

Charakterisierung von optischen  
Partikelspektrometern und in-situ Messungen zur  
Mikrophysik der polaren Stratosphärenwolken

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik der  
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz



Sergej Molleker

Mainz, 2013



## Zusammenfassung

Polare Stratosphärenwolken (PSC), die unterhalb einer Temperatur von etwa  $-78^{\circ}\text{C}$  in polaren Regionen auftreten, üben einen starken Einfluss auf die stratosphärische Ozonschicht aus. Dieser Einfluss erfolgt größtenteils über heterogene chemische Reaktionen, die auf den Oberflächen von Wolkenpartikeln stattfinden. Chemische Reaktionen die dabei ablaufen sind eine Voraussetzung für den späteren Ozonabbau. Des Weiteren verändert die Sedimentation der Wolkenpartikel die chemische Zusammensetzung bzw. die vertikale Verteilung der Spurengase in der Stratosphäre. Für die Ozonchemie spielt dabei die Beseitigung von reaktivem Stickstoff durch Sedimentation Salpetersäure-haltiger Wolkenpartikeln (Denitrifizierung) eine wichtige Rolle. Durch gleichen Sedimentationsprozess von PSC Elementen wird der Stratosphäre des weiteren Wasserdampf entzogen (Dehydrierung). Beide Prozesse begünstigen einen länger andauernden stratosphärischen Ozonabbau im polaren Frühling.

Gerade im Hinblick auf die Denitrifikation durch Sedimentation größerer PSC-Partikel werden in dieser Arbeit neue Resultate von in-situ Messungen vorgestellt, die im Rahmen der RECONCILE-Kampagne im Winter des Jahres 2010 an Bord des Höhenforschungs-Flugzeugs M-55 Geophysica durchgeführt wurden. Dabei wurden in fünf Flügen Partikelgrößenverteilungen in einem Größenbereich zwischen  $0,5$  und  $35\mu\text{m}$  mittels auf der Lichtstreuung basierender Wolkenpartikel-Spektrometer gemessen. Da polare Stratosphärenwolken in Höhen zwischen  $17$  und  $30\text{km}$  auftreten, sind in-situ Messungen vergleichsweise selten, so dass noch einige offene Fragen bestehen bleiben. Gerade Partikel mit optischen Durchmessern von bis zu  $35\mu\text{m}$ , die während der neuen Messungen detektiert wurden, müssen mit theoretischen Einschränkungen in Einklang gebracht werden. Die Größe der Partikel wird dabei durch die Verfügbarkeit der beteiligten Spurenstoffe (Wasserdampf und Salpetersäure), die Sedimentationsgeschwindigkeit, Zeit zum Anwachsen und von der Umgebungstemperatur begrenzt. Diese Faktoren werden in der vorliegenden Arbeit diskutiert. Aus dem gemessenen Partikelvolumen wird beispielsweise unter der Annahme der NAT-Zusammensetzung (Nitric Acid Trihydrate) die äquivalente Konzentration des  $\text{HNO}_3$  der Gasphase berechnet. Im Ergebnis wird die verfügbare Konzentration von Salpetersäure der Stratosphäre überschritten. Anschließend werden Hypothesen diskutiert, wodurch das gemessene Partikelvolumen überschätzt worden sein könnte, was z.B. im Fall einer starken Asphärizität der Partikel möglich wäre. Weiterhin wurde eine Partikelmode unterhalb von  $2-3\mu\text{m}$  im Durchmesser aufgrund des Temperaturverhaltens als STS (Supercooled Ternary Solution droplets) identifiziert.

Um die Konzentration der Wolkenpartikel anhand der Messung möglichst genau berechnen zu können, muss das Messvolumen bzw. die effektive Messfläche der Instrumente bekannt sein. Zum Vermessen dieser Messfläche wurde ein Tröpfchengenerator aufgebaut und zum Kalibrieren von drei Instrumenten benutzt. Die Kalibration mittels des Tröpfchengenerators konzentrierte sich auf die Cloud Combination Probe (CCP). Neben der Messfläche und der Größenbestimmung der Partikel werden in der Arbeit unter Zuhilfenahme von Messungen in troposphärischen Wolken und an einer Wolkensimulationskammer auch weitere Fehlerquellen der Messung untersucht. Dazu wurde unter anderem die statistische Betrachtung von Intervallzeiten einzelner Messereignisse, die in neueren Sonden aufgezeichnet werden, herangezogen. Letzteres ermöglicht es, Messartefakte wie Rauschen, Koinzidenzfehler oder „Shattering“ zu identifizieren.

## Abstract

Polar stratospheric clouds (PSCs) that occur at temperatures below  $-78^{\circ}\text{C}$  in the polar regions have a strong influence on the ozone layer. This influence is mainly due to heterogeneous chemical reactions which take place on the surface of the cloud particles. These reactions are a precondition for the subsequent ozone destruction. Furthermore, sedimentation and evaporation of the cloud particles lead to a redistribution of chemical species in the stratosphere. In case of ozone chemistry such processes include the removal of reactive nitrogen in particles containing nitric acid (denitrification) and of water vapor (dehydration). Both processes facilitate longer lasting ozone destruction in the polar spring stratosphere.

In particular, with respect to the denitrification by sedimentation of larger PSC-particles, this work presents new results of measurements carried out on the high altitude research aircraft M-55 Geophysica within the RECONCILE-Project in the winter of the year 2010. PSC fields were encountered during five successive flights. Thereby particles size distributions in the size range between roughly  $0.5$  and  $35\mu\text{m}$  were recorded by instruments based on forward scattering of light on single particles. PSCs occur at altitudes between about  $17$  and  $30$  km. Hence, in situ measurements are still rare, and some open questions remain. Especially occurrence of the particles with optical diameters of up to  $35\mu\text{m}$ , which were detected in the new measurements, requires explanation to comply with theoretical limitations. The theoretical considerations predict that the maximum particle size is limited by the available amounts of contributing trace gas species (water vapor and nitric acid), sedimentation speed, time of growth and ambient temperatures. Based on the detected particle volume and assuming a NAT-composition (Nitric Acid Trihydrate) the equivalent gas mixing ratios of  $\text{HNO}_3$  were calculated. The resulting mixing ratios of nitric acid exceeded typical stratospheric values of this region. Consequently, hypotheses are discussed that could explain an overestimation of the measured particle sizes and volumes, which could be the case if the particles were strongly aspherical. In addition the particle mode below  $2\text{-}3\mu\text{m}$  in diameter could be identified as STS (Supercooled Ternary Solution droplets) based on the temperature dependence of particle volume.

In order to calculate the particle concentration from the detected particle numbers, the sample volume, i.e. the sample area of the instrument, must be known. Therefore a monodisperse droplet generator was built as part of this work to calibrate the employed particle instruments. The calibration by use of the droplet generator was focused on the Cloud Combination Probe (CCP) acquired in the course of this work. Alongside the sample area and the sizing calibration, other aspects of the measurement quality were characterized using aircraft based measurements in tropospheric clouds and experiments in a cloud chamber. Additionally, a statistical analysis of the particle inter-arrival time data recorded on the newer instruments was conducted. This helps to identify measurement errors due to shattering, noise and coincidence.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Messtechnik</b>	<b>5</b>
2.1	Physikalische Grundlagen der FSSP-Technik . . . . .	5
2.2	Grundlagen von Optical Array Probes . . . . .	10
2.3	Kalibrationstechniken von Einzelpartikel-Messgeräten . . . . .	15
2.4	Aufbau eines Generators für monodisperse Tröpfchen . . . . .	17
2.4.1	Einleitung . . . . .	17
2.4.2	Aufbau . . . . .	18
2.4.3	Unabhängige Größenbestimmung von Tröpfchen . . . . .	24
2.5	Statistik der Partikelabstände: Poissonverteilung . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Charakterisierung der Cloud Droplet Probe (CDP)</b>	<b>31</b>
3.1	Aufbau der Cloud Droplet Probe . . . . .	31
3.2	Datenerfassung der CDP-Sonde . . . . .	35
3.2.1	Datenorganisation in Histogrammen für die CDP . . . . .	35
3.2.2	Einzelpartikeldaten der CDP-Sonde . . . . .	38
3.3	Charakterisierung der CDP am Tröpfchengenerator . . . . .	43
3.3.1	Bestimmung der Messfläche . . . . .	43
3.3.2	Kalibration der Größenbestimmung . . . . .	45
3.3.3	Verbreiterung des Teilchengrößen-Spektrums . . . . .	52
3.4	Abhängigkeit des Messvolumens von der Partikelgröße . . . . .	58
3.5	Einfluss von Koinzidenzen auf die CDP-Messung . . . . .	64

3.6	Bestimmung des Meßvolumens an FSSP-100/300-Sonden . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Messungen in polaren Stratosphärenwolken</b>	<b>73</b>
4.1	Zentrale Aspekte der polaren Ozonchemie . . . . .	73
4.2	RECONCILE-Flugzeugkampagne 2010 . . . . .	78
4.2.1	Instrumentierung der M-55 . . . . .	78
4.2.2	Durchführung der RECONCILE-Flüge . . . . .	82
4.2.3	Essence-Kampagne 2011 . . . . .	84
4.3	Messdaten der Partikelspektrometer und ihre Auswertung . . . . .	85
4.3.1	Aufgetretene Probleme der Messgeräte . . . . .	86
4.3.2	Strategie einer Korrektur und Prüfung der FSSP-Messdaten . . . . .	89
4.3.3	Messdaten der CDP-Sonde . . . . .	97
4.3.4	Messdaten der CIP grey scale Sonde . . . . .	100
4.4	Zusammenfassende Darstellung der Wolkenpartikel-Messungen . . . . .	104
4.4.1	Reconcile-Flüge . . . . .	104
4.4.2	Essence-Flüge . . . . .	108
4.4.3	Vergleiche mit anderen Instrumenten . . . . .	110
4.5	Interpretation der Messdaten bezüglich der Wolkenphysik . . . . .	113
4.5.1	Meteorologie im Winter 2009/2010 . . . . .	114
4.5.2	Meteorologie während der ESSENCE-Kampagne . . . . .	118
4.6	Diskussion der in-situ Messungen . . . . .	120
4.6.1	Nachweis der STS-Partikelmode . . . . .	120
4.6.2	Konsequenzen aus der Messung fester, HNO <sub>3</sub> -haltiger Partikel . . . . .	126
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
5.1	PSC-Messungen der RECONCILE- und ESSENCE-Kampagnen . . . . .	145
5.1.1	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	145
5.1.2	Nächste Schritte der Forschung . . . . .	146
5.2	Messtechnik der Wolkenspektrometer . . . . .	150
5.2.1	Ergebnisse der Kalibration und Instrument-Charakterisierung . . . . .	150
5.2.2	Weiterentwicklung der Kalibrationsmethoden . . . . .	151

5.3	Auswertung der Wolkenpartikel-Daten . . . . .	153
5.3.1	Hilfsprogramme in der Auswertung der FSSP-Daten . . . . .	153
5.3.2	Weiterentwicklung der Datenauswertung . . . . .	153
5.3.3	Verbesserungen an der CCP/CDP-Sonde . . . . .	154
<b>A</b>	<b>Abbildungen zu den Messflügen</b>	<b>157</b>
A.1	RECONCILE-Kampagne . . . . .	158
A.1.1	RECONCILE, Flug 1 am 17.01.2010 . . . . .	158
A.1.2	RECONCILE, Flug 2 am 20.01.2010 . . . . .	161
A.1.3	RECONCILE, Flug 3 am 22.01.2010 . . . . .	165
A.1.4	RECONCILE, Flug 4 am 24.01.2010 . . . . .	168
A.1.5	RECONCILE, Flug 5 am 25.01.2010 . . . . .	171
A.1.6	RECONCILE, „Haushaltsdaten“ der FSSP-300 . . . . .	174
A.2	ESSENCE-Kampagne . . . . .	176
A.2.1	ESSENCE, Flug 1 am 11.12.2011 . . . . .	176
A.2.2	ESSENCE, Flug 2 am 16.12.2011 . . . . .	179
A.3	Weitere Abbildungen . . . . .	182
<b>B</b>	<b>Tabellen</b>	<b>185</b>
<b>C</b>	<b>Ergänzungen</b>	<b>187</b>
C.1	Geophysica als Messplattform . . . . .	187
C.2	Rechnung: Mischungsverhältnis von HNO <sub>3</sub> . . . . .	190
	<b>Liste der Abkürzungen</b>	<b>192</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>193</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>198</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>199</b>





# Kapitel 1

## Einleitung

Das Naturphänomen Wolke ist eine der wichtigen Stellschrauben im Klimasystem der Erde - die meist sehr hohe Albedo und der hohe Bedeckungsgrad der Erdoberfläche von Wolken begrenzt die Menge der kurzwelligeren (sichtbarer) Strahlungsenergie der Sonne, die die Erdoberfläche erreicht. Neben diesem kühlendem Einfluss, wird durch Wolken absorbierte langwellige Wärmestrahlung der Erde zurück emittiert, was einen wärmenden Beitrag in der Energiebilanz der Erde liefert. Beide Beiträge hängen sehr stark von diversen Parametern der Wolken ab. Zu den Faktoren zählen mikroskopische wie makroskopische Eigenschaften der Wolken. Mikrophysikalisch werden Wolken über die Konzentration, Formen und Größen der Wolkenpartikel beschrieben. Auch die Zusammensetzung der Wolkenpartikel übt über ihren Brechungsindex Einfluss auf die Lichtstreuung aus. Zu den makroskopischen Eigenschaften der Wolken zählen Höhe über Grund, Ausdehnung, optische Dicke, räumliche Inhomogenität und Lebensdauer der Wolken. Es ist gegenwärtig eines der bedeutendsten Ziele der Klimaforschung, den Zusammenhang zwischen den Wolkenparametern und der Energiebilanz zu bestimmen.

