

## Von Eisteilchen und Wolken: Mehrphasenchemie in der Atmosphäre

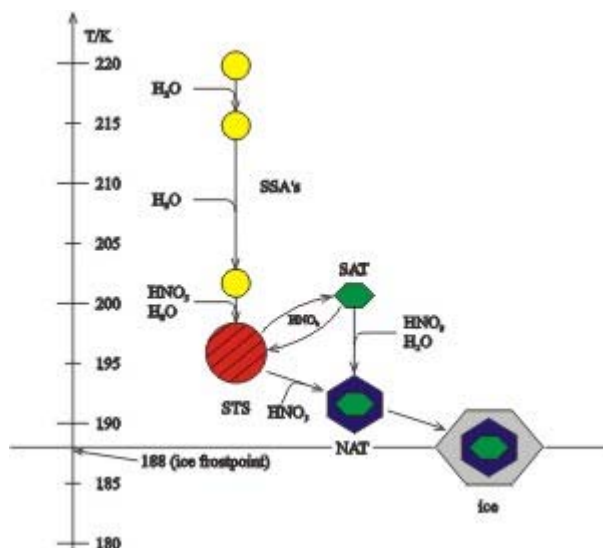
Während die normalen Wolken gängiger Bestandteil unseres Himmels und uns allen vertraut sind, hält die Atmosphäre auch einige "Spezialitäten" bereit. Dazu gehören die Polaren Stratosphärenwolken (PSCs), die Kondensstreifen von Düsenflugzeugen und die Zirruswolken. Warum interessieren wir uns für solche Wolken und was kann die Physikalische Chemie dazu beitragen, deren Verhalten und Bedeutung zu verstehen?

- Solche Wolken liegen sehr hoch in extrem kalten Bereichen der Atmosphäre ( $T = -50^{\circ}\text{C}$  bis  $-90^{\circ}\text{C}$ ). Wasser existiert nur noch als Dampf und als Eis. Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, können gemeinsam mit Wasserdampf kondensieren und feste Hydrate bilden.
- Die Oberflächen solcher Wolken verändern die Spurengasverteilung durch Adsorption und/oder Reaktion. Dies genau geschieht u. a. bei der Entstehung des Ozonlochs über den Polen im Winter (siehe unten). Zirren und Kondensstreifen tun ähnliches aber nicht in so spektakulärem Ausmaß.
- Die Physikalische Chemie trägt wesentlich zum Verständnis dieser Prozesse bei, indem sie
  - die Entstehung solcher Wolken (Nukleation) und deren Phasenverhalten (Zusammensetzung, Unterkühlung, Gefrierprozesse) beschreibt.
  - die Dynamik und Kinetik von Stößen von Gasmolekülen mit Partikeln mit fluiden Grenzflächen untersucht und damit die Zeitkonstanten für heterogene Umsetzungen festlegt.
  - die so gewonnene Information in chemisch-dynamische Modellen der Atmosphäre einsetzt, um die Auswirkungen zu simulieren und anhand von direkten Beobachtungen zu validieren.

