wurden Luftmassen durchflogen, in denen die Konzentration kondensierbarer Gase  $> 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  war. In Abbildung 6.22 erkennt man, daß ungefähr ab dieser Konzentration die homogene Nukleation überwiegt. Wie man anhand der Daten des Fluges vom 27.11.2001 erkennt, wird die kritische Grenze  $J > 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  für ioneninduzierte Nukleation fast immer überschritten

(siehe Abbildung 6.16). In 88.4 % der gesamten wolkenfreien Messzeit von LIOMAS war also die ioneninduzierte Nukleation wahrscheinlich die überwiegende Nukleationsquelle. Allerdings ist in den meisten Fällen die Konzentration kondensierbarer Spurengase nicht ausreichend, um die neugebildeten Aerosolpartikel zu Wolkenkondensationskernen anwachsen zu lassen.

Zahlreiche Messungen belegen einen direkten Zusammenhang zwischen der Konzentration von  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der Bildung neuer Aerosolpartikel (siehe z. B.: [Weber et al., 2001a, 1997; Clarke et al., 1999; Berresheim et al., 1993; Laaksonen et al., 2000]). Damit wird klar, daß das Anwachsen der Ionen in verschmutzten Luftmassen, wahrscheinlich einen entscheidenden Beitrag bei der Bildung neuer Aerosolpartikel liefert. Die Rechnungen mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell und die Messungen deuten stark darauf hin, daß die Bildung der Aerosolpartikel entscheidend durch die veränderte Bildungsrate stabiler neutraler Cluster beeinflußt wird. Diese wiederum ist abhängig von der Konzentration kondensierbarer Gase.

Leider konnten im Rahmen der ersten CONTRACE Meßkampagne keine Aerosolpartikel gemessen werden, um den Einfluß der negativen und positiven Ionen auf die Bildung neuer Aerosolpartikel zu überprüfen. In der zweiten Meßkampagne, die im Rahmen des Projekts CONTRACE im Sommer 2003 durchgeführt werden wird, werden die Messungen von LIOMAS durch Messungen zur Charakterisierung von Aerosolpartikeln ergänzt werden.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt dieser Arbeit waren die drei in Kapitel 1 gestellten Fragen zur ioneninduzierten Nukleation:

1. Unter welchen Bedingungen werden in der Atmosphäre Aerosolpartikel durch ioneninduzierte Nukleation gebildet?
2. Wie groß ist die Rate ioneninduzierter Nukleation im Vergleich zur homogenen Nukleation in der Atmosphäre?
3. Unter welchen Bedingungen wachsen durch ioneninduzierte Nukleation neugebildete Aerosolpartikel in der Atmosphäre zu Wolkenkondensationskernen?

Hierzu sind im Rahmen dieser Arbeit massenspektrometrische Untersuchungen im Labor und in der freien Atmosphäre durchgeführt worden. Bei der Weiterentwicklung des LIOMAS (Large IOn MAss Spectrometer) konnten folgende Verbesserungen erreicht werden:

- Die Nachweisempfindlichkeit konnte im Vergleich zum bisher verwendeten Instrument erhöht werden.
- Erstmals ist es mit dem weiterentwickelten LIOMAS gelungen, "quasi" simultan negative und positive Ionen in einem großen Massenbereich in der unteren Stratosphäre bzw. oberen Troposphäre zu messen.
- Durch die systematische Untersuchung der Empfindlichkeit von LIOMAS in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks konnte der Höhenbereich, in dem LIOMAS eingesetzt werden kann, ausgedehnt werden. Damit konnte LIOMAS erstmals in Höhen oberhalb 5 km messen.

Bei früheren Messungen unserer Arbeitsgruppe wurde eine mögliche Beeinflussung von Ionemessungen in der Atmosphäre durch den sogenannten "Wolkenioneneffekt" festgestellt [Wil-

helm, 2000; Eichkorn, 2001]. Dieser Effekt führt zu einer deutlichen Erhöhung des Ionenstromes bei Messungen, die innerhalb von Wolken durchgeführt werden. Bisher wurde dieser Effekt nur festgestellt, wenn sich die Messplattform relativ zur Wolke bewegt. Wahrscheinlich handelt es sich bei den "Wolkenionen" nicht um natürliche Ionen, die in den Wolken vorhanden sind, sondern um solche, die beim Sammeln der Probenluft erzeugt werden. Dieser Effekt wurde bei zahlreichen Messungen auf Flugzeugen und in einem Wolkenwindkanal untersucht. Die Messungen zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen gemessenem Ionenstrom und der Anzahldichte der Wolkenpartikel. Es wurden auch einige Hinweise auf einen Zusammenhang mit der Größe der Wolkenpartikel gefunden. Allerdings konnte die Natur des "Wolkenioneneffektes" nicht geklärt werden, jedoch konnte mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse bei den Untersuchungen zur ioneninduzierten Nukleation in der Atmosphäre sichergestellt werden, daß die verwendeten Daten unbeeinflusst vom "Wolkenioneneffekt" sind.

In Laborexperimenten wurde die ioneninduzierte Nukleation des in der Atmosphäre wichtigen Systems  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  untersucht. Zur Auswertung wurde ein einfaches kinetisches Modell zum Wachstumsverhalten der Ionen entwickelt. In Zusammenarbeit mit der Universität Helsinki wurden mit Hilfe des AEROFOR Modells wesentliche Eigenschaften neutraler  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Cluster bestimmt. Aus den experimentellen Daten und dem Vergleich mit den Modellrechnungen konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

- Molekülionen, die einer Atmosphäre aus synthetischer Luft die Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, zugeführt werden, reagieren schnell zu Ionen der Form  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)_a(\text{H}_2\text{O})_w$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_a(\text{H}_2\text{O})_w$ .
- Unter Bedingungen, bei denen homogene Nukleation ausgeschlossen werden kann, können Clusterionen durch Anlagerung von Schwefelsäure- und Wassermolekülen zu geladenen Aerosolpartikeln ( $D \approx 3 \text{ nm}$ ) anwachsen.
- Unter Laborbedingungen wachsen negative bzw. positive Ionen mit unterschiedlicher Effizienz.
- Bei kleinen Clustergrößen ist die Schwefelsäuremolfraktion negativer Ionen beachtlich größer als die der neutralen Cluster, die der positiven Ionen deutlich kleiner. Mit zunehmender Clustergröße nähern sich Schwefelsäuremolfraktionen sowohl der negativen als auch der positiven Ionen denen der neutralen Cluster an.

Beim Einsatz des weiterentwickelten LIOMAS im Rahmen des Projekts CONTRACE wurden negative und positive Ionen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre untersucht. Durch die erstmalig "quasi" simultane Messung negativer und positiver Ionen konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- In allen gemessenen Luftmassen waren kleine ( $m \lesssim 200 \text{ amu}$ ), mittlere ( $m \lesssim 400 \text{ amu}$ ) und große ( $m \lesssim 600 \text{ amu}$ ) negative und positive atmosphärische (troposphärische) Ionen vorhanden.

- Die chemische Natur der kleinen negativen und positiven Ionen konnte mit früheren Messungen verglichen und weitgehend bestätigt werden.
- Das Wachstum durch die Anlagerung kondensierbarer Spurengase konnte erstmals sowohl an negativen wie auch an positiven atmosphärischen Molekülclusterionen in der freien Troposphäre nachgewiesen werden.
- Aus dem Wachstum der Molekülclusterionen konnte mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten automatisierten Verfahren die Konzentration kondensierbarer Spurengase bestimmt werden. Vergleiche mit früheren Messungen gasförmiger Schwefelsäure deuten stark darauf hin, daß es sich bei dem kondensierenden Spurengas um Schwefelsäure handelt.
- Die Messungen haben gezeigt, daß sowohl negative wie auch positive Ionen in schadstoffbelasteten Luftmassen besonders stark anwachsen. Dabei wurde erstmals in einer interkontinental transportierten Luftmasse erhöhtes Ionenwachstum festgestellt. Aus den gemessenen Daten wurden Ionenwachstumsfaktoren empirisch ermittelt, die einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Ionenwachstum und der Schadstoffbelastung einer Luftmasse belegen konnten. Der empirisch bestimmte Zusammenhang des Ionenwachstumsverhaltens mit der Schadstoffbelastung der Luftmassen bestätigt sich in allen gemessenen Daten.
- Durch die simultane Messung negativer und positiver Ionen war es möglich, die Massenverteilung der durch Rekombination gebildeten neutralen Cluster abzuschätzen. Daraus konnte mit Hilfe von Rechnungen, die in Kooperation mit der Universität Helsinki durchgeführt wurden, die Bildungsrate der stabilen neutralen Cluster abgeschätzt werden.
- Bei allen Messungen wurde eine kleine Fraktion von großen Ionen detektiert, die sich nicht durch die Anlagerung kondensierbarer Gase erklären lassen. Rechnungen eines stark vereinfachten, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells haben gezeigt, daß es sich bei diesen großen Ionen wahrscheinlich um Aerosolpartikel handelt, an die sich Ionen angelagert haben. Die hierzu notwendige Konzentration von Aerosolpartikeln ist weitgehend konsistent mit der Konzentration stabiler neutraler Cluster, die durch Rekombination negativer und positiver Ionen gebildet wurden.