Abgesehen von ihrem Einfluss auf die Strahlungsbilanz sorgen Wolken durch Transport von Wasser und latenter Wärme für eine deutlich mäßigere Klimaverteilung auf der Erde. Dabei ist die Wolke nur das sichtbare Element im ständigen Wechselspiel zwischen der gasförmigen (Wasserdampf) und der flüssigen oder festen Phase des Wassers beim Durchlaufen seines atmosphärischen Kreislaufs.

Ein weniger bekannter Aspekt der Wolken, besteht in deren Einfluss auf die Zusammensetzung der Luft. Dazu trägt die heterogene Chemie, die innerhalb oder auf den Oberflächen der Wolkenpartikel stattfindet, bei. Ein bedeutendes Beispiel der heterogenen Chemie, das die vorliegende Arbeit betrifft, stellt die sogenannte Chloraktivierung in polaren

Stratosphärenwolken dar. In dieser Arbeit werden neue in-situ Messungen in polaren stratosphärischen Wolken (PSCs) vorgestellt und diskutiert.

Das Zusammenspiel der natürlich vorkommenden PSCs und des in die Stratosphäre eingebrachten Chlors anthropogenen Ursprungs, kann in Polregionen zu sehr niedrigen Ozonkonzentrationen führen (Solomon et al., 1986). Ein Aspekt, auf den die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unmittelbar Einfluss nehmen, ist die vertikale Umverteilung von Spurengasen, die mit der Sedimentation von Wolkenelementen einhergeht. Konkret, wird das in PSCs gebundene NOy (in dem Fall HNO<sub>3</sub>), das das reaktive Chlor binden könnte, in der unteren polaren Stratosphäre nach unten transportiert, was als Folge zu einem länger andauernden Ozonabbau im Frühling führen kann (Waibel et al., 1999). Die Verminderung der NOy-Konzentration durch Sedimentation der NOy-haltigen Partikel wird als Denitrifizierung bezeichnet.

Die Schädlichkeit diverser Halogenverbindungen für die Ozonschicht wird auch von troposphärischen Wolken mitbestimmt. Viele der Stoffe, die in die Atmosphäre gelangen, werden in den Wolken prozessiert und letztendlich durch Niederschläge aus der Troposphäre entfernt bzw. ausgewaschen. Schwer wasserlösliche Gase, die in die Troposphäre gelangen, verbleiben dort viel länger, so dass sie sich besser in der gesamten Atmosphäre verteilen. Auf diese Weise gelangen viele reaktive Halogenverbindungen fast ungehindert in die Stratosphäre. Halogene wie Chlor aus organische Substanzen (FCKW - Fluor Chlor Kohlenwasserstoffe) können sich in der Stratosphäre sehr effizient an Ozon-abbauenden Reaktionen als Katalysatoren beteiligen, was die Gleichgewichts-Ozonkonzentration stark verringert. Nach der Ratifizierung des Montreal-Protokolls im Jahr 1989 und späterer durch Industriestaaten beschlossene verschärfte Abkommen, ist die weitere Zunahme der Konzentration der Chlorverbindungen in der Atmosphäre verhindert worden. Diese Abkommen haben dabei die Schädlichkeit diverser Gase für die Ozonschicht unter anderem in ihrer Wasserlöslichkeit unterschieden.

Die Arbeiten von Paul Crutzen, Frank Sherwood Rowland und Mario J. Molina zum Verständnis der Ozon-Chemie und der prognostizierten Gefahr für die stratosphärische Ozonschicht wurden mit dem Nobelpreis für Chemie 1995 geehrt. Neuere Modellrechnungen wie von Newman et al. 2009 zeigen, dass das Unterlassen jeglicher Maßnahmen zum FCKW-Verbot katastrophale Folgen für die Ozonschicht gehabt hätte.

Um die vorgestellten Einflüsse von Wolken auf das Klima quantitativ zu verstehen, müssen Wolken durch Messungen charakterisiert werden. Dafür existiert eine Vielzahl an fernerkundenden und in-situ Messinstrumenten, die stetig weiter entwickelt werden. Die

hohe Bandbreite an Konzentrationen und Größen der Wolkenpartikel stellt eine der Herausforderungen an die Messtechnik der Wolkenpektrometer. So umfasst beispielsweise die Partikelkonzentration je nach Wolkentyp viele Größenordnungen: von etwa  $10^{-4}$  bis  $10^4 \text{cm}^{-3}$ . Deswegen muss eine niedrige Konzentration entweder mit einem hohen Messvolumen des Instruments oder mit einer langen Mittelungszeit kompensiert werden. Letzteres geschieht dann auf Kosten der räumlichen Auflösung. Ein hohes Messvolumen des Instruments, kann dagegen die Messung in dichten Wolken wegen der stärkeren Anfälligkeit auf Partikelkoinzidenzen stark verfälschen. Der Bereich an Partikelgrößen der Wolkenelemente umfasst ebenso mehrere Größenordnungen: von wenigen  $\mu\text{m}$  bis einigen Millimetern im Fall der Regentropfen bzw. Zentimeter bei Schneeflocken und Hagel. Falls die Messung Aerosolpartikel einbeziehen soll, erreichen manche optische Partikelspektrometer eine untere Detektionsgrenze von ca.  $0,1 \mu\text{m}$ .

Neben der Größenverteilung der Wolkenpartikel ist es oft erwünscht die Partikelform und die Streufunktion, insbesondere von Eiskristallen zu vermessen. Angesichts der Anforderungen werden bei der Entwicklung der Wolkenpektrometer Prioritäten gesetzt und Kompromisse eingegangen, so dass eine möglichst vollständige Charakterisierung der Wolke erst durch mehrere simultan in-situ messende Instrumente erreicht werden kann. So ist beispielsweise das Messvolumen der FSSP-300-Sonde 5 bis 10 mal kleiner als das Messvolumen der in dieser Arbeit ebenfalls verwendeter FSSP-100- und CDP-Sonden. Damit wurde eine potentiell viel höhere Konzentration der Aerosolteilchen, die die FSSP-300-Sonde mit einer Detektionsgrenze von  $0,3 \mu\text{m}$  erfasst, berücksichtigt. Allgemein nimmt mit der über Größenordnungen zunehmenden Partikelgröße die typische Anzahlkonzentration der Partikel in der Erdatmosphäre stark ab. Daher wird beispielsweise das Messvolumen eines Messinstruments, das Niederschlagspartikel erfassen soll, auch um Größenordnungen größer konzipiert.

Die vorliegende Dissertation konzentriert sich auf die Charakterisierung der Messinstrumente der Arbeitsgruppe, mit denen Messdaten für diese Arbeit gewonnen wurden. Zu den Messinstrumenten gehören Wolkenpektrometer vom Typ FSSP (Forward Scattering Spectrometer Probe), welche auf dem Prinzip der vorwärts gerichteten Lichtstreuung an einzelnen Partikeln beruhen. Ein weiterer Wolkenpektrometer ist die zweidimensional abbildende Sonde „Cloud Imaging Probe“ (CIP). Am Anfang der Arbeit stellte sich die Aufgabe, die neu angeschaffte CCP-Sonde (Cloud Combination Probe) von Droplet Measurement Technologies, bezüglich der angegebenen, wie auch vielfach unbekanntem Eigenschaften zu untersuchen. In der CCP-Sonde (Abbildung 1.1) sind zwei Messinstrumente kombiniert. Der CDP-Messkopf (unten im Bild) beinhaltet eine moderne und kompakte

Ausführung der klassischen FSSP-Messtechnik, das Partikel in einem Größenbereich von 2,5 bis  $50\mu\text{m}$  detektiert. Das zweite Instrument ist die Cloud Imaging Probe (CIP), die in einem Größenbereich von ca. 30 bis  $900\mu\text{m}$  arbeitet.

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der genauen Vermessung der Messvolumina, bzw. der effektiven Messflächen der Wolkenpektrometer mittels eines Tröpfchengenerators. Die Messfläche geht direkt in die Berechnung der resultierenden Partikelkonzentration ein. Ebenso wird auch auf die Kalibration der Größenbestimmung der Instrumente eingegangen. Weitere Herausforderungen, die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten, hängen mit der Integration der Instrumente in unterschiedliche Messplattformen, wie Flugzeuge oder Laboraufbauten zusammen.



*Abb. 1.1: CCP-Sonde: der untere Ausleger ist das CDP-Instrument und beinhaltet den Partikel-Streulichtdetektor (Cloud Droplet Probe mit der FSSP-Messtechnik). Zwischen den oberen Ausleger-Armen befindet sich das Messvolumen des bildgebenden CIP-Instruments (Cloud Imaging Probe).*

# Kapitel 2

## Grundlagen der Messtechnik

### 2.1 Partikelmessung mittels vorwärts-gerichteter Lichtstreuung

Mit dem Beginn des Laser-Zeitalters um 1960, wurde unmittelbar mit der Entwicklung von Laser-basierten optischen, Partikel-zählenden Messinstrumenten begonnen (z.B. in Schleusener 1968). Zuvor basierte die Messung der Wolkenelemente im wesentlichen auf Partikelsammelnden (diverse Arten von Impaktion) oder elektrostatischen Instrumenten. Die Partikeldetektion und Größenbestimmung mittels der vorwärtsgerichteten Lichtstreuung stellt eine von vielen denkbaren optischen Anordnungen dar. Die FSSP-Technik verbreiterte sich stark mit dem in großen Stückzahlen ( $\gg 100$ ) hergestellten flugzeuggestützten FSSP-Instrument (Forward Scattering Spectrometer Probe) von Particle Measuring Systems, inc. (Knollenberg, 1981).

Die anfängliche Entwicklung des FSSP-Instruments profitierte von einem Auftrag der NASA zum Bau eines Wolkenspektrometers für eine Venus-Mission - die Pioneer-Venus 2, die am 8. August 1978 startete. In der Publikation von Knollenberg 1984 findet man eine Beschreibung der dabei verwendeten FSSP-Messtechnik und in Knollenberg and Hunten 1979 entsprechende Partikel-Größenverteilungen, die in Wolken der Venus-Atmosphäre erfolgreich gemessen wurden. Außerdem kamen bei dieser Mission auch ein OAP-Instrument (Optical Array Probe, Abschnitt 2.2) und ein Polar Nephelometer zum Einsatz. Im als Polar-Nephelometer bezeichneten Instrument wird das Streulicht von vielen über  $360^\circ$  (in der Laserstrahlebene) verteilten Fotodetektoren gesammelt und aufgenommen, um die gesamte, stark winkelabhängige Phasenfunktion der gestreuten Lichtin-

tensität zu messen. Das FSSP-Messprinzip ist eine Untermenge des Prinzips des Polar Nephelometers, was dem FSSP-Instrument unter anderem aufgrund der Einfachheit diverse Vorteile bringt.

