

## 16 Zusammenfassung und Ausblick

Die Eigenschaften von stratosphärischen Wolken stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit. In einem Laborexperiment sollte gezeigt werden, auf welche Art die Wolkentropfen gefrieren. Im Vergleich mit Feldmessungen kann dann auf die Zusammensetzung und Entstehungsgeschichte der Wolken geschlossen werden.

Dazu haben wir einen Apparat entwickelt, mit dem Flüssigkeitstropfen aus einer wählbaren Zusammensetzung unter stratosphärischen Bedingungen beliebig lange beobachtet werden können. Die Speicherung einzelner Tropfen erfolgt ohne Wandkontakt in einer elektrodynamischen Falle, die sich in einer Klimakammer befindet. Mit einer Spritze werden Tropfen (mit einem Durchmesser von etwa 60  $\mu\text{m}$ ) einzeln in die Falle injiziert, während die Klimakammer auf die Temperatur abgekühlt ist, bei der die Messung durchgeführt werden soll. Der Phasenübergang in dem Tropfen wird optisch detektiert, ebenso wird mit Hilfe der Lichtstreuung von Laserlicht die Größe des Tropfens ermittelt und der Brechungsindex der Flüssigkeit im Tropfen gemessen. In die Falle ist eine elektrodynamische Waage integriert, die Massenänderungen des Tropfens erfaßt.

Die Apparatur soll auch dazu dienen, die Gasaufnahme von Aerosolen unter stratosphärischen Bedingungen zu untersuchen. Die Gasaufnahme ist ein erster Schritt bei heterogenen chemischen Reaktionen<sup>145</sup>. Damit die Ergebnisse auf Wolken übertragbar sind, darf die zur Speicherung notwendige Ladung auf den Tropfen die Messung nicht beeinflussen. Daher haben wir Experimente durchgeführt, die den Einfluß der Ladung auf die Verdampfung von Tropfen aus Glykol untersuchen. Bei unseren Experimenten ist etwa ein Molekül von tausend an der Oberfläche des Tropfens geladen. Bei dieser normalen Ladungsstärke (etwa 0,4 pC bei einem Tropfen mit einem Durchmesser von 60  $\mu\text{m}$ ) konnte keine Beeinflussung der Verdampfung durch die Ladung nachgewiesen werden. Erst bei einer etwa 50 - fach höheren Ladungsmenge nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit deutlich ab. Sie kann qualitativ durch eine Erhöhung der Coulombenergie, die durch die Abstoßung der Ladungen an der Oberfläche zustande kommt, erklärt werden. Gleichzeitig finden sogenannte Coulombexplosionen statt, wenn die Oberflächenspannung der Tropfen

---

<sup>145</sup> Bei heterogenen chemischen Reaktionen werden Gase von den Tropfen aufgenommen. Im Tropfen reagieren die Stoffe zu Reaktionsprodukten, die dann wieder abgegeben werden.

durch die Abstoßung der Ladungen kompensiert wird. Bei einer Explosion gibt der Tropfen  $0,3 \pm 2\%$  an Masse ab und verliert etwa 23% an Ladung.

Gefriermessungen wurden zunächst an Wassertropfen durchgeführt. Der Gefrierprozeß von reinen Flüssigkeitstropfen wird durch die homogene Nukleation beschrieben. Um den Tropfen zum Gefrieren zu bringen, muß ein sogenannter kritischer kristalliner Keim durch Dichte- und Temperaturfluktuationen in dem Tropfen entstehen, der durch sein weiteres Wachstum den Tropfen gefrieren läßt. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zu dem Volumen des Tropfens. Der Gefrierprozeß ist statistischer Natur, es müssen daher viele Gefrierereignisse beobachtet werden, um die Rate der Nukleation ermitteln zu können. Im Experiment wird die Klimakammer auf eine Temperatur gebracht, bei der ein Gefrieren der Tropfen beobachtet werden kann. Dann werden die Zeiten aufgezeichnet, bis ein Tropfen gefriert, nachdem er in die Falle injiziert wurde. Bei jeder Temperatur werden zwischen 20 und 200 Ereignisse beobachtet und daraus die Nukleationsrate abgeleitet. Führt man dieses Experiment bei verschiedenen Temperaturen durch, kann die Nukleationsrate temperaturabhängig gemessen werden. Vergleiche mit anderen Experimenten und einer Theorie von Pruppacher (1995) zeigen eine gute Übereinstimmung und damit die Leistungsfähigkeit der Methode. Nukleationsraten für die homogene Nukleation können mit einer bisher noch nicht erlangten Genauigkeit bestimmt werden. Messungen an Tropfen mit verschiedener Ladung zeigen keine Abhängigkeit des Gefrierprozesses von der Ladung der Tropfen.