Die im Rahmen des Projekts CONTRACE durchgeführten Messungen in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre geben wichtige Hinweise zur Beantwortung der drei in der Einleitung (Kapitel 1) gestellten Fragen zur ioneninduzierten Nukleation. Die zum Vergleich angestellten Rechnungen zur homogenen Nukleation in der oberen Troposphäre bzw. unteren Stratosphäre, die in Kooperation mit der Universität Helsinki mit Hilfe des AEROFOR Modells durchgeführt wurden, unterstützen die durchgeführten Messungen:

1. Unter welchen Bedingungen werden in der Atmosphäre Aerosolpartikel durch ioneninduzierte Nukleation gebildet?  
↔ In allen gemessenen Luftmassen war die Bildungsrate stabiler neutraler Cluster, die durch Rekombination negativer und positiver Ionen gebildet werden, ungefähr  $> 1 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ .
2. Wie groß ist die Rate ioneninduzierter Nukleation im Vergleich zur homogenen Nukleation in der Atmosphäre?  
↔ In ca. 90 % aller gemessenen Luftmassen ist die ioneninduzierte Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation bevorzugt abgelaufen.
3. Unter welchen Bedingungen wachsen durch ioneninduzierte Nukleation neugebildete Aerosolpartikel in der Atmosphäre zu Wolkenkondensationskernen?  
↔ In den Fällen, in denen die ioneninduzierte Nukleation bevorzugt gegenüber der homogenen Nukleation abgelaufen ist, reichte die Konzentration kondensierbarer Spurengase wahrscheinlich nicht aus, um die neugebildeten Aerosolpartikel bis zur Größe von Wolkenkondensationskernen anwachsen zu lassen.

Um diese drei Fragen endgültig beantworten zu können, müssen allerdings noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Die im Rahmen der ersten CONTRACE Meßkampagne gewonnenen Daten haben gezeigt, daß die ioneninduzierte Nukleation in der freien Troposphäre stattfindet. Um das weitere Schicksal der durch ioneninduzierte Nukleation gebildeten Aerosolpartikel weiter verfolgen zu können, wäre es allerdings notwendig, weitere begleitende Messungen durchzuführen. Erst durch die simultane Messung der Aerosolpartikelgrößenverteilung und der Schwefelsäurekonzentration kann die Rolle der ioneninduzierten Nukleation vollständig geklärt werden. Bei der zweiten CONTRACE Messkampagne, die im Sommer 2003 durchgeführt werden soll, werden die Messungen von LIOMAS durch Messungen von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $4 \text{ nm} < D < 100 \text{ }\mu\text{m}$  ergänzt. Allerdings werden bei dieser Kampagne aus Platzgründen keine Schwefeldioxid und Aceton Messungen zur Verfügung stehen. Im Rahmen des Projekts PAZI (Partikel aus Flugzeugtriebwerken und ihr Einfluß auf Kondensstreifen, Zirruswolken und Klima) wird LIOMAS zusammen mit einer CIMS-AAMAS Sonde eingesetzt werden, die für die Messung von Schwefeldioxid in der oberen Troposphäre optimiert ist.

Um die Entwicklung der neugebildeten Aerosolpartikel verfolgen zu können, wäre es sehr hilfreich eine Luftmasse über einen längeren Zeitraum, am besten über mehrere Tage hinweg, zu verfolgen. Durch die Verfolgung einer Luftmasse mit Hilfe von Trajektorienmodellrechnungen wäre es möglich, immer wieder gezielt in die selbe Luftmasse zu fliegen.

Durch die Ausdehnung des Höhenbereichs, in dem LIOMAS eingesetzt werden kann, war es erstmals möglich, in Höhen oberhalb 5 km die Ionenmassenverteilung negativer und positiver Ionen zu bestimmen. Modellrechnungen von Yu [2002] sagen voraus, daß besonders in der unteren bis mittleren Troposphäre die ioneninduzierte Nukleation eine wichtige Rolle bei der Bildung sekundärer Aerosolpartikel spielt. Daher wäre es von großem Interesse, den Höhenbereich, in

dem LIOMAS eingesetzt werden kann weiter auszudehnen, um damit umfangreiche Messungen in der unteren und mittleren Troposphäre durchzuführen.

# Anhang A

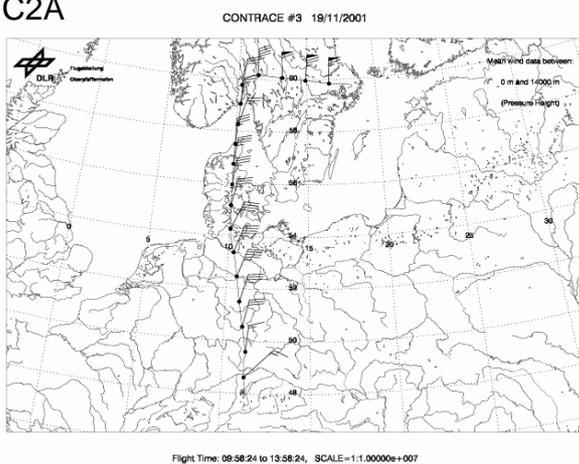
## Daten der Kampagne CONTRACE

Um einen Eindruck der Daten zu vermitteln, die im Verlauf der CONTRACE Kampagne gewonnen wurden, sind in den Abbildungen A.2 bis A.4 die Daten der Flüge C2A bzw. C2B am 19.11.2001 und der Flug C3B am 22.11.2001 gezeigt. Die Daten des Fluges C4A am 27.11.2001 wurden in Kapitel 6 gezeigt und ausführlich besprochen. Daten, die innerhalb von Wolken gewonnen wurden, sind nicht gezeigt. Für die hier gezeigten Flüge stehen keine FSSP Daten zur Verfügung, daher wurde die Auswahl der Daten in Bezug auf den Wolkenioneneffekt ausschließlich mit Hilfe der beiden elektrostatischen Sonden (siehe Kapitel 4.2 und 6) durchgeführt. Zum Vergleich mit den LIOMAS Daten sind in den Abbildungen A.2 bis A.4 jeweils die Flughöhe, Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Ozonkonzentration, NO- bzw. NO<sub>y</sub>- Konzentration und CO- Konzentration gezeigt. Abbildung A.1 zeigt die Flugrouten der Flüge C2A, C2B, C3B und C4A zusammen mit den mittleren Windgeschwindigkeiten.

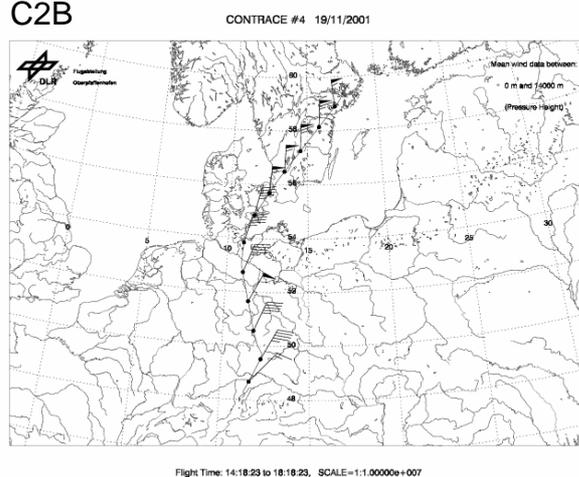
In Abbildung A.5 ist die Entwicklung der Nordamerikanischen Ablufffahne, die während des Fluges C4A am 27.11.2001 gemessen wurde dargestellt. Abbildung A.5 zeigt den Nordamerika CO- Tracer der mit Hilfe des FLEXPART Modells der Technischen Universität München berechnet wurde (siehe Kapitel 6.8).

Abbildung A.6 zeigt die SO<sub>2</sub>- Konzentration um 15.00 UTC am 27.11.2001, die mit Hilfe des EURAD Modells der Universität Köln berechnet wurde.

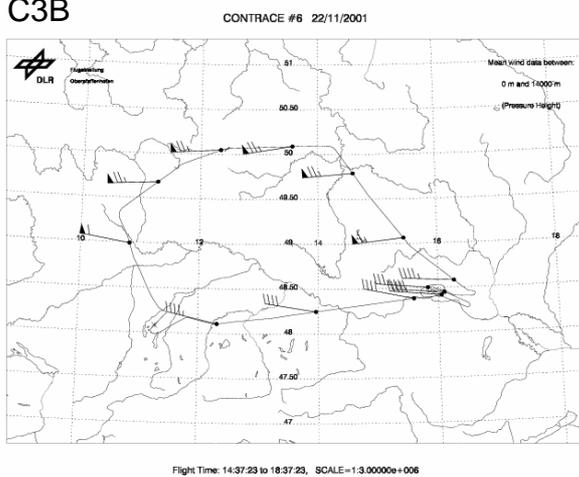
C2A



C2B



C3B



C4A

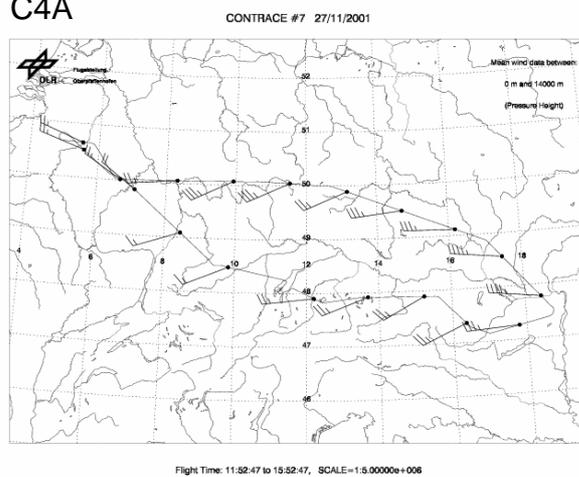


Abbildung A.1: Flugrouten der Flüge C2A, C2B, C3B und C4A mit den mittleren Windgeschwindigkeiten.