Beim FSSP-Instrument wird das Streulicht in einem konzentrischen Kegel von typischerweise  $15^\circ$  um die Laser-Achse, in Vorwärtsrichtung gesammelt. Das impliziert, dass der die Streuung bewirkende Laserstrahl ausgeblendet werden muss. Die Blende, die den direkten Laserstrahl vor dem Eintritt in die Detektoroptik abschirmt, wird in der Literatur als „Dump-Spot“ bezeichnet. Aufgrund dieser Aussparung wird ausschließlich das durch Partikel gestreute Licht über einen Streuwinkel von ca.  $3^\circ$  bis  $15^\circ$  gesammelt und auf einen Fotodetektor fokussiert. Für Partikel mit Durchmessern oberhalb der Lichtwellenlänge wird in die Vorwärtsrichtung (vordere Hemisphäre) am meisten Licht gestreut, welches die Sensitivität der FSSP-Messanordnung begünstigt.

Die Beschreibung der Lichtstreuung an einem sphärischen Brechungsindex-Übergang wurde analytisch von Gustav Mie 1908 hergeleitet (Mie, 1908). Zu den Standardwerken, die die Formulierung und Anwendung der Mie-Theorie ausführlich behandeln, zählen Bohren and Huffman 1983 und van de Hulst 1957. Die Mie-Theorie kann für die Berechnung der Streuquerschnitte an sphärischen Partikeln, wie Wolkentröpfen, in voller Gültigkeit verwendet werden. Für Objekte mit Durchmessern kleiner der Lichtwellenlänge ist die Mie-Theorie näherungsweise auch für leicht asphärische Objekte gültig - die Mie-Streuung geht in diesem Bereich in die Rayleigh-Streuung über. Der Streuquerschnitt im Rayleigh-Regime skaliert mit der vierten Potenz der Partikelgröße, was für die Messung von Partikelgrößen weit unterhalb der Laserwellenlänge eine hohe Sensitivität erfordert. Das FSSP-300 greift daher auf eine Avalanche-Fotodiode und auf eine zwei-geteilte Signalverstärkung zurück, um den Umfang an Pulshöhen zu überbrücken. Für Partikeldurchmesser weit oberhalb der Laserwellenlänge entspricht die Lichtstreuung näherungsweise der Beschreibung mittels der geometrischen Optik.

In die Berechnung der Mie-Streufunktion geht der Brechungsindex mit seinem real- und imaginär-Anteil ein. Der imaginäre Anteil des Brechungsindex repräsentiert die Absorption des Lichts innerhalb des Partikels. Die Größe der Sphäre wird allgemein mit einem Größenparameter  $X = \pi D/\lambda$  beschrieben, mit D für Durchmesser des Partikels und  $\lambda$  für die Wellenlänge des Lichts. In der Abbildung 2.1 ist exemplarisch die Streufunktion an einer  $5\mu\text{m}$  Sphäre für eine Wellenlänge von 632nm dargestellt. Wegen der sphärischen Symmetrie ist die Streufunktion axial-symmetrisch (auch die Polarisationsanteile des Laserlichts müssen hier nicht unterschieden werden). Für die Berechnung des Instrument-spezifischen Streuquerschnitts muss über die Streufunktion im Winkelbereich der Sam-

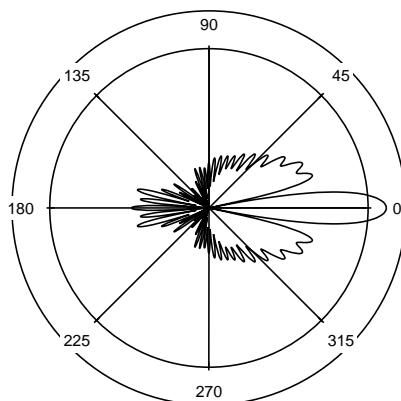


Abb. 2.1: Beispiel einer Mie-Phasenfunktion für eine Kugel mit  $5\mu\text{m}$  im Durchmesser und Laserwellenlänge von  $632\text{nm}$ . Die Streuwinkel sind folgendermaßen definiert: Das (Laser-)Licht propagiert in die Richtung von  $0^\circ$ . Rückstreuung liegt bei  $180^\circ$ . Die Radiale Achse hat eine logarithmische Skalierung, wobei die Kreise die 10-fache Skala markieren.

meloptik des Messinstruments integriert werden. Die Ergebnisse solcher Rechnungen für die FSSP-Geometrie sind in den Abbildungen 3.10, 4.8, 4.13 zu finden<sup>1</sup> - dabei ist in den Abbildungen teilweise die schon abgeleiteten Kalibrationskurven der Instrumente dargestellt.

Das vorwärts-gerichtete Streu-Maximum (Abbildung 2.1) wird mit zunehmender Partikelgröße schmaler. Dabei reihen sich um das Hauptmaximum weitere Nebenmaxima der Intensität, die sich mit steigender Partikelgröße in zunehmender Anzahl über den Grenzwinkel in den Sammelbereich der FSSP-Optik bewegen. Letzteres veranschaulicht zum Teil die Entstehung von Schwingungen im resultierenden FSSP-Streuquerschnitt, als Funktion der Partikelgröße. Diese Schwingungen (Mie-Resonanzen) machen die Bestimmung der Partikelgröße abschnittsweise ambivalent. Daher müssen nicht-monoton steigende Abschnitte der Kalibrationskurve in vergleichsweise breiten Größen-Bins zusammengefasst werden. Für Größenparameter oberhalb von ca.  $X=30$  können die Mie-Ambivalenzen in der Kalibrationskurve für praktische Zwecke vernachlässigt werden. Das rechtfertigt das Erstellen einer „glatten“ Kalibrationskurve ab dieser Partikelgröße - siehe Abschnitt 3.3.2.

Es gibt technisch modifizierte Abwandlungen von FSSP-Instrumenten, die die Mie-Resonanzen bzw. Ambivalenzen stark minimieren, in dem die Sammeloptik unsymmetrisch bzw. seitlich versetzt zur axialen Achse angeordnet ist (Holve and Self, 1979).

<sup>1</sup>Die Berechnung erfolgte mit dem 22 Streu-Programm 22, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, 1991.

Für die Berechnung der Streuung an nicht-sphärischen Partikeln, wird oft die T-Matrix-Methode als gute Näherung für  $X < 50 - 100$  verwendet. In der T-Matrix-Lösung wurde die Lichtstreuung an Sphäroiden (im Fall axialer Symmetrie - Ellipsoid) exakt formuliert (Waterman, 1965, 1971). Für eine FSSP-Geometrie sind T-Matrix-Rechnungen beispielsweise in Borrmann et al. 2000a; Febvre et al. 2012 durchgeführt worden.

Da Partikel an unterschiedlichen Stellen, sowohl entlang als auch quer zur optischen Achse ein inhomogenes, z.B. ein Gauß-förmiges Laserintensitätsprofil durchqueren, muss der Partikel-Detektionsbereich bzw. die effektive Messfläche<sup>2</sup> zur korrekten Größenbestimmung eingeschränkt werden. In FSSP-Instrumenten ist dafür eine Technik implementiert, durch die anhand der Tiefenschärfe der Optik mittels zweier Fotodetektoren automatisiert zwischen verwertbarer und verwerfender Messung unterschieden wird. Dieses Verfahren wird weiterhin als DoF-Kriterium bezeichnet<sup>3</sup> und ist unter anderem in (Dye and Baumgardner, 1984) für ein FSSP-Gerät beschrieben.

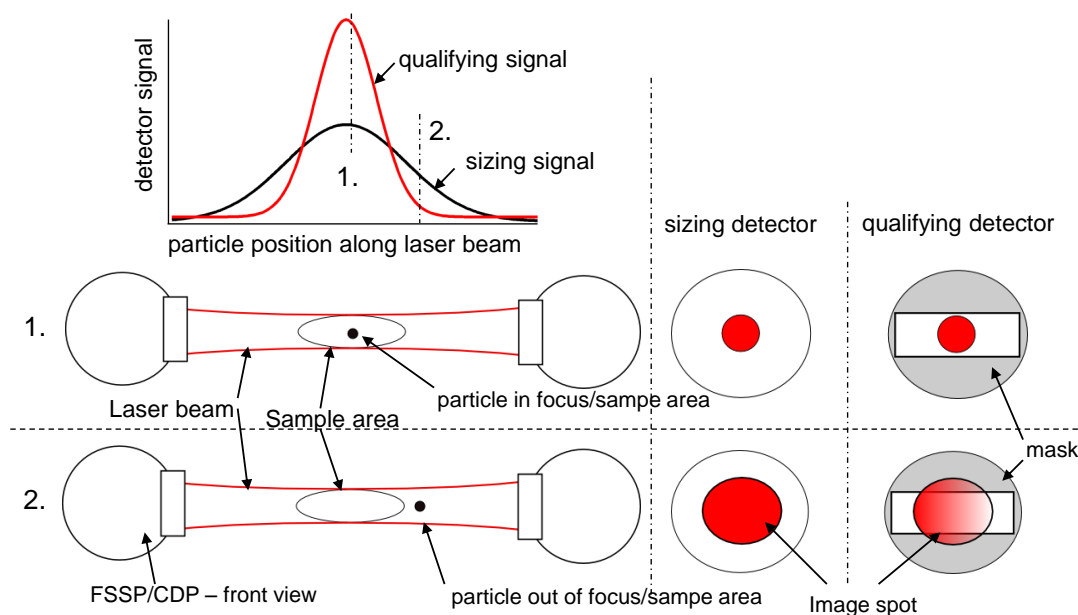


Abb. 2.2: Prinzip-Skizze der Tiefenschärfe-Qualifikation von Partikeln in der FSSP-Messtechnik (DoF-Kriterium).

Die Abbildung 2.2 soll hier das DoF-Verfahren kurz veranschaulichen: Das Streulicht wird über ein Strahlteiler („Beam-Splitter“) auf zwei runde Fotodetektoren fokussiert. Ein Fotodetektor wird als der größenbestimmende, der andere als der qualifizierende Detektor

<sup>2</sup>eng.: Sample Area

<sup>3</sup>oder DoF-reject, mit DoF = Depth of Field



bezeichnet. Der Zerstreungskreis<sup>4</sup> der Fokussierung hat für Partikel in der Fokusebene der Optik seine geringste Ausdehnung (siehe rote Kreise, rechts in der Skizze), so dass es vollständig innerhalb der Fotodetektorfläche liegt. Mit steigender Entfernung des streuenden Objekts von der Fokusebene wächst der Zerstreungskreis über die Detektorfläche hinaus, so dass schließlich das Signal des Fotodetektors abnimmt (rote/schwarze Kurve in der Abbildung 2.2). Wenn nun einer der Fotodetektoren eine kleinere Fläche hat, bzw. mit einer Maske verdeckt ist, wird die Signalabnahme mit dem zunehmendem Abstand der Partikeltrajektorie vom Zentrum der Messfläche schneller ausfallen (rote Kurve in der Skizze). Weiterhin wird von der Elektronik das Signal des maskierten Detektors mehr verstärkt (die unterschiedliche Verstärkung kann auch der Strahlteiler übernehmen). Durch Vergleich der zwei Fotodetektor-Signale, kann die Messelektronik solche Messpulse von nicht-optimal fokussierten Streulichtquellen verwerfen (auch als DoF-reject bezeichnet). Vereinfacht zusammengefasst, kommt das DoF-Verfahren zum Tragen, wenn die qualifizierende Pulshöhe unterhalb der größenbestimmenden Pulshöhe liegt.