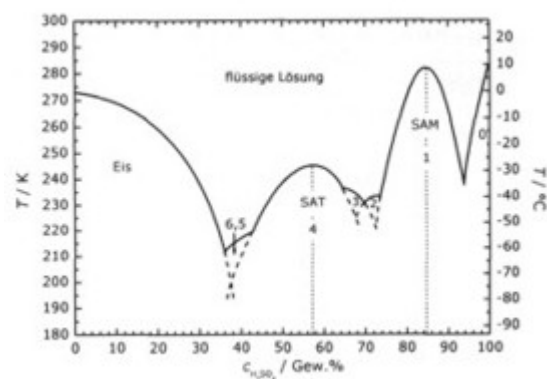


## A. Wie bilden sich Polare Stratosphärenwolken (PSCs) und was haben sie mit dem Ozonloch zu tun?

PSCs sind in der Meteorologie auch bekannt als Perlmutterwolken. Sie sind für die Naturwissenschaft in Gänze nichts Neues, haben immer existiert, aber erst durch die Beladung der Stratosphäre mit FCKW notorische Bedeutung erlangt. PSCs wachsen aus Schwefelsäure-Mikrotropfchen, die immer in der unteren Stratosphäre vorhanden sind und aus dem Vulkan-SO<sub>2</sub> und anderen Schwefelverbindungen gespeist werden. Wenn die Stratosphäre im Winter stark abkühlt, nehmen die Schwefelsäuretröpfchen Wasser auf, da die Thermodynamik fordert, dass beim Kühlen sukzessiv verdünntere Phasen im Gleichgewicht mit einem bestimmten H<sub>2</sub>O-Partialdruck stehen. Schließlich wird auch die Koexistenzkurve für das Gefrieren von Schwefelsäure-Tetrahydrat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, SAT) unterschritten. Aber dieses System gefriert nicht, sondern existiert als unterkühlte Lösung, in die HNO<sub>3</sub> einkondensiert. Die Atmosphärenchemie spricht von gesättigten ternären Lösungen (STS). Aus solchen Lösungen können durch Verdampfen von HNO<sub>3</sub> nach Erwärmen SAT-Kristalle und durch weiteres Kühlen NAT-Kristalle (HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) ausfallen.



Entstehungsprozesse, Zusammensetzung und Phasen der Partikel von polaren Stratosphärenwolken (PSCs). SAT und NAT sind feste Säure-Hydrat-Phasen

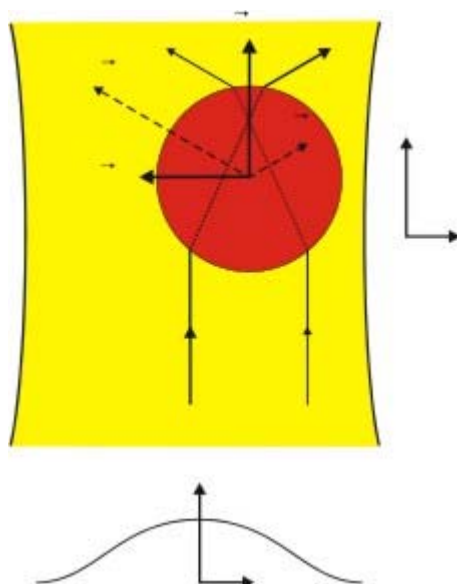


Phasendiagramm des Systems Schwefelsäure/Wasser mit den verschiedenen Hydrat-Phasen

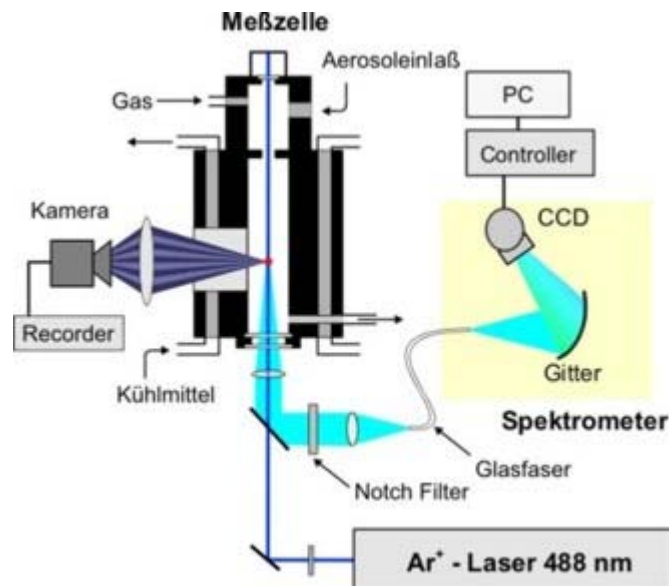
Polare Stratosphärenwolken bestehen deshalb aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub>-Mischungen in variabler Zusammensetzung und Phase. Ihr Einfluss auf die Ozonkonzentration entsteht aber erst durch das Vorhandensein von Chlorverbindungen. Wie geschieht das?

Die Atmosphärenchemie hat gelernt, Spurengasfamilien in Quellgase (z. B. FCKW), Reservoirgase (z. B. HCl) und katalytische Kettenträger (z. B. ClO<sub>x</sub>) zu unterteilen. Dabei werden die Quellgase in der Atmosphäre ständig verbraucht, in Reservoirgase überführt und diese schließlich durch Auswaschen entfernt. Die intermediären aktiven Kettenträger (ClO<sub>x</sub>) treiben den Ozonverlust: immer wenn deren Konzentration hoch ist, geht Ozon verloren.