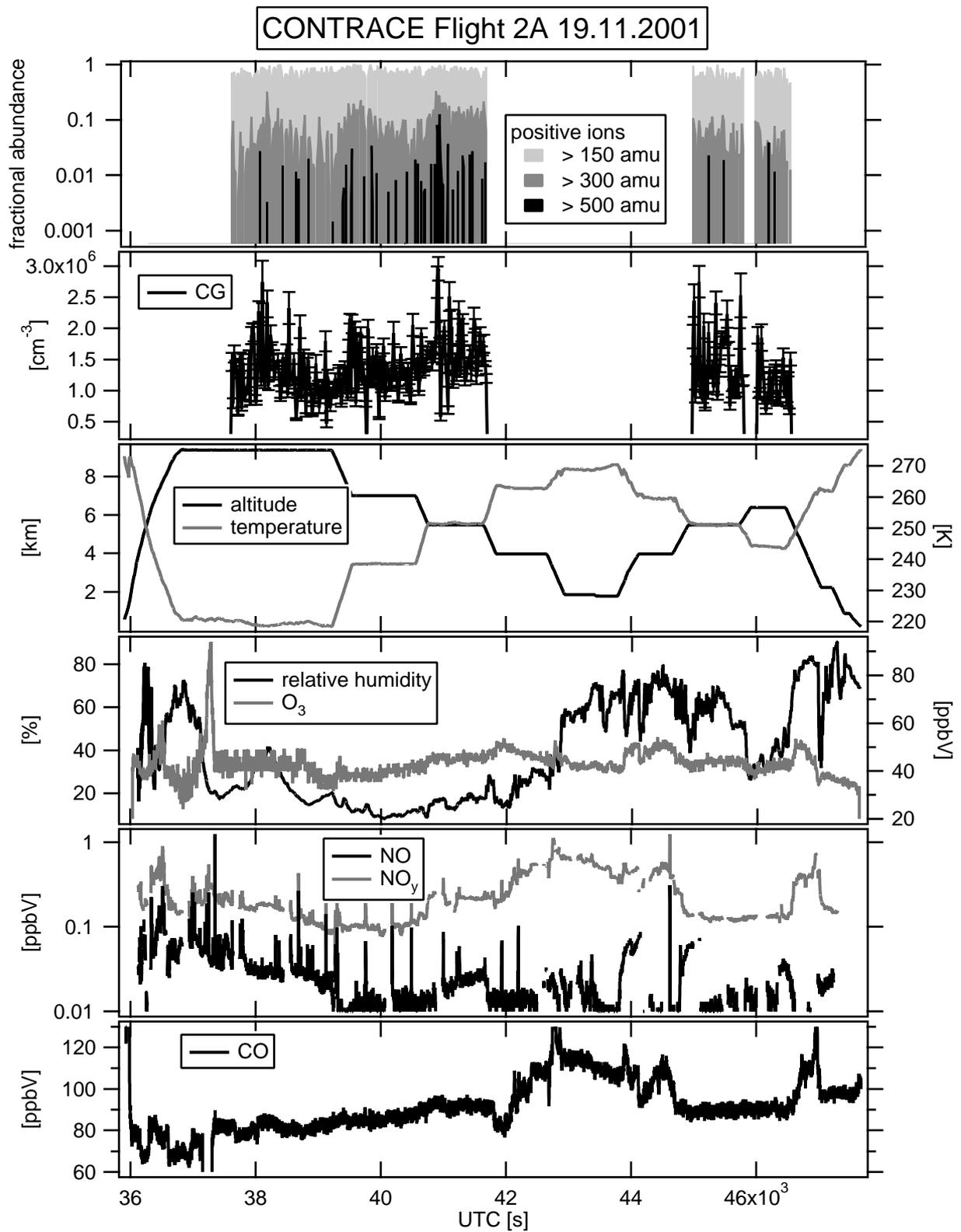


Abbildung A.2: Daten die während der Fluges 2A am 19.11.2001 gewonnen wurden.

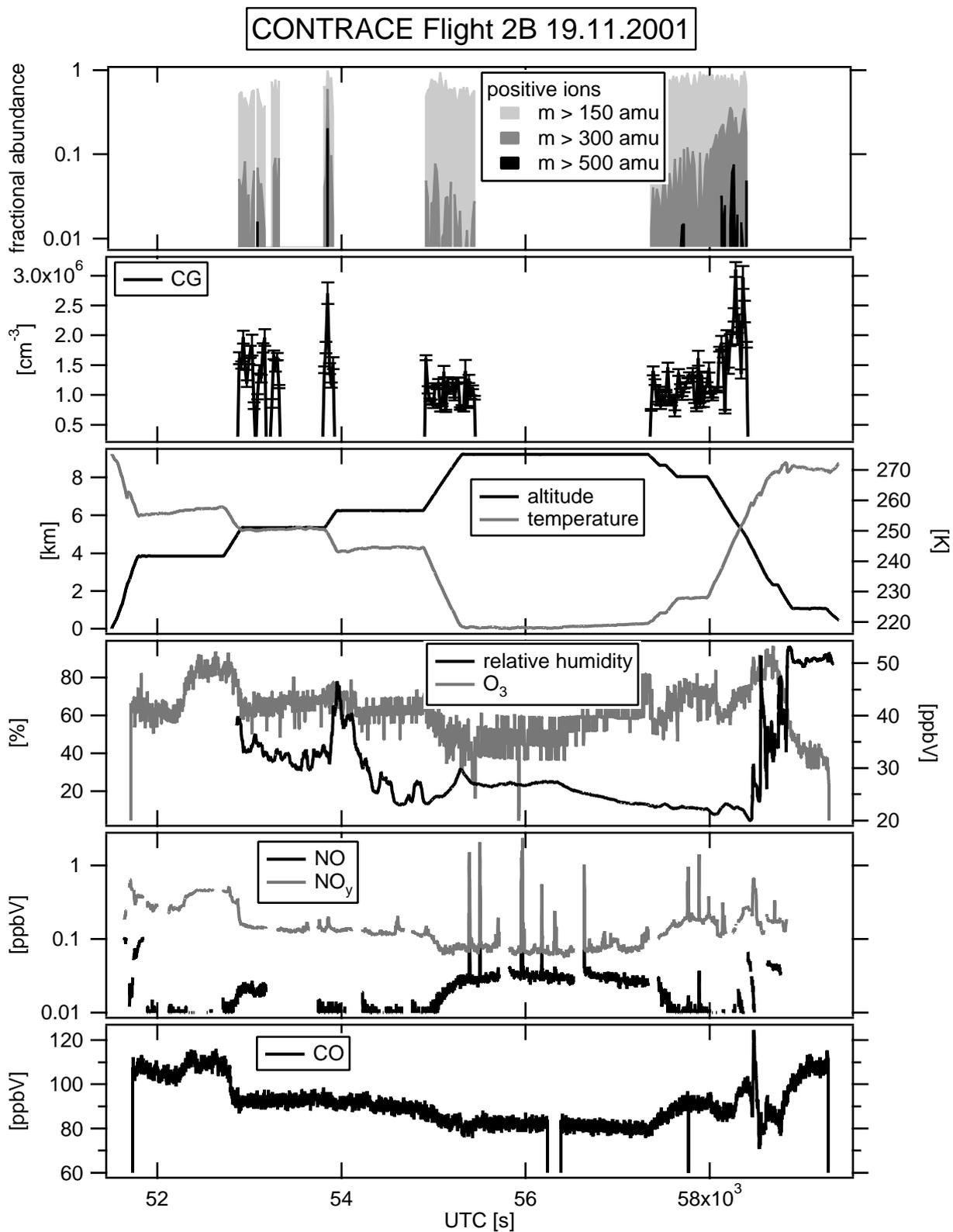


Abbildung A.3: Daten die während der Fluges 2B am 19.11.2001 gewonnen wurden.