Es gibt einige unterschiedliche Ausführungen der Detektor-Formen/Masken, die bislang in FSSP-Geräten angewandt wurden. Die spaltförmige Maske hat sich durchgesetzt. Diese Form wird in der FSSP-300 oder der CDP-Sonde eingesetzt (siehe Abbildung 2.2). Die Maske sorgt zusätzlich für eine Partikelabweisung am Rand der Messfläche, quer zur optischen Achse. Die spaltförmige Maske ist so ausgerichtet, dass sich der Zerstreungskreis eines durch das Messvolumen fliegenden Partikels in Längsrichtung der Spaltmaske bewegt. In einer FSSP-100 ist die Maske anders realisiert, und Messpulse am Rande des Laserprofils, quer zur optischen Achse und Flugrichtung, werden mit einer Transitzeit-Methode verworfen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Längen der Messpulse, die vom seitlichen Rand der Messfläche bzw. des Laserprofils herrühren, kürzer ausfallen. Das heißt also: Die Dauer von Streulichtsignalen, die am Rande des Laserprofils erzeugt werden, sind verkürzt, und die Detektion des entsprechenden Partikels wird verworfen. Die Vermessung der CDP-Messfläche wird im Abschnitt 3.3.1 behandelt.

---

<sup>4</sup>Englisch: circle of confusion

## 2.2 Grundlagen der Partikelmessung durch Schattenabbildung

Eines der Instrumente der Cloud Combination Probe (CCP) ist die Cloud Imaging Probe (CIP). Diese ist in der Lage, anhand des Abschattungsgrades durch Partikel, drei Graustufen (grey scale) der Abschattung aufzulösen. Sie wird im Weiteren als CIPgs bezeichnet. Die CIPgs gehört zu der Instrument-Klasse, die als Optical Array Probe (OAP) oder 2D Cloud Probes bezeichnet werden. Die Bezeichnung 2D Probe legt nahe, dass die bildgebende Erfassung der Partikel in zweidimensionaler Projektion erfolgt. Die Entwicklung der OAP-Messtechnik geht auf Knollenberg 1970 zurück, wobei das Messprinzip unverändert in der CIP-Sonde oder in den Vorgängermodellen der PMS inc., wie der 2D-C (siehe Abbildung 2.3a)) oder 2D-P Sonden, übernommen wurde.

Das Funktionsprinzip der OAP ergibt sich folgendermaßen: Ein Zeilensensor (Array) wird über eine Sammeloptik von einem Laserstrahl vollständig ausgeleuchtet. Zwischen den Instrument-Armen, von denen der Eine die Laserquelle und der Andere die Empfangsoptik beinhaltet, befindet sich entlang des Laserstrahls das Messvolumen. An Partikeln, die den Laserstrahl im Messabschnitt durchqueren, wird das Laserlicht gebeugt, was sich nach optischer Abbildung in Form einer Abschattung einzelner Fotodioden des Zeilensensors auswirkt. Der Zeilensensor wird mit einer der Fluggeschwindigkeit und der Pixelauflösung angepasster Frequenz abgetastet, so dass sich eine kontinuierliche zweidimensionale Bildaufnahme der Partikelschatten ergibt. Die digitale Signalaufzeichnung wird an diskreten Stufen der prozentualen Abschattung der Fotoelemente relativ zu ihrer ungestörten Ausleuchtung ausgelöst. Üblicherweise bei 50% der Abschattung im Falle einer CIP-Sonde ohne Graustufenauflösung (mono-CIP), oder beispielsweise bei 33%, 50% und 66%-Abschattung im Falle eines Instruments mit drei Graustufen, wie bei der hier verwendeten CIPgs, wobei die Graustufenschwellen beliebig gewählt werden können. Die typische Pixelauflösung einer OAP-Sonde liegt zwischen 10 und  $25\mu\text{m}^5$ , was eine hochauflösende Sammeloptik, bestehend aus einigen Linsen, erfordert. Die Sammeloptik hat dadurch oft eine Schärfentiefe, die vielfach kürzer als der Abstand der Instrument-Arme ausfällt. Das hat zur Folge, dass Partikel, die den Messstrahl in unterschiedlichen Positionen relativ zum scharf abgebildeten Bereich passieren, unterschiedliche Beugungsbilder erzeugen, bzw. unscharf erscheinen, und das Messvolumen in der Schärfentiefe mit abnehmender Partikelgröße schnell abnimmt.

---

<sup>5</sup>Im Fall der Precipitation Imaging Probe (PIP) der Arbeitsgruppe bei  $100\mu\text{m}$ , um eine größere Obergrenze zu erreichen.

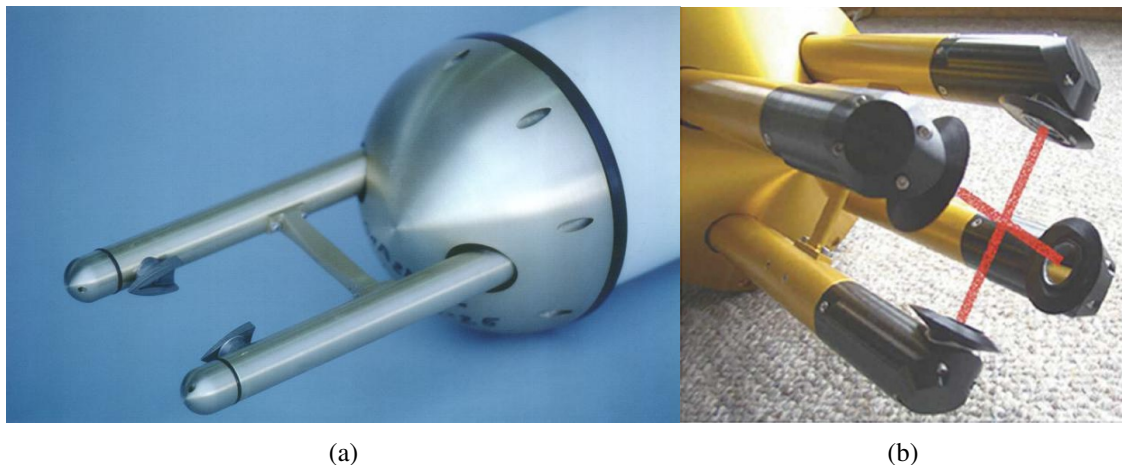


Abb. 2.3: Beispiele für 2D- bzw. für OAP Instrumente: 2DC-Sonde von Particle Measuring Systems (a) (Quelle: NCAR-Webseite <http://www.eol.ucar.edu/raf/Bulletins/B24/2dProbes.html>), und 2D-S Sonde von SPEC inc. (b) Quelle: (Lawson et al., 2006).

In der Literatur wird die Schattenabbildung durch Lichtbeugung an Partikeln mit der Näherung der Fresnel-Beugung an verdeckenden Objekten behandelt. Das Beugungsbild der Abschattung hängt von der Entfernung des Partikels zu einem imaginären Schirm, der in der scharf abbildenden Ebene liegt, ab. Diese Entfernung kann in der Fresnel-Näherung in Einheiten von  $Z$ , mit  $Z = R^2/\lambda$ , wobei  $\lambda$  für die Wellenlänge des Laserlichts, und  $R$  für den Radius des beugenden kreisförmigen Objekts steht. Je nach Instrument und vor allem dem Niveau der Abschattungsstufe, die zur Partikeldetektion erreicht werden muss, liefert die Theorie und das Experiment (z.B. Knollenberg 1970; Korolev et al. 1998) für den Detektionsbereich entlang der optischen Achse die Gleichung 2.1, mit dem maximalen Abstand  $Z_{max}$ , ab dem keine Partikeldetektion mehr erfolgt.

$$\text{DoF} = \pm Z_{max} R^2/\lambda \quad (2.1)$$

Eine Erweiterung der OAP-Technik bietet das 2D-S Instrument von SPEC inc. (Lawson et al., 2006), in dem zwei OAP Instrumente senkrecht zu einander überlagert werden (Abbildung 2.3b)). Die Koinzidenz von zwei Detektionen limitiert das Messvolumen auf den Bereich, in dem sich beide Laserquerschnitte überlagern. Der Vorteil dieser Anordnung ergibt sich durch ein genauer definiertes Messvolumen, in dem möglichst nur scharf abgebildete Partikel ausgewertet werden. Weiterhin sind zwei zu einander senkrechte Projektionen der Partikel sichtbar, was z.B. die Unsicherheit in der Berechnung der Partikelvolumen verringert.

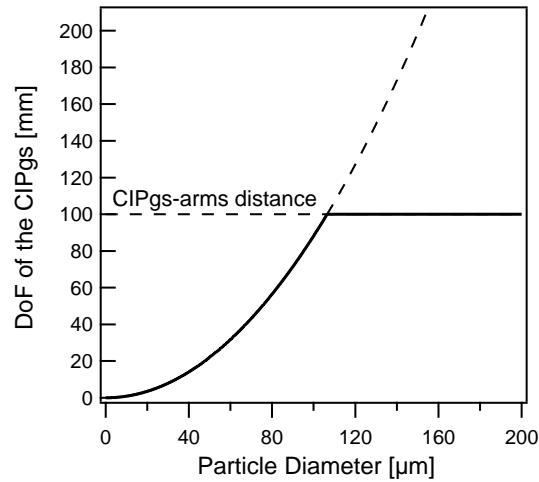


Abb. 2.4: Tiefenschärfe bzw. das DoF (eng.: Depth of Field) im Messvolumen der CIPgs-Sonde nach Gleichung 2.1. Der Detektionsbereich wird von den Instrument-Armen mit dem Abstand von 100mm begrenzt.

Falls bei der CIP-Messung ein Partikel nur einen Teilschatten auf dem Zeilensensor erzeugt, bzw. durch das Partikel eine Rand-Fotodiode ausgelöst wird, so wird bei der Datenauswertung diese Messung verworfen. Das hat zur Folge, dass sich das Messvolumen quer zur optischen Achse ( $SA_{Breite}$ ) entsprechend der Beziehung  $SA_{Breite} = D_{max} - D_{part}$  reduziert.

$D_{max}$  steht dabei für die nominelle Breite der Messfläche, die sich aus der Auflösung multipliziert mit der Pixel-/Fotodioden-Anzahl ergibt -  $64 \cdot 15\mu\text{m} = 0,96\text{mm}$  für die CIPgs der CCP. Alternativ können unvollständig erfasste CIP-Bilder mit unterschiedlichen Annahmen rekonstruiert werden. Diese Verfahren sind z.B. in der Dissertation von Wiebke Frey ausführlich beschrieben (Frey, 2011). Die Messfläche einer OAP ist somit von der Partikelgröße abhängig:

$$SA = DoF \cdot D_{Breite} = \pm Z_{max} R^2 / \lambda \cdot (D_{max} - D_{part}). \quad (2.2)$$

Da in der vorliegenden Arbeit nur Partikelgrößen am unteren Messbereich der CIP ausgewertet werden ( $D_p \approx 15\mu\text{m}$ ; z.B. Elemente Polarer Stratosphärenwolken, siehe Abschnitt 4.3.4), wird im Folgenden nur mit der nominellen Breite der Messfläche von 0,96mm gerechnet.

Bei der Bestimmung der CIPgs-Messfläche muss man berücksichtigen, dass  $Z_{max} \approx 3$  für Abschattungen von 50% bestimmt wurde (Knollenberg, 1970; Korolev et al., 1991). RECONCILE CIPgs-Daten wurden dagegen zur besseren Zählstatistik ab der 35%-

Abschattungsstufe ausgewertet. In der Literatur werden allgemein größere Partikel ( $D_p > 25\mu\text{m}$ ) mit der Näherung der Fresnel-Beugung behandelt. In Korolev (2007) wird für diese Näherung eine untere Grenze für Partikeldurchmesser von ca.  $15\mu\text{m}$  abgeschätzt. Des Weiteren hängt die Messfläche einer OAP sehr sensitiv vom eingestellten Schwellenwert der Abschattung ab, und Angaben für  $Z_{max}$  variieren je nach gewählter Einstellung und Instrument in der Literatur. Eine niedrigere Abschattungsstufe vergrößert die Messfläche. Dagegen kann man argumentieren, dass bei der Bilderfassung der Partikeldurchmesser in der Größenordnung der Pixelauflösung, die reale Messfläche durch weitere Faktoren verringert wird. Zu den Faktoren zählt die elektronische Bandbreite der Abtastung und Verstärkung der Fotodioden-Signale, die auf einer Pixellänge und bei hohen Fluggeschwindigkeiten eine Rolle spielt (Baumgardner and Korolev, 1997; Strapp et al., 2001). Man sieht beispielsweise, dass Bildereignisse in PSC-Messungen mit einer Breite von einem Pixel zwar vorkommen, aber in der Zeit/Flugrichtung mindestens zwei Pixel lang sind. Denkbar ist, dass durch die Anstieg-/Abfallzeit der Messpulse die 50% Schwelle bei kleinen Partikeln sehr selten erreicht wird, und Bilder auf mindestens zwei Pixel verschmiert werden. So ist man durch den Ausgleich wegen der niedrigeren Abschattungsstufe möglicherweise näher an den Literaturangaben für die 50%-Tiefenschärfe.