Prinzip der optischen Levitation von Mikrotropfchen durch Photonendruck eines vertikal orientierten Laserstrahls

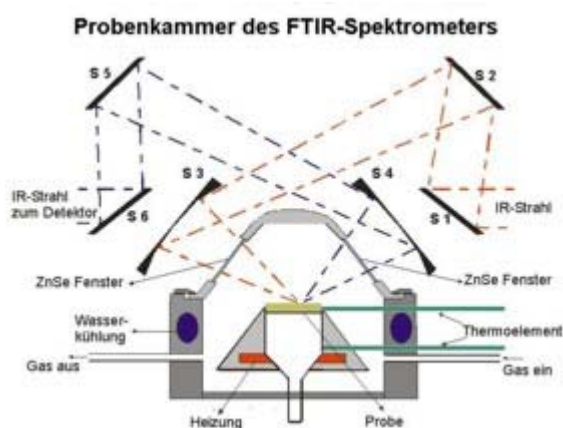


Schema der experimentellen Anordnung zur optischen Levitation von Mikroteilchen mit simultaner Analyse von Größe (Mie-Streuung) sowie Zusammensetzung und Phase (Raman-Streuung)

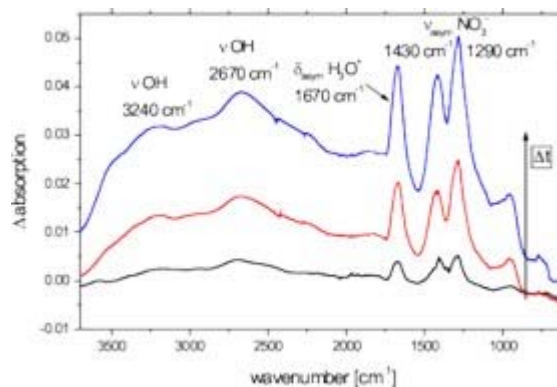
### • Welche Zusammensetzungen haben kalte Säure-Hydrat-Phasen?

Wenn Säuren wie  $\text{HNO}_3$  oder saure Gase wie  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Eis oder Säurehydrate adsorbieren, bilden sich feste Säurehydratphasen aus. Diese Gase werden also nicht nur adsorbiert, sondern reagieren auch mit der Oberfläche durch Hydrolyse und nachfolgende Dissoziation.

Eine Methode der Wahl zur Untersuchung der Geschwindigkeit und der Mechanismen reaktiver Adsorptionen an kalten Eisphasen ist die DRIFTS-(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)-Spektroskopie. Hierbei wird



DRIFTS-Zelle zur Untersuchung der diffusen IR-Reflexion an porösen Oberflächen



DRIFTS-Spektrum der Adsorption von Salpetersäure auf Eis bei 160 K unter Bildung einer amorphen Salpetersäure/Wasser-Schicht. Diese geht bei 170 K in eine NAT-Phase über

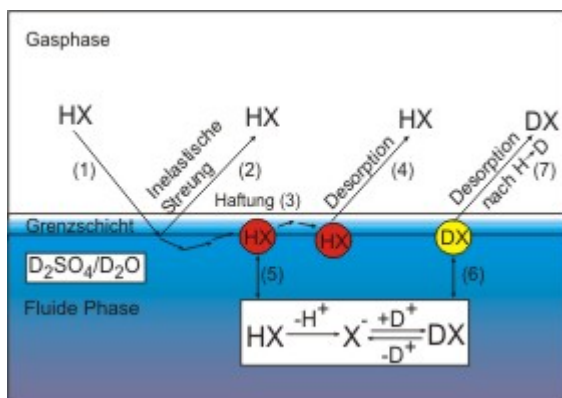
Infrarotstrahlung von einem Trägermaterial, auf dem sich die Eisschicht befindet, diffus reflektiert und dann analysiert. Im Grunde handelt es sich deshalb um eine Absorptionmessung an dünnen Schichten. Aus dem Anwachsen der Bandenintensitäten mit der Zeit lassen sich die entstehenden Produkte identifizieren und die Kinetik ihrer Bildung quantifizieren.

- **Was machen Gase beim Stoß mit fluiden Oberflächen? (P. Behr, G. Nathanson)**

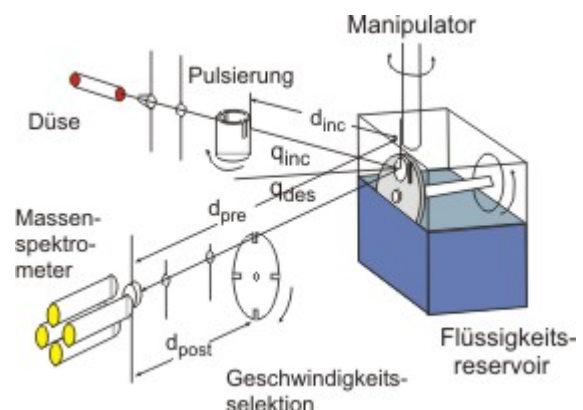
Die Wechselwirkung von Gasphasenteilchen mit fluiden Grenzflächen kann durch einzelne Elementarschritte beschrieben werden, wie sie in nachfolgender Abbildung am Beispiel eines protischen Gasmoleküls (HX) an einem binären  $D_2SO_4/D_2O$  Gemisch schematisch dargestellt sind.