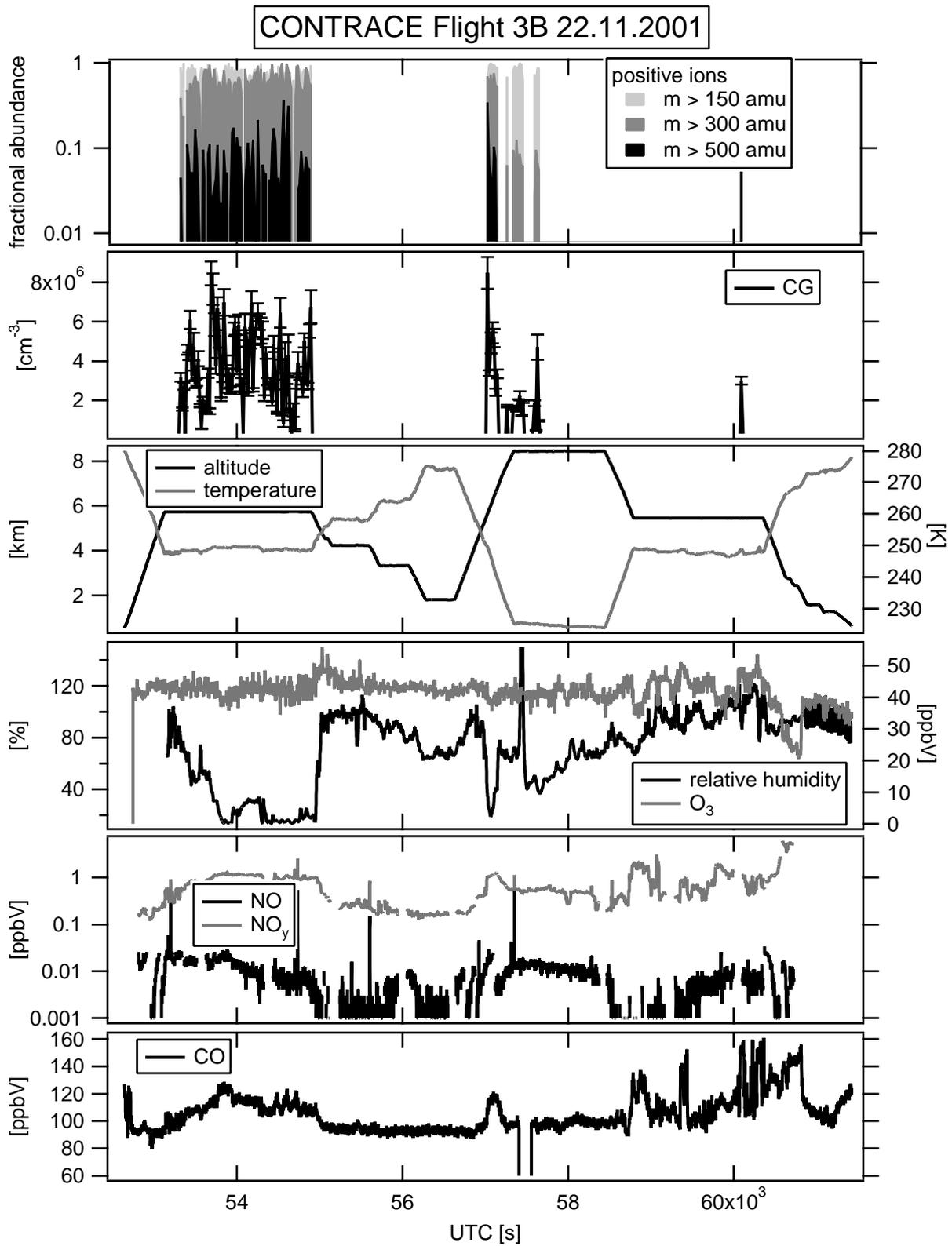


Abbildung A.4: Daten die während der Fluges 3B am 19.11.2001 gewonnen wurden.

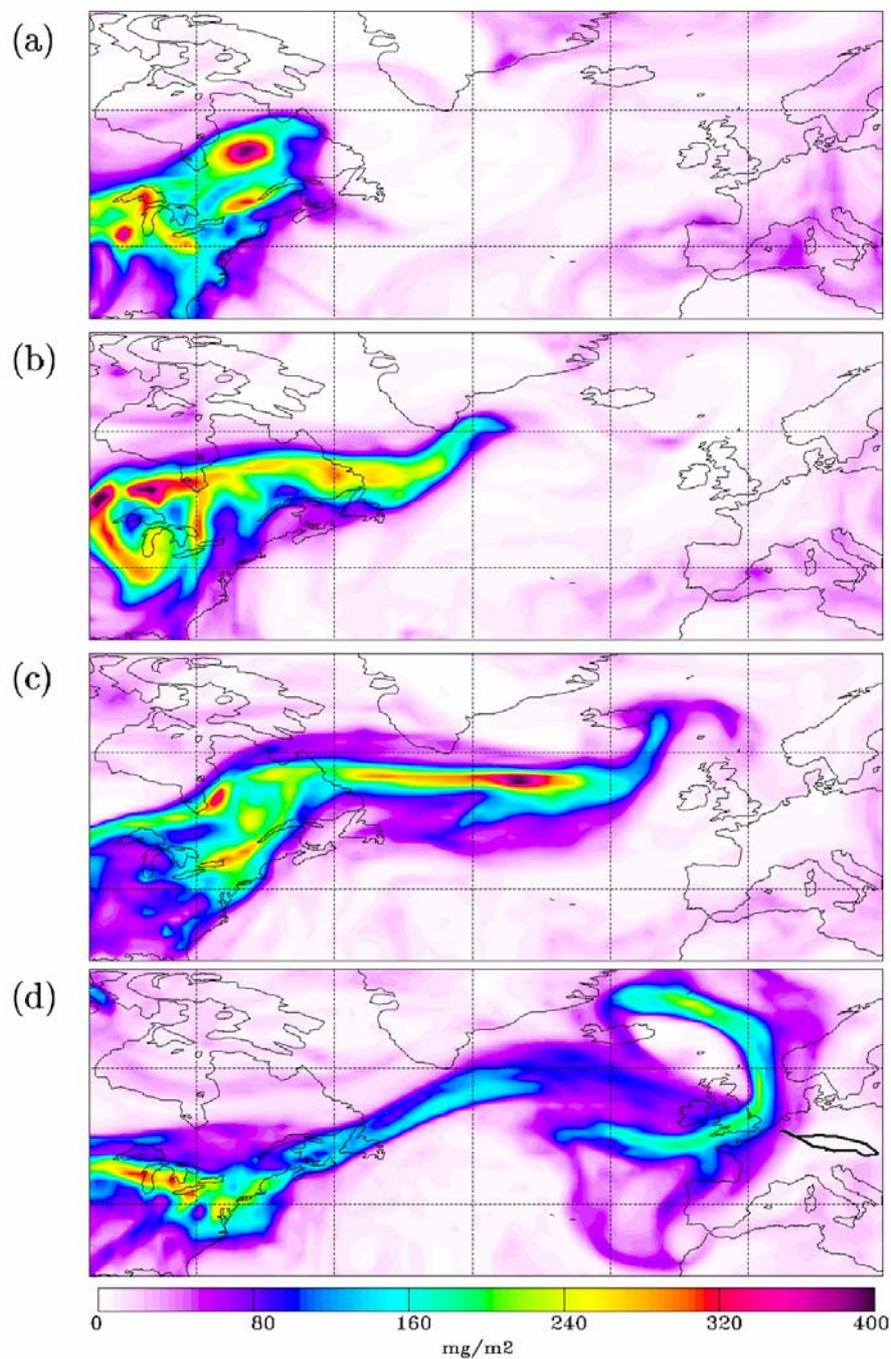


Abbildung A.5: Säulendichte des CO Tracers aus Nordamerika, der während der Fluges C4A am 27.11.2001 mit der Falcon erreicht wurde (aus [Stohl et al., 2003]).

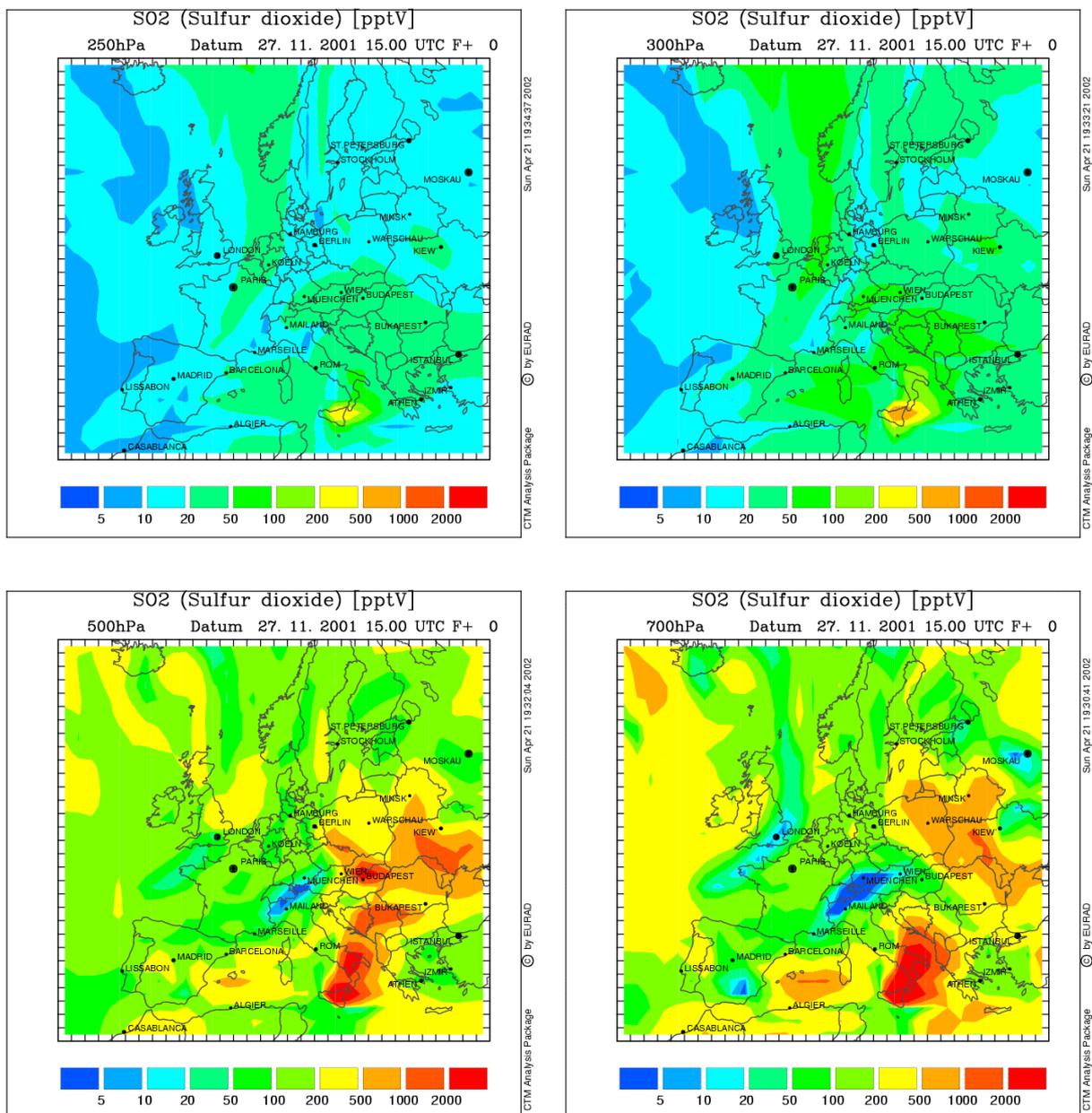


Abbildung A.6: SO<sub>2</sub> Konzentration um 15 Uhr UTC am 27.11.2001 in Unterschiedlichen Höhen (äquivalent zu 250 hPa, 300 hPa, 500 hPa und 700hPa) die mit Hilfe des EURAD Modells der Universität Köln berechnet wurden.