Die Partikelgröße kann anhand der Pixelanzahl von Bildern mit 2-4 Pixeln nur abgeschätzt werden. Die Fotodioden auf dem Zeilensensor der CIP/CIPgs sind runde Elemente mit einem gewissen Abstand, bzw. mit nicht-lichtempfindlichen Flächen, in den Bereichen zwischen den Sensorkreisen. So hat die Flugposition des Partikels und entsprechend der Position der Abbildung in Bezug auf die Fotodioden einen gewissen Einfluss. Ein Partikel, welches mittig auf einer Fotodiode abgebildet wird und zudem einen Schatten erzeugt, das kleiner als der zweifache Abstand von Fotodioden ist, schattet beispielsweise nur diese eine Fotodiode ab. Gleichzeitig könnte ein gleich oder nur leicht größeres Partikel, das zwischen zwei Fotodioden abgebildet wurde, zwei benachbarte Fotodioden auslösen und eine zwei Pixel-Abbildung erzeugen. Letzterer Aspekt ist ein weiterer Faktor, der die Messfläche für Partikeldurchmesser nah an der unteren Detektionsgrenze verkleinern könnte. Ein sonst 1 Pixel auslösendes Partikel, das zwischen zwei Fotodioden einen Schatten wirft, wird möglicherweise nicht mehr detektiert.

Weiterhin handelt es sich bei der CIP-Messung um die Detektion komplexer Beugungsmuster, die auf den Zeilensensor abgebildet werden, wobei die Lichtintensität innerhalb einer Fotodiode stark variieren kann. Das auf eine Fotodiode fallende Licht wird folglich räumlich und zeitlich integriert und zusätzlich zeitlich durch eine gewisse Zeitkonstante der Elektronik gedämpft. In der Literatur werden die letzteren Aspekte für Partikelgrö-

ßen nah der Pixelauflösung nicht diskutiert. Man geht beispielsweise bei der Herleitung der Gleichung 2.1 von Beugungsmustern aus, deren Struktur deutlich gröber als die Pixelauflösung ist, so dass Werte des Beugungsmusters punktuell betrachtet werden. Für die RECONCILE-Messungen der CIPgs (Abschnitt 4.3.4) heißt das, dass selbst mit guter Zählstatistik der Beitrag der 1-4 Pixel-Bilder zur Partikel-Größenverteilung mit großen Unsicherheiten verbunden ist.

Bezüglich der Charakterisierung der OAP-Instrumente wird in der Literatur ausführlich auf Korrekturen der Bildauswertung für unscharf bzw. weit außerhalb der Fokusebene abgebildete Partikel eingegangen (z.B. Korolev et al. 1998).

## 2.3 Kalibrationstechniken von optischen Einzelpartikel-Messgeräten

Im Folgenden werden verschiedene Kalibrationstechniken vorgestellt, die sich hauptsächlich auf die FSSP-Messtechnik beziehen. Ein Teil dieser Methoden kann auch für schattenabbildende Instrumente, wie die Cloud Imaging Probe, verwendet werden. Die Gesamtkalibration des Instruments kann grob in die Kalibration der Größenbestimmung der Partikel und die Bestimmung der Messfläche unterteilt werden, wobei beide Aspekte auch stark zusammenhängen können.

Im Fall der FSSP-Technik muss die Größenbestimmung der Partikel unabhängig kalibriert werden, weil die Höhe des Messpulses kein Absolutes Maß für die Partikelgröße ist. Üblicherweise verwendet man zur Größenkalibration frei erhältliche Pulver oder flüssige Lösungen mit sphärischen Partikeln von sehr genau definierter Größe. Testpartikel (Kügelchen) aus diversen Stoffen, wie Glas oder Kunststoff, sind erhältlich. Die Testpartikel werden in das Messvolumen des Instruments eingesprüht und die bekannte Partikelgröße wird mit dem Messergebnis verglichen. Diese Methode ist mit dem Nachteil der zufälligen Koinzidenzen der Testpartikel im Messvolumen verbunden, so dass koinzidente Messereignisse größere Partikel vortäuschen. Auf eine ähnliche Weise führt auch ein mögliches Zusammenhaften der Testpartikel zu verfälschten Messereignissen. Weiterhin wurde in elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt, dass die Oberfläche der Testpartikel in manchen Fällen zu rau ist, und somit die Annahme der Mie-Streuung nicht genau erfüllt ist. Das Sprühen der Partikel über die gesamte Messfläche vermindert die Genauigkeit der Zuordnung von Partikelgrößen. Auf Grund der Positionsabhängigkeit der Größenbestimmung innerhalb des Messvolumens liegt als Messergebnis ein etwas verbreitetes Spektrum vor. Man muss dann entscheiden, welcher Größen-Bin aus dem Spektrum für die Kalibration ausschlaggebend ist, ohne, dass dieser Bin von koinzidenten Messereignissen beeinflusst wurde. Auch muss der Brechungsindex über die theoretische Rechnung in Brechungsindizes der Wolkenmessung umgerechnet werden. Bei sub-mikrometer großen Partikeln, die aus einer flüssigen Lösung (Emulsion) versprüht werden, muss weiterhin sichergestellt werden, dass die Flüssigkeit auf den Testpartikeln bis zum Messvolumen vollständig verdampft. Beim Versprühen der Glaspartikel können diese, je nach verwendeter Sprühhmethode, durch Luftfeuchtigkeit oder das Treibmittel der Druckluftdose verursachte Kondensation auf den Teilchen, verändert werden. Die Vorteile der Größenkalibration mit Testpartikeln liegen vor allem in der schnellen Umsetzung.

Eine verlässlichere Methode der Größenkalibration basiert auf der Messung von monodispersen Tropfen, dessen Größe gleichzeitig mit einer unabhängigen, absoluten Methode vermessen wird. Wenn die Größenkalibration erst genau eingestellt ist, könnte man daraus auch andere Methode ableiten. Beispiele dafür sind die Lichtstreuung an Lochblenden fester Größe oder das Erzeugen genau reproduzierbarer Lichtpulse mittels einer Leuchtdiode.

Zur Vermessung der FSSP-Messfläche ist im FSSP-Handbuch folgendes Verfahren beschrieben: Eine feine Glasfaser wird in das Messvolumen der FSSP gebracht, so dass sie Licht auf die Fotodetektoren streut. Signale beider Detektoren werden als stationäre Spannungen an Vorverstärkerausgängen beobachtet. Die Position der Glasfaser in der beide Signale übereinstimmen, markiert die Grenze der Messfläche. Aus diesen, begrenzenden Positionsangaben wird die Messfläche ermittelt. Nachteilig an dieser Methode sind die stationäre Behandlung der Messelektronik (statt der kurzen Messpulse) und die Simulation der Streuung an Partikeln mittels eines „unendlichen Zylinders“.

Ein anderes Beispiel für die Simulation der Lichtstreuung an Partikeln stellt eine kleine ( $\approx 10\mu\text{m}$ ) Lochblende dar. Der FSSP/CDP-Hersteller bietet dazu eine rotierende als „Spinning Disc“ bezeichnete Scheibe, die eine Lochblende enthält. Die Rotation der Disk simuliert das Vorbeiströmen der Partikel. Auch mit dieser Technik ließe sich die Messfläche der FSSP-Sonden vermessen, wenn auch mit einer geringeren Positionier-Genauigkeit. Bei dieser Technik wird der Laserstrahl vollständig blockiert, was die Kontrolle der Laserleitung auf der Detektorseite ausschließt. Die Kombination von einem Stück Glasfaser, die an einer Kreisscheibe rotiert, umgeht diese Einschränkung. Diese Kalibrationstechnik ist in Nagel et al. 2007 beschrieben, und wird unter anderem zum Ermitteln des Einflusses der Fluggeschwindigkeit auf die Größenmessung der Partikel verwendet.

Der Effekt einer nicht vernachlässigbaren Zeitkonstante der Elektronik (Anstiegszeit des Messpulses bzw. die elektronische Bandbreite) kann auch mit einer, verglichen zur Instrumentenelektronik, schnellen Leuchtdiode untersucht werden (Baumgardner and Spowart, 1990). Dazu werden auf die Leuchtdiode Rechteckpulse unterschiedlicher Dauer übertragen, um unterschiedliche Fluggeschwindigkeiten, bzw. Transitzeit der Partikel, zu simulieren. Üblicherweise beobachtet man bei älteren FSSP-Modellen eine Unterschätzung der Partikelgröße mit zunehmender Geschwindigkeit. Der Hersteller der CDP-Sonde hat mit dieser Methode die CDP-Elektronik getestet und geht davon aus, dass bei Fluggeschwindigkeiten bis 250m/s die Elektronik-Bandbreite ausreicht, damit dieser Effekt vernachlässigt werden kann. In dieser Arbeit fiel die Entscheidung ein Tröpfchengenerator zur Kalibration der Wolkenspektrometer aufzubauen (folgender Abschnitt 2.4), und die Ergebnisse mittels dieser Vorrichtung werden in den Abschnitten 3.3.1 bis 3.3.3 vorgestellt.



## 2.4 Aufbau eines Generators für monodisperse Tröpfchen

### 2.4.1 Einleitung

Mit dem Aufkommen der Wolkenpartikel-Messgeräte war es gleich von großem Interesse, einzelne Wolkentröpfchen auch im Labor erzeugen und mit dem Messgerät zu Kalibrationszwecken detektieren zu können. Die Testtröpfchen sind hilfreich, da die zu kalibrierenden Messgeräte schließlich fürs Messen und Zählen von flüssigen Wasser-Wolkenpartikeln gebaut wurden. Ein weiterer Vorteil bei Wassertröpfchen als Testpartikel, ist die Tatsache, dass die Mie-Theorie bei der Kalibration für Wasserwolken direkt gilt und keine theoretischen Umrechnungen auf Grund anderer Brechungsindizes erfordert.

In der Literatur finden sich schon früh Arbeiten, die sich mit der Kalibration von FSSP-Geräten mit monodispersen Tropfenstrahlen beschäftigen. Als die Piezo-Technologie (wie die auch darauf basierende Druckertechnologie) noch nicht verfügbar war, hat man wie in (Korolev et al., 1985) und (Wendisch et al., 1996) eine schwingende Glasfaser verwendet, von der sich bei jedem Durchgang durch eine Wasserkapillare auf Grund der Beschleunigungskräfte kleine Wassertropfen lösen.

In späteren Untersuchungen wie (Nagel et al., 2007), (Lance et al., 2010) wurden piezoelektrisch betriebene Düsen zur Tropfenerzeugung verwendet.

Ein Generator für monodisperse Tröpfchen bietet folgende Vorteile: Die Tropfen im Strahl haben eine bis auf wenige  $\mu\text{m}$  identische Trajektorie mit der sie durch das Messvolumen fliegen. Dadurch lässt sich das Ergebnis der Auswertelektronik des Messinstruments direkt beobachten, weil eine Spektrumsverbreiterung auf Grund der Inhomogenität in der Laserintensität und optischen Übertragung innerhalb des Messvolumens nicht stattfindet. Ein weiterer Vorteil ist der Ausschluss von Koinzidenzfehlern. Die Kalibration der Partikelgrößenbestimmung des Geräts wird genauer. Durch die Kalibration mit dem Tröpfchengenerator ließen sich auch Messartefakte, z.B. Rauschen oder Vielfachzählungen - erzeugt durch die Messelektronik - leicht aufdecken und analysieren.