Diese Methode wurde nun angewendet, um auch die Nukleationsraten von wässriger Schwefelsäure in Abhängigkeit von ihrer Konzentration zwischen 0 und 57,6 wt.%<sup>146</sup> zu vermessen. Die Temperatur, bei der eine bestimmte Nukleationsrate gemessen wird, nimmt mit steigender Konzentration stark ab. Ebenso verringert sich die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Nukleationsraten. Das stratosphärische Hintergrundaerosol besteht zum großen Teil aus Schwefelsäurelösung. Übertragen auf stratosphärische Verhältnisse zeigen die Ergebnisse<sup>147</sup>, daß das Hintergrundaerosol nicht homogen gefrieren kann. Um die Messungen mit Berechnungen nach der klassischen Nukleationstheorie vergleichen zu können, wurden sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Keimbildungsenergie aus den Messungen berechnet. Die Aktivierungsenergie stellt die Energiebarriere dar, die überwunden werden muß, wenn ein Molekül (oder ein ganzer Cluster von Molekülen) zu dem Keim diffundiert

---

<sup>146</sup> Die Abkürzung wt.% steht für Gewichtsprozent (aus dem Englischen für weight %).

<sup>147</sup> Für Konzentrationen der Schwefelsäurelösungen über 60 wt.% zeigen Ergebnisse von Song (1994) an makroskopischen Proben, daß ein homogenes Gefrieren unter stratosphärischen Bedingungen nicht möglich ist.

und sich dort anlagert. Bei tiefen Temperaturen konnte die Temperaturabhängigkeit der Zeit vermessen werden, die von der Bildung des Keimes vergeht, bis der Tropfen vollständig gefroren ist. Aus dieser Abhängigkeit läßt sich die Aktivierungsenergie berechnen. Zusammen mit dieser Energie und den gemessenen Nukleationsraten kann dann die Keimbildungsenergie ermittelt werden. Sie ist ein Maß für die Energiebarriere, die zur Bildung eines kritischen Keimes überwunden werden muß. Die Ergebnisse zeigen eine starke Abweichung von Berechnungen mittels der klassischen Theorie der homogenen Nukleation. Wie Tabazadeh et al. (1997c) und Pruppacher (1995) zeigen, kann die klassische Theorie die Beobachtungen im Experiment nicht richtig wiedergeben. Bei dieser Theorie werden thermodynamische Größen, die für makroskopische Flüssigkeiten berechnet werden, auf die Bildung des kritischen Keimes angewandt. Diese Keime können aber durchaus in ihren Eigenschaften vom Festkörper abweichen, da sie nur aus einigen hundert Molekülen bestehen, wie Abschätzungen aus den Messungen an den Wassertropfen zeigen. In der Theorie wird vorausgesetzt, daß der Keim durch Anlagerung von Molekülen wächst. Die Ergebnisse im Experiment im Vergleich mit den Theorien deuten aber darauf hin, daß auch zusammenhängende Verbände von Molekülen (Cluster) sich durch die stark unterkühlte Flüssigkeit bewegen und zum Wachstum des Keimes mit beitragen. Ein solcher Mechanismus wird in der klassischen Theorie der Nukleation nicht beschrieben. Damit läßt sich auch verstehen, warum Berechnungen zur Nukleationsrate in Tropfen aus wässriger Schwefelsäure um viele Größenordnungen von unseren Ergebnissen und denen anderer Gruppen abweichen. Mit zunehmenden Gehalt an Schwefelsäure in den Tropfen konnte beobachtet werden, daß die Depolarisation<sup>148</sup> stark zunimmt. Diese Abhängigkeit könnte dazu verwendet werden, den Säuregehalt von gefrorenen Aerosolen bei LIDAR - Messungen<sup>149</sup> zu bestimmen.