# Anhang B

## Vergleich der Modelldaten

Um einen Anhaltspunkt für die Aussagefähigkeit des in Kapitel 6.7.2 beschriebenen Modells zu erhalten, wurde versucht die Modelldaten mit denen des AEROFOR Modells zu vergleichen. In [Laaksonen et al., 2000] werden im wesentlichen zwei Situationen beschrieben, bei denen neue Aerosolpartikel durch Anlagerung von Schwefelsäure und Koagulation anwachsen. Die Bildung neuer Partikel geschieht dort durch homogene Nukleation. Das AEROFOR Modell betrachtet neben der Nukleation und dem Wachstum von Aerosolpartikeln auch die Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{SO}_2$  und OH. Beim AEROFOR Modell wird die aktuelle Schwefelsäurekonzentration aus der aktuellen Schwefelsäurebildungsrate und dem Verlust der Schwefelsäuremoleküle durch Kondensation an Aerosolpartikeln und Nukleation neuer Aerosolpartikel bestimmt. Im Vergleich dazu macht das im Rahmen dieser Arbeit eine sehr grobe Vereinfachung, indem es einfach davon ausgeht, daß die Schwefelsäurekonzentration einen "semi"- sinusförmigen Tagesgang hat, dessen Maximum als Parameter frei gewählt werden kann.

Als Ausgangswerte für die  $\text{SO}_2$  Konzentration wurden von unserer Gruppe gemessene Werte angenommen. Ebenfalls wurde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von unserer Gruppe gemessen. Die mit dem AEROFOR Modell berechneten Werte stimmen mit den gemessenen Schwefelsäurekonzentrationen gut überein. In [Laaksonen et al., 2000] sind zwei AEROFOR Modellrechnungen beschrieben, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen die Konzentration und Verteilung der prä- existenten Aerosolpartikel variiert wurde. Dabei wird klar, daß das Schicksal der neugebildeten Aerosolpartikel stark durch das prä- existente Aerosol beeinflusst wird. Während bei geringerer Oberfläche des prä- existenten Aerosols die neugebildeten Aerosolpartikel merklich anwachsen können, gehen im Fall größerer Aerosoloberfläche die neugebildeten Aerosolpartikel schnell durch Koagulation wieder verloren. Des weiteren ist in diesem Fall die Schwefelsäurekonzentration geringer. Dadurch wachsen die neugebildeten Aerosolpartikel nicht so schnell an. Abbildung B.1 zeigt für beide besprochenen Situationen die von Laaksonen et al. [2000] berechneten Aerosolgrößenverteilungen im Verlauf von fünf Tagen.

Abbildung B.1 zeigt die Ergebnisse, die mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells unter ähnlichen Bedingungen berechnet wurden. Dabei wurde hier eine maximale Schwefelsäurekonzentration von  $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  (oberer Teil in Abbildung B.1) bzw.  $2.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (unterer Teil in Abbildung B.1) angenommen. Die Oberfläche des präexistenten Aerosols wurde variiert, indem die Konzentration der prä- existenten Aerosolpartikel variiert wurde.

Der Vergleich beider Modelle zeigt zwar einerseits einen ähnlichen qualitativen Verlauf, allerdings erkennt man, daß bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell die Aerosolpartikel nicht so stark anwachsen wie im AEROFOR Modell. Zwei Gründe sprechen dafür, daß bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell das Anwachsen der Aerosolpartikel unterschätzt wird. Zum einen wird beim AEROFOR Modell davon ausgegangen, daß jedes Schwefelsäuremolekül beim Zusammentreffen mit einem Aerosolpartikel daran haften bleibt, dagegen beträgt bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modell die Wahrscheinlichkeit für das Anhaften von Schwefelsäuremolekülen an Aerosolpartikeln nur 50 %. Zum anderen wird bei dem hier entwickelten Modell ein konstanter Ratenkoeffizient für das Anlagern von Schwefelsäuremolekülen angenommen. Gerade für bereits gewachsene Aerosolpartikel wird daher der Ratenkoeffizient für das Anlagern von Schwefelsäure und damit das Wachstum stark unterschätzt.

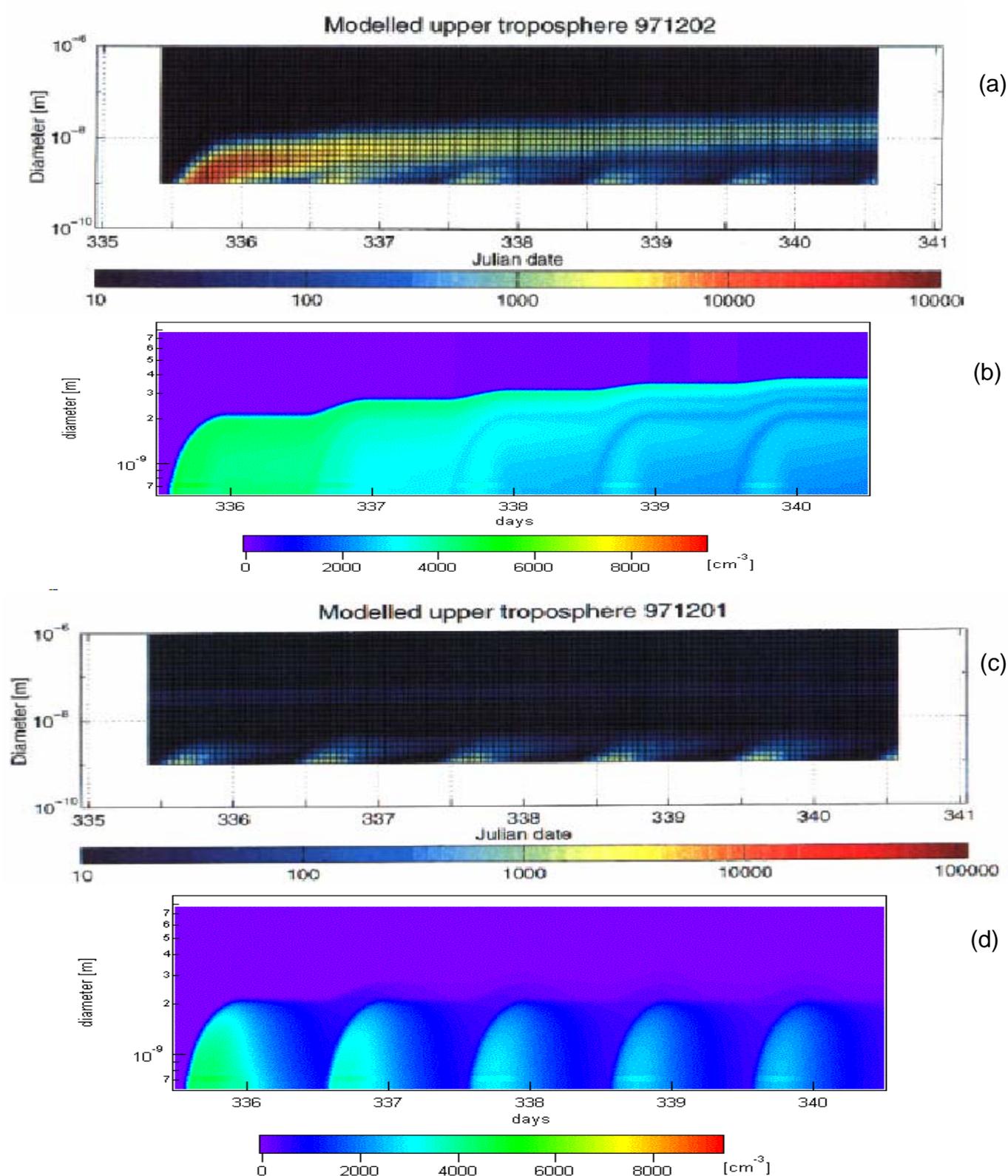


Abbildung B.1: Vergleich des AEROFOR Modells mit dem Modell, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Die Ergebnisse des AEROFOR Modells sind [Laaksonen et al., 2000] entnommen.

# Literaturverzeichnis

- Arnold, F. (1980). Multi- ion complexes in the stratosphere - implications for trace gases and aerosol. *Nature*, 284:610.
- Arnold, F. (1982). *Atmospheric chemistry*, chapter Physics and chemistry of atmospheric ions, pages 273–300. Goldberg, E.D., Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- Arnold, F., Bürger, V., Droste-Franke, B., Grimm, F., Krieger, A., Schneider, J., and Stilp, T. (1997a). Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols. *Geophysical Research Letters*, 24:3017 – 3020.
- Arnold, F., Eichkorn, S., Wilhelm, S., and Wohlfrom, K.-H. (2003). Ion formation by air craft engines: Implications for aerosols, contrails, and clouds. *Geophysical Research Letters*, in preparation.
- Arnold, F. and Fabian, R. (1980). First measurements of gas phase sulfuric acid in the stratosphere. *Nature*, 283:55–57.
- Arnold, F. and Hauck, G. (1985). Lower stratospheric trace gas detection using aircraft-borne active chemical ionization mass spectrometry. *Nature*, 315:307–309.
- Arnold, F., Heitmann, H., and Oberfrank, K. (1984). First composition measurements of positive ions in the upper troposphere. *Planet. Space. Sci.*, 32(12):1567–1576.
- Arnold, F. and Henschen, G. (1978). First mass analysis of stratospheric negative ions. *Nature*, 257:521.
- Arnold, F., Kiendler, A., Wiedemer, V., Aberle, S., and Stilp, T. (2000). Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft. *Geophysical Research Letters*, 27:1723–1726.
- Arnold, F., Knop, G., and Ziereis, H. (1986). Acetone measurements in the upper troposphere and lower stratosphere: implications for hydroxyl radical abundances. *Nature*, 321:505–507.
- Arnold, F. and Krankowsky, D. (1977). *Ion composition and elektron- and ion-loss processes in the earth's atmosphere. Dynamical coupling between the natural and ionized atmosphere*. D. Reidel publishing, Statind Norway.