Da die Berechnung der gemessenen Konzentrationen auch auf der effektiven Messfläche basiert, ist es der primäre Nutzen eines Tröpfchengenerators, diese Fläche zu vermessen. Dafür wird der Tropfenstrahl durch das Messvolumen bewegt und das Ergebnis im Bereich mit gezählten Partikeln ausgewertet. Weiterhin lässt sich die Fläche vermessen (in (Lance et al., 2010) als  $SA_{ext}$  bezeichnet), in der Partikel als nicht im Fokus (DoF-

rejected) gelten. In diesem Messvolumen löst ein Partikel noch ein messbares Signal des größen-bestimmenden Detektors aus. Also kann man davon ausgehen, dass im Falle einer Koinzidenz, Partikel, die diese Fläche durchqueren, die Messung verfälschen. Anhand der Größe der erweiterten Messfläche lässt sich die Wahrscheinlichkeit von Koinzidenzen abschätzen.

Ein gleichmäßiges Abfahren des Messvolumens kann als Summe aller Ereignisse eine gewöhnliche Messung simulieren, in der Partikel an zufälligen Positionen das Messvolumen durchqueren. Das Ergebnis ist die quantitative Beschreibung der Spektrumsverbreiterung für eine bestimmte (monodisperse) Tropfengröße. Erweitert, theoretisch oder durch Messungen, auf alle Größenintervalle im Histogramm, ließe sich eine Inversionsmatrix konstruieren, die die Verbreiterung des Spektrums aufhebt. Dabei sind aber Effekte von Koinzidenzen nicht berücksichtigt. Das heißt, als Anwendung auf reale Messungen in der Atmosphäre ließe sich diese Technik nur auf Daten von dünnen Wolken anwenden.

In dicken Wolken ( $NC > 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) kann Koinzidenz die gemessene Größenverteilung stärker verbreitern und verfälschen als dies durch Messoptik verursacht wird. Das wurde beispielsweise in der Arbeit von (Lance et al., 2010) durch Simulationsrechnungen gezeigt und mit Messungen in dicken Wolken verglichen. Denkbar wäre es, Koinzidenzen mit mehreren synchronisierten Tröpfchenstrahlen zu simulieren. Dies wurde bislang noch nicht in die Praxis umgesetzt. Da manche Messgeräte (wie das CDP) die Transitzeit eines Partikels durch das Messvolumen detektieren und aufzeichnen, kann die Länge des Messvolumens in Flugrichtung bestimmt werden. Für die Abschätzung der Wahrscheinlichkeit von Koinzidenzen und des Einflusses elektronischer Bandbreite ist die Länge des Messvolumens ein weiterer hilfreicher Parameter.

## 2.4.2 Aufbau

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Piezo-Düsen mit Treiberelektronik (Piezodropper), die an der Universität Bremen/Institut für Werkstofftechnik entwickelt wurden, eingesetzt. Die Abbildung 2.5 veranschaulicht die Funktionsweise der verwendeten Düse. Um die Glaskapillare, die mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, befindet sich ein ringförmiges Piezoelement. Einem Spannungspuls ausgesetzt, drückt das Piezoelement die Glaskapillare zusammen, wodurch sich eine Druckwelle in der Flüssigkeit ausbreitet. Vereinfacht formuliert, führt die Druckwelle zu einer Schwingung der Flüssigkeitsoberfläche in der Austrittsöffnung der Düse.

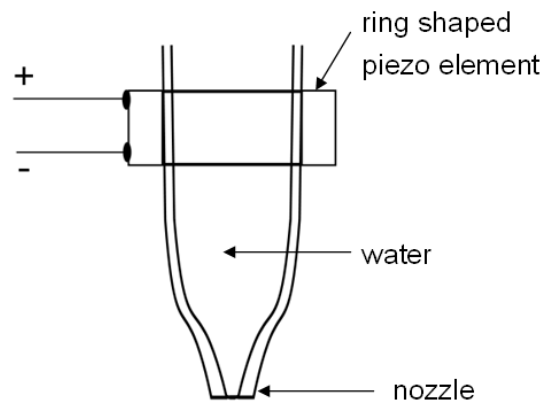


Abb. 2.5: Prinzipskizze der verwendeten piezoelektrischen Düse.

Ab einer gewissen Stärke der Schwingung löst sich dort ein Tropfen, der sich mit einer gewissen Geschwindigkeit nach unten bewegt. Die Größe des Tropfens ist vergleichbar mit der Austrittsöffnung der Düse und liegt je nach den Betriebsparametern in einem gewissen Größenbereich - bei der gleichen Düse kann der maximale Tropfendurchmesser den minimalen um den Faktor zwei übertreffen (Ulmke et al., 2001). Mit der meist benutzten Düse konnten Tröpfchen von  $25\mu\text{m}$  bis  $50\mu\text{m}$  erzeugt werden. Eine weitere Düse war für etwas größere Tröpfchen besser geeignet. Generell galt, dass größere Tröpfchen ( $>50\mu\text{m}$ ) leichter zu generieren waren, die aber zumindest für die Kalibration von FSSP Geräten der Arbeitsgruppe vom geringeren Interesse sind, da deren Messbereich bei  $50\mu\text{m}$  endet. Deutlich kleinere Tröpfchen ( $8\text{-}25\mu\text{m}$ ) lassen sich, wie in (Lance et al., 2010) demonstriert, durch die anschließende Verdampfung in einer Strömungsröhre erzeugen. Mit den elektrischen Parametern des Spannungspulses (Amplitude und Off-Set der Spannung, Länge und Abklingzeit des Pulses) wird der Tröpfchenbildungsvorgang kontrolliert. Die elektrischen Parameter werden über eine LabView-Oberfläche eingestellt. Weitere Einstellmöglichkeiten der Elektronik sind die Wiederholrate der Spannungspulse und die Zeitverzögerung des LED-Pulses zur Beleuchtung und Beobachtung des Vorgangs.

Eine synchronisierte (rote) LED fungierte als eine Stroboskopbeleuchtung, die zusammen mit einer sehr hohen Reproduzierbarkeit jeder Schwingung und jedes Tropfenschusses den Tropfenbildungsprozess wie in Zeitlupe beobachten ließ. Die Wiederholrate der Tropfen-erzeugung von bis zu  $1\text{kHz}$  hatte erfahrungsgemäß keinen Einfluss auf den Tröpfchenbildungsvorgang - typischerweise war ein Puls und Tröpfchenbildung viel kürzer als die Wiederholrate.

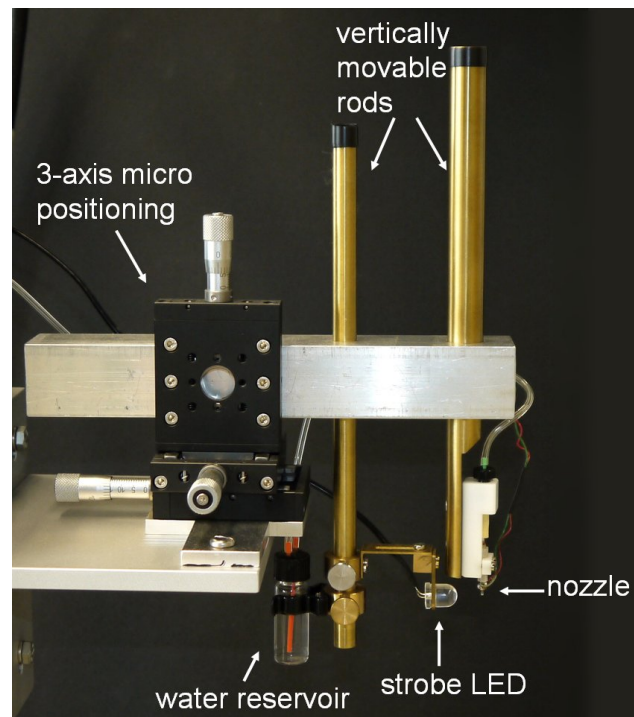
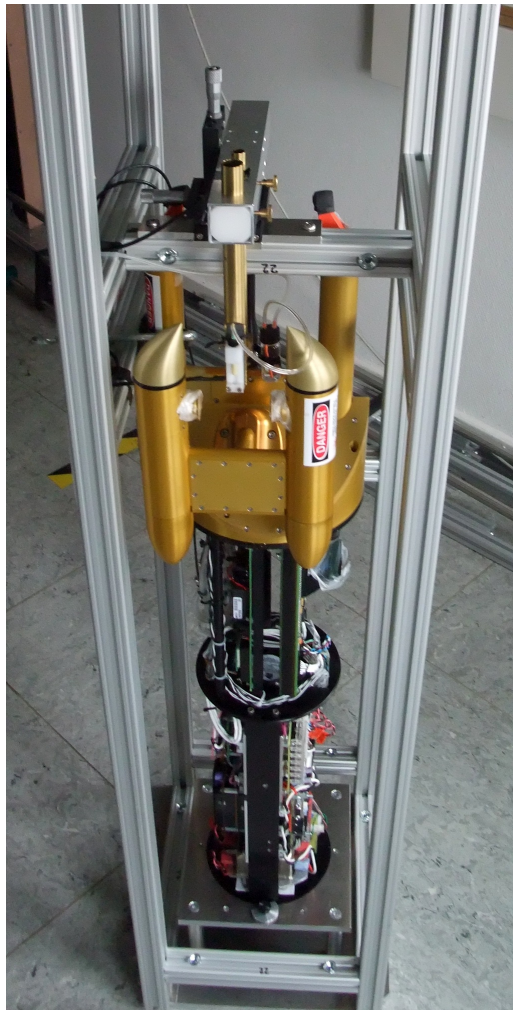


Abb. 2.6: Aufbau des Tröpfchengenerators mit manueller Mikrometer-Positionierung.

Die Kombination der elektrischen Parameter ist bei verwendeten Düsen nicht beliebig, sondern muss für eine bestimmte Tropfengröße experimentell ermittelt werden. Die möglichen Lösungen bzw. Kombinationen im Raum der elektrischen Parameter entsprechen in etwa möglichen Schwingungsmoden der Flüssigkeitsoberfläche in der Glaskapillare, die dabei nicht immer monodisperse Tröpfchen erzeugen. Daher war das Beobachten des Vorgangs mit der Kamera eine Voraussetzung für die Suche und das Einstellen dieser Parameter. Entgegen der Erwartung ist die Tröpfchengröße unter Verwendung dieses Generators nicht kontinuierlich einstellbar. Für eine Düse gibt es nur einige Größen (Lösungen im Parameterraum), die unter Vermeidung von störenden sekundären Tröpfchen, eine stabile Partikelgenerierung gewährleisten.

Die Geschwindigkeit der Tröpfchen ist mit Hilfe der Stroboskopbeleuchtung leicht messbar und beträgt typischerweise 1,5 m/s, wobei sie mit zunehmender Tropfengröße erwartungsgemäß abnimmt.

Um den Tröpfchengenerator für Kalibrierung diverser Wolkenmikrophysiksonden zu betreiben, wurde ein möglichst flexibler Halter für PMS-Wolkensonden gebaut (Abbildung 2.6). Lineartische mit Mikrometerschrauben dienen zur  $5\mu\text{m}$ -genauen Positionierung der Düse und somit des Tropfenstrahls in drei Achsen. Die Düse des Generators wurde an einem Stab befestigt, um sie zwischen die Sondenausleger an das Messvolumen, und ins-



*Abb. 2.7: Kalibrationsstand des Tröpfchengenerators für PMS Geräte. Hier mit der CCP-Sonde.*

besondere in ein FSSP-Einlassrohr bewegen zu können. In dem Bild 2.6 sieht man einen zweiten Stab auf dem der Wasserbehälter und eine rote Stroboskop-LED höhenbeweglich angebracht sind.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass der Piezo-Tröpfchengenerator ohne Überdruck funktioniert. Der Wasserstand in dem Vorratsbehälter sollte dennoch einige Millimeter oberhalb der Düsenhöhe liegen, wobei mit dieser Einstellung die Tröpfchenerzeugung geringfügig optimiert werden kann.

Als Halter wurde ein Ständer passend für alle PMS-Geräte (FSSPs, CCP, CIP) der Arbeitsgruppe konstruiert (Abbildung 2.7). Der Ständer wurde in Experimenten gegen störende Luftströmungen an den Seiten abgedeckt.