Im Winter sinken die Temperaturen in der polaren Stratosphäre so tief, daß das Hintergrundaerosol Salpetersäure und Wasser aufnehmen kann. Die Wolkentropfen wachsen dabei an und bestehen aus sogenannten ternären Lösungen aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. Im Experiment wurden die Gefriereigenschaften von Tropfen aus diesen Mischungen untersucht, um herauszufinden, auf welche Weise stratosphärische Wolken gefrieren können. Dabei konnte gezeigt werden, daß nur Wolkentropfen mit einem Salpetersäuregehalt unter

---

<sup>148</sup> Um die Depolarisation zu messen, werden die Tropfen mit Laserlicht beleuchtet, dessen Polarisation in der Ebene liegt, die der einfallende Lichtstrahl zusammen mit der Beobachtungsrichtung aufspannt. Die Depolarisation ist proportional zu dem Verhältnis zwischen dem gestreuten Licht in senkrechter zu paralleler Polarisationsrichtung. Ein gefrorener Tropfen dreht die Polarisationsrichtung des Lichtes.

<sup>149</sup> LIDAR ist eine Methode zur Detektion von Gasen und Aerosolen in der Atmosphäre. Dabei wird von den Gasen oder Aerosolen zurückgestreutes Laserlicht analysiert.

26,5 wt.% und einem geringen Schwefelsäureanteil von 1,7 wt.% homogen gefrieren können. Wie Berechnungen zeigen, können sich solche Wolken bei Temperaturen unter 186 K in der Stratosphäre bilden. Sie werden in Feldmessungen als Eiswolken (Typ II) detektiert. Die Wolkentropfen können also zu einem erheblichen Teil aus Salpetersäure bestehen und zu der sogenannten Denitrifizierung beitragen, wenn sie aufgrund ihrer Größe in tiefergelegene Regionen der Stratosphäre sinken. Diese Entfernung von Salpetersäure hat einen verstärkenden Effekt auf den Ozonabbau.

Wie die Berechnungen zeigen, beinhalten die Wolkentropfen in der arktischen Stratosphäre bei Temperaturen oberhalb von 186 K einen zunehmenden Säuregehalt. Bei Tropfen aus diesen Mischungen konnte in unserem Experiment kein homogenes Gefrieren mehr beobachtet werden. Wir konnten aber die Tropfen heterogen zum kristallisieren bringen, indem kleine Eiskristalle in die Tröpfchen eingebracht wurden. Lag der Schwefelsäuregehalt über 40 wt.%, konnte jedoch kein heterogenes Gefrieren der Tropfen mehr beobachtet werden. Diese Messungen zeigen, daß Wolkentropfen, die in Wolken des sogenannten Typs Ia und Id<sup>150</sup> beobachtet werden, heterogen gefroren sein müssen. Feste Verunreinigungen, die in etwa 1 bis 2% der Wolkentropfen enthalten sind, können als Nukleationskeime wirken. Experimente an makroskopischen Proben zeigen, daß sich in den ternären Mischungen unter stratosphärischen Verhältnissen eine Mischung SAT, NAT und Eis bilden kann<sup>151</sup>. Wird eine solche Zusammensetzung der gefrorenen Tropfen angenommen, so können mit dem heterogenen Gefrierprozeß die Beobachtungen an stratosphärischen Wolken des Typs Ia und Id gut erklärt werden.

Während dieser Arbeit sind neben den Ergebnissen auch zahlreiche Fragen hinzugekommen. Ein ganz zentrales Thema sind dabei die Keimentstehung und der Diffusionsvorgang in stark unterkühlten Flüssigkeiten. Um diese Themen weiter bearbeiten zu können, wurden neue Projektanträge gestellt. Zwei dieser Experimente befinden sich bereits im Aufbau. Dort werden Methoden wie die Raman- und Infrarotspektroskopie zur Untersuchung der Tropfen Anwendung finden.

---

<sup>150</sup> Die unterschiedlichen Typen von Wolken werden durch die Art und Weise charakterisiert, wie die Wolkentropfen Licht bei LIDAR - Messungen streuen.

<sup>151</sup> SAT steht für das Tetrahydrat der Schwefelsäure und NAT für das Trihydrat der Salpetersäure.