- Arnold, F., Krankowsky, D., and Marien, K. (1977). First mass spectrometric measurements of positive ions in the stratosphere. *Nature*, 267:30.
- Arnold, F., Schneider, J., Gollinger, K., Schlager, H., Schulte, P., Hagen, D., Whitefield, P. D., and van Velthoven, P. (1997b). Observation of upper tropospheric sulfur dioxide and acetone pollution: Potential implications for hydroxyl radical and aerosol formation. *Geophysical Research Letters*, 24:57 – 60.
- Arnold, F., Viggiano, A. A., and Schlager, H. (1982). Implications for trace gases and aerosols of large negative ion clusters in the stratosphere. *Nature*, 297:371–376.
- Aufmhoff, H. (2001). Atmosphärische Spurengasmessungen mit Hilfe einer verbesserten flugzeuggetragenen CIMS-Sonde: Erste Methanol-Messungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Master's thesis, Universität Heidelberg.
- Bates, D. R. (1982). Recombination of small ions in the troposphere and lower stratosphere. *Planet. Space. Sci.*, 30:1275–1282.
- Bates, D. R. (1985). Ion-ion recombination in an ambient gas. *Advances in atomic and molecular physics*, 20:1–40.
- Berresheim, H., Eisele, F., Tanner, D. J., McInnes, L., Ramsey-Bell, D., and Covert, D. (1993). Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (ccn) concentrations over the northeastern pacific coast. *Journal of Geophysical Research*, 98(D7):12,701–12,711.
- Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Eisele, F., and Tanner, D. (2000). Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *International Journal of Mass Spectrometry*, 202:91–109.
- Brubaker, W. M. (1968). An improved quadrupole mass spectrometer analyser. *J. Adv. Mass Spectr.*, 4:293–299.
- Busen, R. and Buck, A. L. (1995). A high-performance hygrometer for aircraft use: Description, installation, and flight d. *J. Atmos. Ocean. Techn.*, 12:73–84.
- Carslaw, K., Harrison, R., and Kirkby, J. (2002). Cosmic rays, clouds, and climate. *Science*, 298:1732–1737.
- Castleman Jr., A. W. (1974). Nucleation processes and aerosol chemistry. *Space Sci. Revs.*, 15:547–589.
- Castleman Jr., A. W., Holland, P. M., and Keesee, R. G. (1978). The properties of ion clusters and their relationship to heteromolecular nucleation. *Journal of Physical Chemistry*, 68:1760–1767.
- Castleman Jr., A. W. and Tang, I. N. (1972). Role of small clusters in ion nucleation. *J. Chem. Phys.*, 57(9):3629–3638.

- Clarke, A., Davis, D., Kapustin, V., Eisele, F., Chen, G., Paluch, I., Lenschow, A., Bandy, D., Thornton, D., Morre, K., Mauldin, L., Tanner, D., Litchy, M., Carroll, M., Collins, J., and Albercock, G. (1998a). Particle nucleation in the tropical boundary layer and its coupling to marine sulfur sources. *Science*, 282:89–92.
- Clarke, A. D. (1992). Atmospheric nuclei in the remote free-troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14:179–488.
- Clarke, A. D., Kapustin, V. N., Eisele, F. L., Weber, R. J., and McMurry, P. H. (1999). Particle production near marine clouds: Sulfuric acid and predictions from classical binary nucleation. *Geophysical Research Letters*, 26:2425–2428.
- Clarke, A. D., Varner, J. L., Eisele, F. L., Mauldin, R. L., Tanner, D., and Litchy, M. (1998b). Particle production in the remote marine atmosphere: Cloud outflow and subsidence during ACE 1. *Journal of Geophysical Research*, 103:16397–16409.
- Curtius, J. (1999). *Aerosol Schwefelsäure in der Atmosphäre und im Nachlauf von Düsenflugzeugen: Entwicklung und Einsatz einer neuartigen, flugzeuggetragenen Massenspektrometer-sonde*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Curtius, J., Arnold, F., and Schulte, P. (2002). Sulfuric acid measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for the sulfuric acid formation efficiency. *Geophysical Research Letters*, 29:17,1–17,4.
- Curtius, J., Sierau, B., Arnold, F., Baumann, J., Schulte, P., and Schumann, U. (1998). First direct sulfuric acid detection in the exhaust of a jet aircraft in flight. *Geophysical Research Letters*, 25:923–926.
- Dawson, P. (1976). *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.
- Dawson, P. H. (1985). Performance characteristics of an r.f.-only quadrupole. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 67:267–276.
- Doyle, G. (1961). Self-nucleation in the sulfuric acid-water system. *J. chem. phys.*, 35:795–799.
- Easter, R. C. and 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.
- Eichkorn, S. (2001). *Entwicklung eines flugzeuggetragenen Ionen-Massenspektrometers mit großem Massenbereich: Messungen im Labor, im Abgasstrahl von Düsenflugzeugen und in der oberen Troposphäre*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Eichkorn, S., Wilhelm, S., Aufmhoff, H., Wohlfrom, K., and Arnold, F. (2002a). Cosmic ray-induced aerosol-formation: First observational evidence from aircraft-based ion mass spectrometer measurements in the upper troposphere. *Geophysical Research Letters*, 29(14).

- Eichkorn, S., Wohlfrom, K.-H., Arnold, F., and Busen, R. (2002b). Massive positive and negative chemiions in the exhaust of an aircraft jet engine at ground level: mass distribution measurements and implications for aerosol formation. *Atmospheric Environment*, 36:1821–1825.
- Ermakov, V. I., Bazilevskaya, G. A., Pokrevsky, P. E., and Stozhkov, Y. I. (1997). Ion balance equation in the atmosphere. *JGR*, 102(D19):23.413–23.419.
- Galileo (1991). *Channeltron electron multiplier. Handbook for Mass Spectrometry Applications*. Galileo Electro-Optics, Galileo Electro-Optics Corporation, Sturbridge, MA.
- Gayet, J., Auriol, F., Minikin, A., Ström, J., Seifert, M., Krejci, R., Petzold, A., Febvre, G., and Schumann, U. (2002). Quantitative measurements of the microphysical and optical properties of cirrus clouds with four different in situ probes: Evidence of small ice crystals. *Geophysical Research Letters*, 29(24):83,1–82,4.
- Gerbig, C., Kley, D., Volz-Thomas, A., Kent, J., Dewey, K., and McKenna, D. S. (1996). Fast response resonance fluorescence co measurements aboard the C130: Instrument characterization and measurements made during north atlantic regional experiment 1993. *JGR*, 101(D22):29,229–29,238.
- Gerbig, C., Schmitgen, S., Kley, D., Volz-Thomas, A., Dewey, D., and Haaks, D. (1999). An improved fast-response vacuum UV resonance fluorescence CO instrument. *JGR*, 104(D1):1699.
- Gerdien, H. (1905). Demonstration eines Apparates zur absoluten Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft. *Physikalische Zeitschrift*, 23:800–801.
- Grimm, F. (1997). Flugzeuggetragene Messungen mittels Ionen-Molekül-Reaktions Massenspektrometrie: Großräumige Verteilung atmosphärischer Spurengase. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Grimm, F. (2000). *Messungen atmosphärischer Spurengase mittels Flugzeuggetragener Chemischer Ionisations Massenspektrometrie*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Hanke, M. (1999). *Development of a novel method for measuring atmospheric peroxy radicals: Calibration, aircraft-borne measurements and selective measurements of HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub>*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Harrison, R. G. and Aplin, K. L. (2001). Atmospheric condensation nuclei formation and high-energy radiation. *Journal of Atmospheric and Solar- Terrestrial Physics*, 63:1811–1819.
- Hauck, G. and Arnold, F. (1984). Improved positive ion composition measurements in the upper troposphere and lower stratosphere and the detection of acetone. *Nature*, 311:547–550.
- Haverkamp, H. (2003). Ionen aus Flugzeug-Strahltriebwerken: Messungen von Konzentrationen und Größenverteilungen. Master's thesis, Universität Heidelberg.

- Heaps, M. G. (1977). Parameterization of the cosmic ray ion-pair production rate above 18 km. *Planet. Space Sci.*, 26:513–517.
- Heitmann, H. and Arnold, F. (1983). Composition measurements of tropospheric ions. *Nature*, 306:747–751.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology*. John Wiley + Sons.
- Holleman, A. F. and Wiberg, E. (1964). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 70. edition.
- Holme, A., Sayyid, S., and Leck, J. (1978). A detailed study of the quadrupole mass filter operating with no d.c. component on the rods. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 26:191–204.
- Hoppel, W. A. (1985). Ion-aerosol attachment coefficients, ion depletion, and the charge distribution on aerosols. *JGR*, 90(D4):5917–5923.
- Huntrieser, H., Schlager, H., Feigl, C., and Höller, H. (1998). Transport and production of NO<sub>x</sub> in electrified thunderstorms: Survey of previous studies and new observations at midlatitudes. *Journal of Geophysical Research*, 103:28247 – 28264.
- Jaecker-Voirol, A. and Mirabel, P. (1988). Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor. *J. Phys. Chem*, 92:3518–3521.
- Jefferson, A., Tanner, D., Eisele, F., Davis, D., Chen, G., Crawford, J., Huey, J., Torres, A., and Berresheim, H. (1998). OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal antarctic boundary layer. *JGR*, 103(D1):1647–1656.
- Jones, J. (1990). Electric charge acquired by airplanes penetrating thunderstorms. *JGR*, 95(D10):16.589–16.600.
- Jørgensen, T. and Hansen, A. (2000). Comments on "Variation of cosmic ray flux and global cloud coverage - a missing link in solar-climate relationships" by Henrik Svensmark and Eigil Friis-Christensen (Journal of Atmospheric and solar-terrestrial physics 59 (1997) 1225-1232. *Journal of Atmospheric and Solar- Terrestrial Physics*, 62:73–77.
- Katragkou, E., Wilhelm, S., Kiendler, A., Arnold, F., and Wilson, C. (2003). Sulfur (VI) in the simulated internal flow of an aircraft gas turbine engine: first measurements. prepared for publication in GRL.
- Keith, W. D. and Saunders, C. P. R. (1989). Charge transfer during multiple large ice crystal interactions with a riming target. *Journal of Geophysical Research*, 94(D11):13,103 – 13,106.
- Kiendler, A. and Arnold, F. (2002a). First composition measurements of positive chemiions in air craft jet engine exhaust: Detection of numerous ion species containing organic compounds. *Atmospheric Environment*, 36:2979–2984.