Die Voraussetzung für erfolgreiche Experimente an den Wolkenpartikel-Messgeräten ist eine sehr stabile Tröpfchenerzeugung. Die Größe und Flugbahn der Tröpfchen muss beispielsweise während des Ab tastens des Messvolumens über Stunden hinweg konstant bleiben. Zu den weiteren Schwierigkeiten, die Einfluss auf eine stabile Tröpfchenerzeugung nehmen, zählen: a) Luftblasen in der Kapillare, die Druckwellen im Wasser dämpften und sich mit ihren Schwingungen überlagern und die Tröpfchenerzeugung sehr instabil machten. b) Fremdpartikel in der Flüssigkeit und auch sehr feine Luftbläschen an den inneren Wänden der Glaskapillare beeinflussten die resultierende Tröpfchengröße. Vor der Kalibration hat sich als hilfreich erwiesen, die Glaskapillare mit Ethanol, in dem sich keine Lufteinschlüsse halten können, zu spülen. Die Glasoberfläche war nach dieser Anwendung außerdem von hydrophoben Verunreinigungen befreit. Im Anschluss wurde die Düse zum Betrieb mit doppelt destilliertem Wasser, das zuvor in einem Ultraschallbad leicht erwärmt und so entgast wurde, befüllt.

Die Stabilität der Tröpfchenerzeugung bezüglich der Tröpfchengröße illustrieren zwei Abbildungen: In der Abbildung 2.8 ist die von der CDP-Sonde in 4 Sekunden gemessene Verteilung von 800 gemessenen Pulshöhen in AD-Werten dargestellt. Die Verteilung zeigt, dass die relative Reproduzierbarkeit der Tropfengröße, auf einer Zeitlänge von einigen Sekunden im Mittel nur 0,2% betragen kann<sup>6</sup>. Dabei beinhaltet das Histogramm die Unsicherheit der CDP-Messung - in dem Fall nur das elektronische Rauschen, so dass eine noch bessere Monodispersität des Tröpfchengenerators vermutet werden kann. In der Abbildung 2.9 kann die CDP-gemessene Größe der Tropfen über ca. 30 Minuten anhand der Zeitreihe beobachtet werden. In diesem Experiment und auf dieser Zeitskala war die Unsicherheit in der Tropfenerzeugung und Messung vielfach höher, und auch hier kann zwischen der Unsicherheit der Tropfenerzeugung und Messung nicht unterschieden werden. Dennoch schwankte selbst über diese Beobachtungszeit die mittlere Tröpfchengröße innerhalb eines Bruchteils der typischen Bin-Breite der CDP-Sonde. Als Fazit, wird für Messungen, die im Kapitel 3.3.1 behandelt werden, von einer ausreichenden Stabilität des Tröpfchengenerators ausgegangen.

---

<sup>6</sup>0,2% entsprechen bei einem Maximum um 2308ADC  $\pm$  4,6 AD Counts, die die Halbwertsbreite der Verteilung in der Abbildung 2.8 etwas übertreffen.

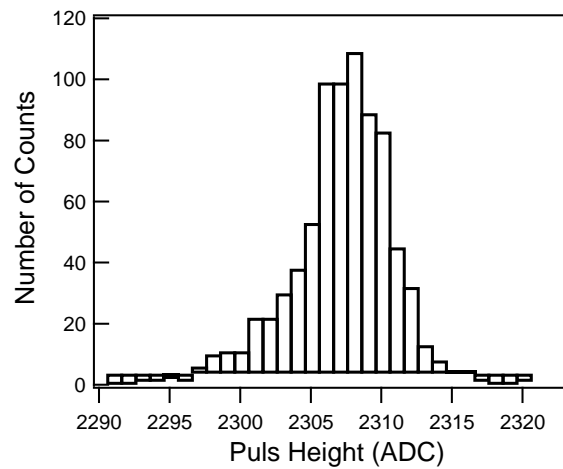


Abb. 2.8: CDP-Sonde: Verteilung der ADC-Werte der Tröpfchen, die in 4 Sekunden erzeugt und gemessen wurden. Es sind exakt 800 Zählereignisse - der Generator erzeugte 200 Tröpfchen pro Sekunde.

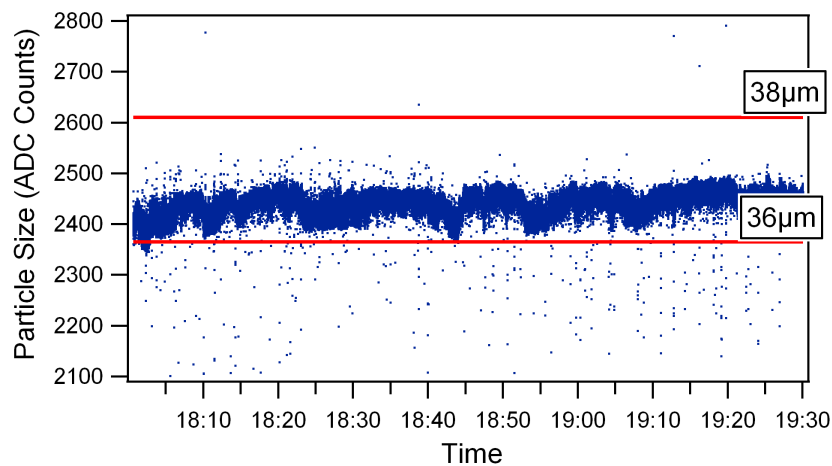


Abb. 2.9: Langzeitmessung der CDP Sonde ohne Änderung der Parameter am Tröpfchengenerator. Aufgetragen sind AD-Werte der Einzelpartikeldaten anhand der CDP-Größenbestimmung der Tröpfchen. Die roten Linien markieren naheliegende Bin-Grenzen der typischen 30-Bin Konfiguration der CDP-Sonde.

### 2.4.3 Unabhängige Größenbestimmung von Tröpfchen

FSSP-Geräte können im praktischen Sinne die Größe der Partikel nicht direkt messen. Die Streuquerschnitte lassen sich zwar theoretisch absolut berechnen, aber die Parameter des Messgeräts, die letztendlich die gemessene Amplitudenhöhe bestimmen, wie: Laserintensität, Detektorempfindlichkeit, elektronische Verstärkung, sind einzeln schwer in ausreichender Präzision messbar. Daher muss die Größenbestimmung des Instruments mit einem unabhängigen Verfahren kalibriert werden. Das ist mit möglichst hoher Präzision erwünscht, da beispielsweise ein Größenfehler sich bei der Berechnung der Partikel-Oberfläche oder des -Volumens potenziert.

Im Falle des Tröpfchengenerators ist eine Kalibration am besten realisiert, in dem die Größe der Testpartikel, während sie sich im Messvolumen befinden, mit einem absoluten Verfahren bestimmt wird.

Ein naheliegendes Verfahren, das auch in der vorliegenden Arbeit angewandt wurde, basiert auf dem Abstand der Reflex- und Brechungs-Punkte, die der Laserstrahl des Messgeräts auf dem Tröpfchen erzeugt. Mit einem Mikroskop bzw. einer hochauflösenden Kamera sind die Reflexe gut sichtbar.

In einem weiten Beobachtungs- bzw. Streuwinkel dominieren der direkt reflektierte und der einmal intern gebrochener Strahl. In der Betrachtungsweise der geometrischen Optik (Abbildung 2.10) kann eine Beziehung (Korolev et al., 1985) zwischen dem Tropfendurchmesser und dem Abstand dieser Reflexions- oder Glare-Punkte (eng.: glare = Blendung) hergeleitet werden:

$$\frac{d_{glare}}{d_{true}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{n \cos \gamma}{(1 + n^2 - n \sin \gamma)^{1/2}} + \sin \gamma \right] \quad (2.3)$$

Der Beobachtungswinkel  $\gamma$  ist dem in der Literatur üblichen Streuwinkel  $\theta$  entgegengesetzt definiert ( $\theta = 180$  und  $\gamma = 0$  bedeutet Rückstreuung). Die Formel beschreibt das Verhältnis aus dem Abstand der Glare-punkte  $d_{glare}$  und dem wahren Durchmesser  $d_{true}$  des Tropfens. Die Gleichung berücksichtigt nicht die höheren Ordnungen der internen Reflexionen und Winkelbereiche, unter denen sie möglich sind, sie gilt aber gut im Bereich von 10 bis 75 Grad für  $\theta$  (van de Hulst and Wang, 1991). Zusätzlich hat die Beziehung ein Maximum mit  $\gamma$  um  $125^\circ$ , was die Größenbestimmung in dieser Beobachtungsrichtung unempfindlicher von der Positionierung macht. In dieser Konfiguration wurde die



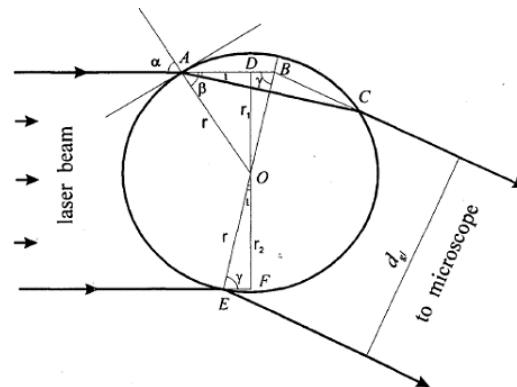


Abb. 2.10: Größenbestimmung basierend auf geometrischer Optik der Reflexe am Tropfen, aus Korolev et al. (1985)

Tropfengröße in früheren Arbeiten bestimmt (Korolev et al., 1985; Lance et al., 2010; Wendisch et al., 1996).

Die Autoren haben bislang den Fehler dieser Methode nur auf die Genauigkeit der Positionierung und Pixel-Auflösung der Kamera zurückgeführt. Klar ist aber, dass die Annahmen der geometrischen Optik mit abnehmender Tropfengröße zunehmend ungenau werden, wenn nämlich die Wellenlänge des Lichts in der Größenordnung des Tropfendurchmessers liegt. Allgemein wurde die Genauigkeit dieser Technik in van de Hulst and Wang (1991) kompakt formuliert:  $\Delta\theta\Delta w = 1/x$ ; mit  $x$  als Größenparameter  $2\pi D/\lambda$ ,  $\Delta\theta$  ist die Breite des Winkels, unter dem eine Kamera das gestreute Licht sammelt. Das entspricht im Übrigen der numerischen Apertur (NA) einer Kamera.  $\Delta w$  ist der Fehler der Abstandsbestimmung der Glare-Punkte. Beide Fehler  $\Delta\theta$  und  $\Delta w$  sind vom Größenparameter limitiert. Um den Abstand genau zu messen, braucht man erwartungsgemäß eine Kamera mit einer hohen NA. Gleichzeitig lässt sich dann nicht behaupten, der Winkel  $\gamma$  in der Gleichung 2.3 wäre exakt definiert. Wollte man umgekehrt die Mie-Streufunktion mit hoher Genauigkeit messen (kleines  $\Delta\theta$ ), muss man auf die Detektion der Struktur der Reflexe auf dem Tropfen verzichten.

In van de Hulst and Wang 1991 und in Lock 1987 wurde gezeigt, dass eine scharfe Abbildung der Reflexpunkte einer Fourier Transformierten der Mie-Streufunktion über die Streu- Sammelwinkel der Kameralinse entspricht. Im Gegensatz zur Herleitung mit geometrischer Optik (Gleichung 2.3) liefert die Berechnung der Fourier Transformierten eine vollständige Intensitätsverteilung in der Bildebene. Die Breite der Peaks/Resonanzen und damit die Auflösung bestätigt dabei die simple Analyse:  $\Delta\theta\Delta w = 1/x$ .