Ein Molekül, welches auf eine fluide Phasengrenzfläche stößt, überträgt einen Impuls auf die Oberflächenmoleküle (1). In Abhängigkeit seiner Translationsenergie und der Elastizität der Grenzschicht wird es inelastisch gestreut (2) oder thermalisiert (3). Aber auch thermalisierte Moleküle desorbieren von der Oberfläche (4). Solvatisierte Moleküle (5) dagegen können dissoziieren, rekombinieren oder mit ebenfalls gelösten Teilchen reagieren. Das Reaktionsprodukt gelangt durch Segregation zur Oberfläche (6), wo es ebenfalls desorbieren kann (7).

Das skizzierte Molekularstrahlexperiment ermöglicht das Studium der Dynamik des Auftreffens und der Adsorption von Teilchen aus der Gasphase an Flüssigkeitsoberflächen. Der geschwindigkeitsselektive Nachweis der an der Oberfläche gestreuten Teilchen ermöglicht Aussagen zur Energieübertragung beim Adsorptionsprozess und zur Bindung an der Oberfläche. Die Änderung des Auftreff- und Detektionswinkels liefert zusätzliche Informationen zur Oberflächenstruktur. Messungen zur Verweilzeit an der Oberfläche, in der Phasengrenzschicht und in der fluiden Phase werden durch Pulsen des Molekularstrahls vor dem Auftreffen auf die Flüssigkeitsoberfläche und dem zeitaufgelösten Nachweis gestreuter bzw. desorbierender Teilchen durchgeführt.



Prinzip der Wechselwirkungsmöglichkeiten von protischen Gasen mit fluiden Oberflächen

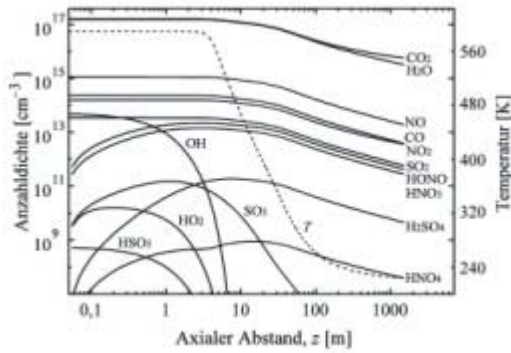


Experimentelle Anordnung zur Untersuchung der Molekülstreuung an fluiden Grenzflächen

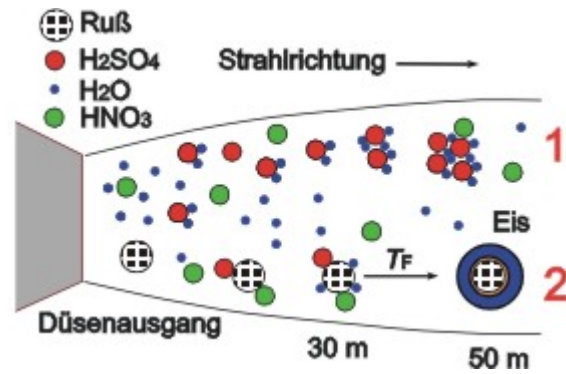
## B. Wie bilden sich Kondensstreifen in Flugzeugabgasfahnen und was bedeuten sie?

Kondensstreifen im Nachlauf von Flugzeugen sind "sichtbares" Zeichen der Auskondensation von Wasserdampf in Form von Eispartikeln. Sichtbarkeit bedeutet dabei immer eine bestimmte Mindestgröße ( $>0,5\mu m$ ) und Mindestanzahldichte an Eispartikeln. Wie kommt es, dass der Wasserdampf in der Flugzeugabgasfahne so schnell zu "großen" Eisteilchen anwächst?

Die Voraussetzung für schnelles Eiswachstum ist schnelle Kühlung der Abgase durch Vermischung mit Umgebungsluft und damit schnelle Wasserdampfübersättigung.