- Kiendler, A. and Arnold, F. (2002b). Unambiguous identification and measurements of sulfuric acid cluster chemions in aircraft jet engine exhaust. *Atmospheric Environment*, 36:1757–1761.
- Kilpatrick, W. (1971). An experimental mass-mobility relation for ions in air at atmospheric pressure. *Proc. 19th Ann Conf. on Mass Spectroscopy*, page 320.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., and Seinfeld, J. (1999). Ternary nucleation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104(D21):26349–26353.
- Kulmala, M. and Laaksonen, A. (1990). Binary nucleation of the sulfuric acid- water system: Comparison of classical theories with different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturation vapour pressures. *J. Chem. Phys.*, 93:696–701.
- Kulmala, M., Pirjola, L., and Mäkelä, J. M. (2000). Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature*, 404:66–69.
- Laaksonen, A. and Kulmaala, A. (1991). Homogenous heteromolecular nucleation of sulphuric acid and water vapours in stratospheric conditions: a theoretical study of the effect of hydrate interaction. *J. Aerosol. Sci.*, 22(6):779–787.
- Laaksonen, A., Pirjola, M., Kulmala, M., Wohlfrom, K.-H., Arnold, F., and Raes, F. (2000). Upper tropospheric SO<sub>2</sub> conversion into sulfuric acid aerosols and cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research*, 105:1459 – 1469.
- Laaksonen, A., Talanquer, V., and Oxtoby, D. W. (1995). Nucleation: Measurements, theory, and atmospheric applications. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:489–524.
- Lias, S., Liebmann, J., and Levin, R. (1984). Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules, heats of formation of protonated molecules. *Journal of Physical Chemistry Ref. Data*, 13:695–808.
- MacGorman, D. R. and Rust, W. D. (1998). *The electrical nature of storms*. Oxford University Press.
- Marsh, N. and Svensmark, H. (2000). Low cloud properties influenced by cosmic rays. *Physical Review Letters*, 85(23):5004–5007.
- Miller, P. E. and Denton, M. B. (1986). The transmission properties of an rf-only quadrupole mass filter. *International Journal of Mass Spectrometry Ion Proc.*, 72:223–238.
- Möhler, O. (1989). *Massenspektrometrische Messungen atmosphärischer Ionen und Laboruntersuchungen von Ionen-Molekül-Reaktionen*. PhD thesis, Universität Heidelberg.

- Möhler, O. and Arnold, F. (1992). Kompositionsmessungen troposphärischer und stratosphärischer Ionen und Spurengase - Entwicklung einer neuartigen flugzeuggetragenen Massenspektrometer-Sonde, Status- und Abschlussbericht des Forschungsprojektes FLUMAS. *Status- und Abschlußbericht des Forschungsprojektes FLUMAS*.
- Möhler, O., Reiner, T., and Arnold, F. (1993). A novel aircraft based tandem mass spectrometer for atmospheric ion and trace gas measurements. *Review of Scientific Instruments*, 64:1199–1207.
- Muntean, F. (1995). Transmission study for r.f.-only quadrupoles by computer simulation. *Int. J. Mass. Spec. Ion Proc.*, 151:197–206.
- Muntean, F., Ursu, D., and Lupsa, N. (1995). Ion trajectory analysis for rf-only quadrupoles. *Vacuum*, 46(2):131–137.
- Nilsson, E. D. and Kulmala, M. (1998). The potential for atmospheric mixing to enhance the binary nucleation rate. *Journal of Geophysical Research*, 103(D1):1381–1389.
- Ovarlez, J., Gayet, J.-F., Gierens, K., Ström, J., Ovarlez, H., Auriol, F., Busen, R., and Schumann, U. (2002). Water vapor measurements inside cirrus clouds in northern and southern hemisphere during INCA. *Geophysical research Letters*, 29(16):60,1–60,4.
- Paul, W. (1990). Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen. *Physikalische Blätter*, 46:227–236.
- Paul, W. and Raether, M. (1955). Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift für Physik*, 140:161–273.
- Paul, W., Reinhard, H. P., and von Zahn, U. (1958). Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. *Zeitschrift für Physik*, 152:143–182.
- Paul, W. and Steinwedel, H. (1953). Ein neues massenspektrometer ohne magnetfeld. *Zeitschrift für Naturforschung*, pages 448–450.
- Petzold, A., Busen, R., Schröder, F., Baumann, R., Kuhn, M., Ström, J., Hagen, D., Whitefield, P., Baumgardner, D., Arnold, F., Borrmann, S., and Schumann, U. (1997). Near field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content. *Journal of Geophysical Research*, 102:29867–29881.
- Petzold, A. and Schröder, F. (1998). Jet engine exhaust aerosol characterization. *Aerosol Sci. Tech.*, 28:62–76.
- Pfeilsticker, K. and Arnold, F. (1987). Perturbation of middle atmospheric ion composition by telemetry- induced radio wave ionisation. *J. Atm. Terr. Phys.*, 49:1163–1168.
- Pfeilsticker, K. and Arnold, F. (1989). Telemetry radio wave interactions with the atmospheric plasma. *Planet. Space Sci.*, 39:315–328.

- Pirjola, L. and Kulmala, M. (1999). Effects of the increased UV-radiation on biogenic VOC emissions on ultrafine sulphate aerosol formation. *J. aerosol Sci.*, 30:355–367.
- Reiner, T. (1994). *Labor- und Feldmessungen zur atmosphärischen Bildung gasförmiger Schwefelsäure*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1993). Laboratory flow reactor measurements of the reaction  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ : Implications for gaseous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and aerosol formation in the plume of jet aircraft. *Geophysical Research Letters*, 20:2659–2662.
- Reiner, T. and Arnold, F. (1994). Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ : Measurements of the rate constant and products identification. *Journal of Chemical Physics*, 101:7399–7407.
- Reiter, R. (1992). *Phenomena in Atmospheric and Environmental Electricity*, volume 20 of *Development in Atmospheric Science*.
- Reynolds, S. E., Brook, M., and Gourley, M. F. (1957). Thunderstorm charge separation. *J. Meteorol.*, 14:426–436.
- Roble, R. G. (1985). On solar-terrestrial relationships in atmospheric electricity. *Journal of geophysical research*, 90(D4):6000 – 6012.
- Roedel, W. (1994). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Verlag.
- Rosen, J. M. and Hofman, D. J. (1981). Balloon-borne measurements of the small ion concentration. *Journal of Geophysical Research*, 86:7399–7405.
- Ross, D. and Leck, J. (1983). A novel quadrupole mass spectrometer operating with no dc voltage component on the rods. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 49:1–9.
- Rust, W. and Trapp, R. (2002). Initial balloon soundings of the electric field in winter nimbostratus clouds in the USA. *GRL*, 29(20).
- Sachida, N. T. and Harrison, R. G. (2002). Enhancement of contact nucleation by scavenging of charged aerosol particles. *Atmopheric Research*, 62:57–70.
- Schlager, H., Konopka, P., Schulte, P., Schumann, U., Ziereis, H., Arnold, F., Klemm, M., Hagen, D. E., Whitefield, P. D., and Ovarlez, J. (1997). In situ observations of air traffic emission signatures in the north atlantic flight corridor. *Journal of Geophysical Research*, 102:10739–10750.
- Schneider, J. (1994). *Massenspektrometrische Spurengasmessungen in Abgasfahnen von Verkehrsflugzeugen und im Nordatlantischen Luftkorridor*. Master's thesis, Universität Heidelberg.

- Schröder, F., Brock, A., Baumann, R., Petzold, A., Busen, R., Schulte, P., and Fiebig, M. (2000). In-situ studies on volatile jet exhaust particle emissions - impacts of fuel sulfur content and environmental conditions on nuclei-mode aerosols. *J. Geophys. Res.*, 105:19941–19954.
- Schröder, F., Kärcher, B., Petzold, A., Baumann, R., Busen, R., Hoell, C., and Schumann, U. (1998). Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations. *Geophysical Research Letters*, 25,15:2789–2792.
- Schröder, F. and Ström, J. (1997). Aircraft measurements of sub micrometer aerosol particles (> 7 nm) in the midlatitude free troposphere and tropopause region. *Atmospheric Research*, 44:333–356.
- Schulte, P., Schlager, H., Ziereis, H., U., S., Baughcum, S., and Deidewig, F. (1997). NO<sub>x</sub> emission indices of subsonic long-range jet aircraft at cruise altitude: in situ measurements and predictions. *Journal of geophysical research*, 102(D17):21,431–21,442.
- Seinfeld, J. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- Stilp, T. (1996). *Massenspektrometrische Messungen im Abgas von Düsentriebwerken: Chemionen und Schwefelsäure*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Stöcker, H. (1993). *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch.
- Stockwell, W. and Calvert, J. (1983). The mechanism of the HO – SO<sub>2</sub> reaction. *Atmospheric Environment*, 17:2231–2235.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., and Seibert, P. (2002). A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements. *Atmospheric Environment*, 36:4635–4648.
- Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Spichtinger, N., Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Wilhelm, S., Arnold, F., and Cooper, O. (2003). A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements. *JGR*, accepted(1):1.
- Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G. (1998). Validation of the lagrangian particle dispersion model flexpart against large-scale tracer experiment data. *Atmospheric Environment*, 32(24):4245–4264.
- Stohl, A., Wotawa, G., Seibert, P., and Kromp-Kolb, H. (1995). Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. *Journal of applied meteorology*, 34:2149–2165.
- Su, T. and Chesnawitch, W. J. (1982). Parameterization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *J. Chem. Phys.*, 76:5183–5185.