Konzentrationsprofile und Temperatur in der jungen Abgasfahne eines Jet-Flugzeugs. Berechnungen mit einem gekoppelten chemisch-dynamischen Modell

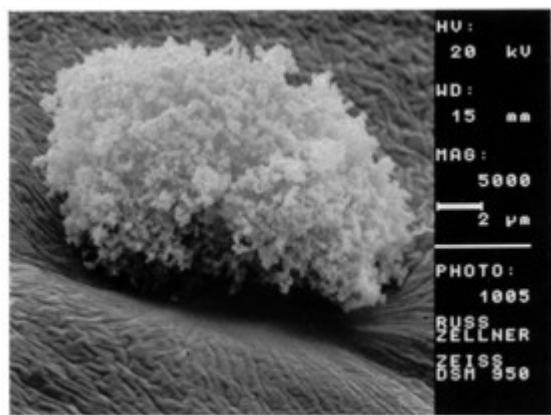


Mikrophysikalische Prozesse des Eisteilchenwachstums (Kondensstreifen) in der jungen Abgasfahne eines Jet-Flugzeugs

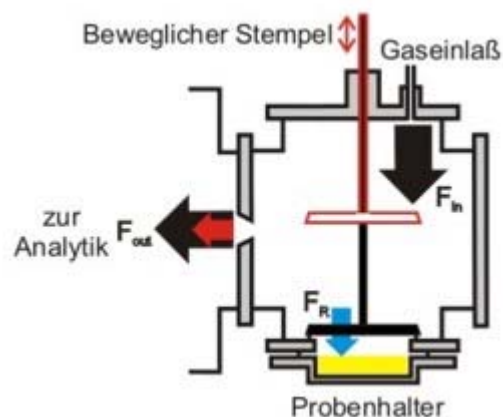
Da aber selbst unter diesen Bedingungen die homogene Nukleation, d. h. die Bildung fester Teilchen direkt aus der Gasphase heraus, viel zu langsam wäre, sind geeignete Oberflächen als Keime erforderlich. Diese Oberflächen stellen die Rußpartikel in der Abgasfahne zur Verfügung. Um deren Wirkung abschätzen zu können, müssen Informationen über die Wechselwirkung von Rußpartikeln mit Wasser vorliegen. Daher untersuchen wir u. a. die Aufnahme von Wasser auf Rußpartikeln mit Hilfe der Knudsen-Zelle.

Die Knudsen-Zelle ist ein Strömungsreaktor, der im molekularen Flussbereich arbeitet. Das bedeutet, dass Gas/Gas-Stöße weitestgehend unterdrückt werden und Gas/Wand-Stöße bevorzugt sind. Wird ein Teil der Wand durch eine makroskopische Probe von Aerosolpartikeln ersetzt, ist dieser Reaktor zur Untersuchung von heterogenen Reaktionen geeignet. Die zu untersuchende Probe ist zunächst durch einen Stempel vom Reaktorvolumen getrennt; die Änderung der Konzentration im Reaktor nach Öffnen des Stempels ist ein Maß für den Aufnahmekoeffizienten.

Für die Adsorption von Wasser auf Ruß z. B. wurde ein Aufnahmekoeffizient von  $2 \cdot 10^{-4}$  bestimmt. Das heißt, dass von 10000 Wassermolekülen, die mit der Rußoberfläche stoßen, 2 Wassermoleküle adsorbiert werden. Diese Zahl erscheint zunächst recht klein. Am Turbinenausgang sind jedoch  $10^{17}$  Wassermoleküle/cm<sup>3</sup> und  $2 \cdot 10^5$  Rußpartikel/cm<sup>3</sup> mit einem Durchmesser von 60 nm vorhanden. Daraus folgt, dass bereits innerhalb von 30 ms eine Million Wassermoleküle auf einem Rußpartikel adsorbieren, was etwa 3 Monolagen entspricht. Das weitere Wachstum erfolgt durch Kondensation von H<sub>2</sub>O-Dampf auf einer Eisschicht nach Erreichen der Übersättigung durch weitere Kühlung der Abgasfahne.



Elektronenmikroskop-Aufnahme eines Rußpartikels



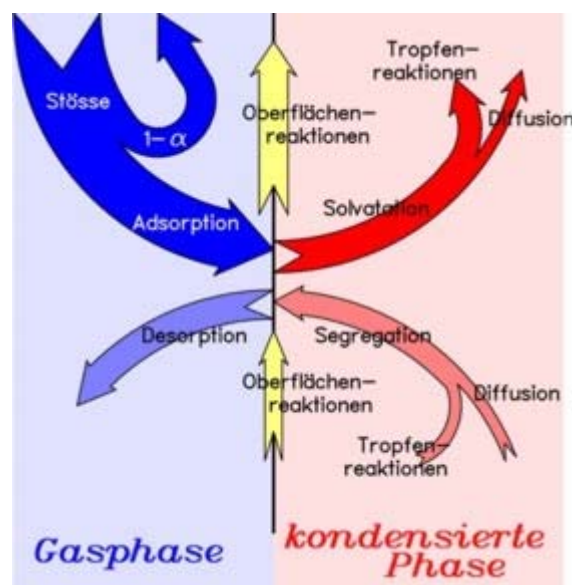
Schematische Darstellung der Knudsen-Zelle

Kondensstreifen repräsentieren Eisoberflächen, an denen kondensierbare Bestandteile der Abgasfahne ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  teiloxydierte Kohlenwasserstoffe) adsorbieren und/oder reagieren und somit die Emissionsfaktoren verändern. Partikel aus Kondensstreifen bleiben selbst nach deren Verdampfung für die Wasseraufnahme aktiviert. Es wird deshalb vermutet, dass Kondensstreifen auch die Bildungswahrscheinlichkeit von Zirren erhöhen. Da diese Zirren strahlungswirksam sind, wird ein Einfluss flugzeuginduzierter Kondensstreifen auf den anthropogenen Treibhauseffekt vermutet.

### C. Wie werden heterogene chemische Reaktionen modelliert? Welche Parameter werden benötigt?

Das ultimative Ziel jeder Modellierung ist der Versuch, die Realität durch ein mathematisches Modell abzubilden. Bezüglich der Atmosphärenchemie bedeutet dies die Raum-Zeit-Abbildung von Konzentrationen bestimmter chemischer Spezies. Die Variabilität solcher Konzentrationen ist immer verursacht durch eine Kombination von Transport (Winde, turbulente Diffusion) und Chemie. Beides gemeinsam in hoher Komplexität zu berücksichtigen, überfordert selbst heute leistungsfähige Computer, so dass nach "abgespeckten" Modellen, die aber dennoch nicht falsch sein müssen, gesucht wird.

Während die Chemie der homogenen Gasphase immer durch einfache Geschwindigkeitsgleichungen, die proportional zu den aktuellen Konzentrationen sind, beschrieben wird, ist die heterogene Chemie sehr viel komplizierter darzustellen.



Elementarprozesse der reaktiven Aufnahme von Gasen an fluiden Oberflächen

In diesem Fall nämlich kann jeder der folgenden Prozesse

- Diffusion zur Oberfläche
- Stoß mit der Oberfläche und Akkommodation
- Reaktion an der Oberfläche
- Durchtritt durch die Phasengrenze
- Diffusion und Reaktion im Partikel

geschwindigkeitsbestimmend werden. Konventionell wird dieses Verhalten durch einen reaktiven Aufnahmekoeffizienten beschrieben, der die verschiedenen Prozesse im Sinne eines Widerstandsmodells beschreibt. Messungen solcher Koeffizienten zeigen deshalb -

entsprechend den gewählten Bedingungen - eine hohe Variabilität, die nicht ohne weiteres die physikalisch-chemischen Elementarprozesse reflektiert. Unsere Arbeiten haben deshalb zum Ziel, die zugrunde liegenden Kenngrößen zu isolieren und entsprechend zu parametrisieren. Das besondere Augenmerk gilt dabei den Prozessen der Akkommodation und der Solvatation. Das wissenschaftliche Interesse kommt dabei aus Fragen wie:

- Warum wird H<sub>2</sub>O-Dampf nicht mit der Wahrscheinlichkeit 1 auf Eis- oder H<sub>2</sub>O-Oberflächen akkommodiert?
- Welchen Einfluss haben Oberflächenbeschichtungen (Coating) auf die Spurengasakkommodation und -solvatation? Wie wirkt sich dieses umgekehrt auf die Verdampfungsraten aus?

<a href="#">Prof. Dr. Reinhard Zellner</a> <a href="#">Institut für Physikalische Chemie</a> <a href="#">Universität Duisburg-Essen</a>	Universitätsstraße 5-7 D-45117 Essen	Telefon: ++49 (0)201 183-3074 Fax: ++49 (0)201 183-4307 email: <a href="mailto:reinhard.zellner@uni-essen.de">reinhard.zellner@uni-essen.de</a>
---	---	---