- Suhre, K., Cammas, J., Nedelec, P., Rosset, R., and Mareno, A. Smit, H. (1997). Ozone-rich transients in the upper equatorial atlantic troposphere. *Nature*, 388(14):661–663.
- Svanberg, M., Markovic, N., and Petterson, J. B. C. (1995). Energy transfer in water cluster scattering from solid surfaces. *Chemical Physics*, 201:473 – 489.
- Svensmark, H. and Friis-Christensen, E. (1997). Variation of cosmic ray flux and global cloud coverage - a missing link in solar-climate relationships. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 59(11):1225–1231.
- Thomfor, G. and Volmer, M. (1939). Die Keimbildung unter dem Einfluss elektrischer Ladungen. *Annalen der Physik*, 33:109–131.
- Turco, R. P., Fangqun, Y., and Zhao, J.-X. (2000). Tropospheric sulfate aerosol formation via ion-ion recombination. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50:902–907.
- Turco, R. P., Zhao, J. X., and Yu, F. (1998). A new source of tropospheric aerosols: Ion-ion recombination. *Geophysical Research Letters*, 25:635–638.
- Uecker, J. (2002). *Messungen der atmosphärischen Radikale OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> sowie des Ultraspurengases H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Weiterentwicklung Kalibration und Einsatz einer hochempfindlichen Massenspektrometrischen Analysemetode*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Viggiano, A. and Arnold, F. (1995). Ion chemistry and composition of the atmosphere. In Volland, H., editor, *Atmospheric Electrodynamics*, chapter 1, pages 1–22. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Volland, H. (1984). *Atmospheric Electrodynamics*, volume 11 of *Physics and chemistry in space*. Lanzerotti, L.J., Springer Verlag, Heidelberg.
- Vostrikov, A. A. and Dubov, D. Y. (1991). Surface induced ionization of neutral water clusters. *Zeitschrift für Physik D - Atoms Molecules and Clusters*, D(20):61 – 63.
- Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press.
- Weber, R., Chen, G., Davis, D., Mauldin, R., Tanner, D. J., Eisele, F., Clarke, A., Thornton, D., and Bandy, A. (2001a). Measurements of enhanced H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 3–4 nm particles near frontal cloud during the first aerosol characterization experiment (ace 1). *Journal of Geophysical Research*, 106(D20):24,107–24,117.
- Weber, R., McMurry, P., Mauldin, L., Tanner, D., Eisele, F., Bechtel, F., Kreidenweiss, S., Kok, G., Schillawski, R., and Baumgardner, D. (1998). A study of new particle formation and growth involving biogenic and trace species measured during ace 1. *Journal of Geophysical Research*, 103:16385–16396.
- Weber, R., McMurry, P., Mauldin, L., Tanner, D., Eisele, F., Clarke, A., and Kapustin, V. (1999). New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites. *Geophysical Research Letters*, 26:307–310.

- Weber, R., Moore, K., Kapustin, V., Clarke, A., Mauldin, R., Kosciuch, E., Cantrell, C., Eisele, F., Anderson, B., and Thornhill, L. (2001b). Nucleation in the equatorial pacific during PEM-Tropics B: Enhanced boundary layer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with no particle production. *JGR*, 106(D23):32,767–32,776.
- Weber, R. J., Marti, J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., and Jefferson, A. (1997). Measurement of new particle formation and ultrafine particle growth at a clean continental site. *Journal of Geophysical Research*, 102:4375–4385.
- White, F. A. (1968). *Mass spectrometry in science and technology*. John Wiley + Sons.
- Wiedemer, V. (1999). Ionen im Abgas von Düsentriebwerken: Messungen der Gesamtionenkonzentration mit einer elektrostatischen Sonde und begleitende Labormessungen mit einem Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometer. Master's thesis, Universität Heidelberg.
- Wiedner, D. (2000). Strömungsrohruntersuchungen zur Aerosolbildung durch Ionen-induzierte Nukleation: Das System  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ . Master's thesis, Universität Heidelberg.
- Wilhelm, S. (2000). Flugzeugmessungen atmosphärischer Ionen mittels eines Ionen Massenspektrometers und einer neuartigen elektrostatischen Sonde. Master's thesis, Universität Heidelberg.
- Wilhelm, S., Eichkorn, S., Wiedner, D., Pirjola, L., and Arnold, F. (2003a). Ion-induced sulfuric acid nucleation: laboratory experiments with positive and negative ions using a flow reactor-mass spectrometer apparatus. prepared for publication in atmospheric environment.
- Wilhelm, S., Haverkamp, H., and Arnold, F. (2003b). Positive and negative ions in jet aircraft engine combustor exhaust: first measurements of total concentrations and size distributions. prepared for publication in GRL.
- Wilson, C. T. R. (1897). Condensation of water vapor in the presence of dust-free air and other gases. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A189:265–274.
- Wohlfrom, K.-H. (2000). *Messungen atmosphärischer Spurengase und Ionen mit flugzeuggetragenen Massenspektrometern: Neue Erkenntnisse für Ozon, Aerosole und den Einfluss des Luftverkehrs auf die Atmosphäre*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Wohlfrom, K.-H., Eichkorn, S., and Arnold, F. (2000). Massive positive and negative chemiions in the wake of a jet aircraft: Detection by a novel aircraft-based large ion mass spectrometer. *Geophysical Research Letters*, 27:3853–3856.
- Wutz, M., Adam, H., and Walcher, W. (1986). *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2 edition.
- Yost, R. and Enke, C. (1979). High efficiency collision-induced dissociation in an rf-only quadrupole. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 30:127–136.

- Yu, F. (2002). Altitude variations of cosmic ray production of aerosols: implications for global cloudiness and climate. *Journal of Geophysical Research*, 107(A7).
- Yu, F. and Turco, R. (1997). The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes. *Geophysical Research Letters*, 24:1927–1930.
- Yu, F. and Turco, R. (1998). The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparisons with models. *Journal of Geophysical Research*, 103:25915–25934.
- Yu, F. and Turco, R. (2000). Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation. *Geophysical Research Letters*, 27(6):883–886.
- Yu, F. and Turco, R. (2001). From molecular clusters to nanoparticles: Role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation. *Journal of Geophysical Research*, 106(D5):4797 – 4841.
- Ziereis, H., Schlager, H., Schulte, P., Köhler, I., Marquardt, R., and Feigl, C. (1999). In situ measurements of the  $\text{no}_x$  distribution and variability over the eastern north atlantic. *Journal of geophysical Reserach*, 104(D13):16,021–16,032.

## Danksagung

Spätestens an dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Das Direktorium des Max-Planck-Institutes für Kernphysik in Heidelberg hat mir die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit unter ausgezeichneten Bedingungen durchzuführen.
- Herrn Prof. Dr. Frank Arnold möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, die zahlreichen Diskussion und die guten Ideen danken.
- Herrn Prof. Dr. Bernd Jähne danke ich für die Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für das gute Klima und die große Hilfsbereitschaft danken: Astrid, Bernd, Christian, Eleni, Frank, Gunter, Hank, Heinfried, Jens, Karine, Karl-Heinz, Klaus, Michael und Sascha.
- Sven möchte ich für die ausgiebige Unterstützung, die sehr gute Stimmung bei der Arbeit und alles andere danken.
- Helge hat mir immer wieder geholfen, die Arbeit mit dem nötigen Ernst zu betrachten.
- Ute war bei den Kampagnen CONTRACE, SCAVEX und PARTEMIS eine sehr große Hilfe.
- Die Modellrechnungen von Liisa Pirjola waren ein große Hilfe bei der Interpretation der Daten.
- Für die moralische Unterstützung nicht nur während der Kampagne INCA gilt Marco mein ganz besonderer Dank.
- Für die gute Stimmung in unserem Flur möchte ich auch Christiane, Christoph, Oliver, Peter Z., Peter B. und Verena danken.
- Ohne unsere Elektroniker Achim Jung, Bernhard Preissler und Ralph Zilly wäre wahrscheinlich kein einziges Spektrum zustande gekommen. Vielen Dank für die ausgiebige Unterstützung.
- Den technischen Werkstätten und ganz besonders Rainer Heldner, Klaus Bender, Norbert Winkler und Volker Mallinger für die Unterstützung während der Kampagnen.
- Mein besonderer Dank gilt allen Kollegen der an den zahlreichen Messkampagnen beteiligten Forschungseinrichtungen. Vor allem dem CONTRACE Team danke ich für die gute Zusammenarbeit.
- Den Piloten und dem Team vom Flugbetrieb des DLR.

- Meinen Kollegen vom Betriebsrat danke ich für den Blick auf die wirklich ernststen Probleme bei der Arbeit.
- Bei den Steuerzahlern der EU, ohne deren finanzielle Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Meiner Mutter danke ich für die nicht enden wollende Unterstützung, Optimismus und guten Willen.
- Jutta ♡ hat mich immer wieder motiviert, und mir die Kraft gegeben diese Arbeit fertig zu stellen.
- Michel möchte ich für die Abwechslung bei Sport, beim Feiern und für alle guten Gespräche danken.