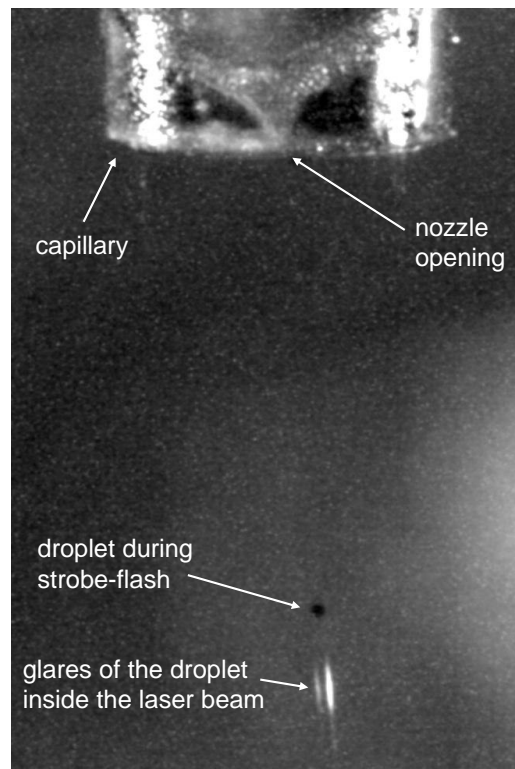


Abb. 2.11: Kamerabild der Düse (oben), des Tröpfchens und der Reflex-Streifen des Tröpfchens im Laserstrahl der CDP-Sonde.

Mit der im Experiment verwendeten Kamera ( $NA \simeq 0.1$ ) schätzt man bei der typischen Tröpfchengröße von  $30\mu\text{m}$  einen Fehler von  $\pm 5\%$ . Für  $10\mu\text{m}$  Tropfen würde der Fehler auf 15% anwachsen.

Falls durch die Weiterentwicklung des Aufbaus, Tröpfchen um  $10\mu\text{m}$ , beispielsweise durch die zusätzliche Verdampfung in einer Strömungsröhre erzeugt werden sollten, wäre ein Mikroskop mit hoher NA (z.B.  $NA = 0.3$ ) aber dennoch langem Arbeitsabstand (z.B. 30mm) nötig, um den Fehler der Größenbestimmung mit dem gleichen Verfahren zu reduzieren.

Alternativ gibt es deutlich präzisere Messverfahren. Zum einen kann die Fourier Transformierte der Intensitätsverteilung der Streuung, aufgenommen mit einem Diodenarray durch den Vergleich mit theoretisch berechneten Mie-Streukurven etwas genauer sein (hohes  $\Delta\theta$ ). Wenn noch die Phase der Fourier Transformierten berücksichtigt wird, sind Genauigkeiten von unter 1% bis  $10\mu\text{m}$  möglich (Min and Gomez, 1996). Selbst eine Präzision bis zu  $10^{-6}$  ist in einem auf der Resonanz hoher Moden der Mie-Streuung aufbauendem Verfahren realisierbar (Ashkin and Dziedzic, 1981).

Im Kamerabild (Abbildung 2.11) sind einige beschriebene Effekte gut sichtbar. Im Bereich des Laserstrahls (hier der CDP Sonde) sieht man Reflexe, die wegen der langen Verschlusszeit der Kamera in der ein Tropfen auch den Laserstrahl durchquert, als Streifen erscheinen. Gleichzeitig ist der Tropfen, etwas vor dem Messvolumen durch die Stroboskop-Beleuchtung erfasst, zu sehen. Die Abstandsbestimmung der Streifen wurde für die verwendete Kamera mit einer Mikrometerskala kalibriert. Natürlich kann die Größe der Tröpfchen auch direkt anhand des Kamerabildes grob bestimmt werden, wobei dann eine Weißlichtbeleuchtung von Vorteil wäre.

Leider ist die Geschwindigkeit der Tröpfchen nach Ablösen von der Piezodüse deutlich kleiner als die tatsächlichen Fluggeschwindigkeiten, mit denen Wolkentropfen den Detektionsbereich der Sonde bei flugzeuggetragenen Messungen kreuzen, so dass die Untersuchung des Einflusses der Elektronikbandbreite auf die Messgenauigkeit im Flug nicht möglich war. Denn bei hoher Fluggeschwindigkeit (200m/s) durchquert ein Partikel in ca. einer  $\mu\text{s}$  das Messvolumen, und dem entsprechend müssen Zeitkonstanten der Messelektronik deutlich kürzer als eine  $\mu\text{s}$  dimensioniert sein.

## 2.5 Statistik der Abstände von Wolkenpartikeln: Poissonverteilung

Neue Wolkenpartikel-Spektrometer, wie die CDP-Sonde, zeichnen mikrosekunden-aufgelöst die Messzeit einzelner Partikel. Die Untersuchung von diesen Einzelpartikel-messungen mit statistischen Methoden ist ein Hilfsmittel, um Messartefakte aufzuspüren. Abgesehen davon, kann die Einzelpartikelmessung auch zusätzliche Wolkeneigenschaften aufdecken. Ein grundlegendes Modell zur räumlichen Partikelverteilung stellt die Poisson-Verteilung dar. Bei räumlich zufällig verteilten Partikeln muss die Statistik der Messung einem Poisson-Prozess gleichen. In der Literatur wird berechnet, dass die Verteilung der Raumabstände, bzw. der Zeitabstände, einer Exponentialfunktion folgt.

Beispiel: Wenn Messereignisse Punkte auf einer Geraden darstellen, dann ist die Wahrscheinlichkeit einer punktfreien Lücke von mindestens der Länge  $x$  beschrieben durch:  $P(X \geq x) = e^{-\lambda x}$ . Und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Lücke, die kürzer ist als  $x$  beschreibt sich durch:

$$P(X < x) = 1 - e^{-\lambda x}. \quad (2.4)$$

Die Intensität  $\lambda$  bedeutet im Falle der Zeitabstände die mittlere Häufigkeit, oder den Kehrwert der mittleren Zeit  $\tau$  zwischen den Partikeln ( $\lambda = 1/\tau$ ).

Gedanklich entspricht eine Lücke von mindestens der zeitlichen Länge  $t$  (bzw. der raumlänge  $x$ ) der Wahrscheinlichkeit, dass über ein Zeitintervall von  $t = 0$  bis zum Zeitpunkt  $t$  kein Ereignis eintritt. Die Poisson-Wahrscheinlichkeit dafür lautet:  $P_0(t) = e^{-\lambda t}$ . Allgemein, für das Auftreten von  $n$ -Ereignissen gilt:

$$P_n(t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}. \quad (2.5)$$

Um die Verteilung der Zeitabstände graphisch darstellen zu können, muss man eine Häufigkeitsverteilung aus den Daten gewinnen. Dazu sortiert man die einzelnen Zwischenzeiten in Intervalle/Bins. Die Grenzen der Bins werden mit  $t_n$  bezeichnet, von  $t_0$  bis  $t_N$ . Oder für ein beliebiges Bin mit  $t_{low}$  für die untere bzw.  $t_{up}$  für die obere Grenze. Um eine möglichst große Bandbreite an Zeitlücken gleichmäßig aufgelöst abzudecken, kann man zusätzlich die Grenzen der Bins exponentiell aufsteigend definieren, z.B.  $t_{up} = 2t_{low}$  oder

$t_{n+1} = 2t_n$ . Nach Formel 2.4 ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Zeitlücke in einem bestimmten Intervall gemessen wird:

$$P(t_{low} < t \leq t_{up}) = (1 - e^{-\lambda t_{up}}) - (1 - e^{-\lambda t_{low}}) = e^{-\lambda t_{low}} - e^{-\lambda t_{up}}. \quad (2.6)$$

Anschaulich lässt sich das Zustandekommen eines Ereignisses als eine Zeitlücke in einem bestimmten Intervall der Verteilung folgendermaßen darstellen: Zunächst darf bis zum Zeitpunkt  $t_{low}$  kein Partikel eintreffen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist  $P_0(t_{low})$ . Anschließend, im Zeitintervall  $t_{low}$  bis  $t_{up}$ , kommt es zu einem oder beliebig vielen Ereignissen. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist  $\sum_{n=1}^{\infty} P(t_{up} - t_{low}) = 1 - P_0(t_{up} - t_{low})$ . Man beachte, dass hier die Zeitmessung neu, von  $t_{low}$  startet (keine Vorgeschichte, unabhängige Ereignisse) und nicht nur ein Partikel, sondern beliebig viele Partikelereignisse in dem Zeitintervall eintreffen können. Aber um „in dem Bin zu landen“ zählt nur das erste Ereignis. Zusammengefasst folgt mit  $t_{up} - t_{low} = \Delta t$ :

$$\begin{aligned} P(t_{low} < t \leq t_{up}) &= P_0(t_{low}) (P_1(\Delta t) + P_2(\Delta t) + \dots + P_{\infty}(\Delta t)) \\ &= P_0(t_{low}) (1 - P_0(\Delta t)) = e^{-\lambda t_{low}} (1 - e^{-\lambda(t_{up} - t_{low})}) \\ &= e^{-\lambda t_{low}} - e^{-\lambda t_{up}}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Die Indizes von  $P$  bezeichnen die Anzahl der Ereignisse im betrachteten Zeitintervall. Das Ergebnis bestätigt Formel 2.6. Setzt man in Formel 2.7 für  $t_{up} = 2t_{low}$  und entwickelt in erster Näherung  $(1 - e^{-\lambda t_{low}}) \approx \lambda t_{low}$ , ergibt sich:

$$P(t_{low} < t \leq t_{up}) = e^{-\lambda t_{low}} (1 - e^{-\lambda t_{low}}) \approx \lambda t_{low} e^{-\lambda t_{low}}.$$

Man sieht, dass für exponentiell steigende Intervallgrenzen die Verteilung einer  $t e^{-\lambda t}$  Funktion ähnelt, die ein Maximum bei dem mittleren Zeitabstand  $\tau = 1/\lambda$  hat. Bei einer konstanten Intervallbreite hat die Verteilung die unveränderte Form einer Exponentialfunktion. Mit  $t_{up} = t_{low} + d$  folgt:

$$e^{-\lambda t_{low}} - e^{-\lambda t_{up}} = e^{-\lambda t_{low}} (1 - e^{-\lambda d}) \propto e^{-\lambda t_{low}}.$$

Die Grundlagen zur Poisson-Statistik werden in dieser Arbeit für die Analyse der Einzelpartikeldaten der CDP-Sonde im Abschnitt 3.2.2 verwendet. Ein Vergleich zur Poisson-

Verteilung der Messereignisse kann Aussagen über die räumliche Verteilung der Wolkenpartikel liefern. Weiterhin wird im Abschnitt 3.5 die Poisson-Statistik zur Abschätzung von Koinzidenz-Fehlern und Totzeit-Verlusten der CDP-Messung herangezogen.

# Kapitel 3

## Charakterisierung der Cloud Droplet Probe (CDP)

### 3.1 Aufbau der Cloud Droplet Probe

Das Messprinzip der CDP-Sonde entspricht vollständig der FSSP-Technik, wobei die Ausführung der Definition des Messvolumens über das Tiefenschärfe-Kriterium der FSSP-300-Sonde gleicht und dort also eine spaltförmige Maske für den qualifizierenden Detektor angewendet wurde. Die spaltförmige Maske wird (rückwärts gedacht) von der Sammeloptik in das Messvolumen so abgebildet, dass nur ein möglichst homogenes Stück im Laserintensitätsprofil zur aktiven Messfläche beiträgt.

Die CDP-Sonde unterscheidet sich von FSSPs vor allem durch die kompaktere mechanische Ausführung, schnellere Elektronik und die Aufnahme von Einzelpartikel-Messzeiten. Die Kompaktheit der CDP-Sonde wird größtenteils durch den Einsatz einer Laserdiode erreicht. In klassischen FSSPs wurde ein voluminöser und zerbrechlicher Gas-Laser (HeNe), der eine Spannungsversorgung im kV-Bereich benötigt, verwendet. Die kleinen Maße der CDP-Sonde sind einerseits von Vorteil, weil die optischen Wege kürzer ausfallen, und somit weniger Spielraum für eine Dejustage der Optik bleibt. Andererseits ist die Sonde im Vergleich zum FSSP-Aufbau viel stärker nach außen, zu Außentemperaturen von ca. -90 bis +50°C, exponiert. Dadurch kommt es zu direkten Auswirkungen der Außentemperaturen auf das Geräteinnere. In einer FSSP befindet sich dagegen ein Großteil der Komponenten im Inneren eines zylinderförmigen Kanisters, der mit einer Temperatur-Stabilisierung versehen werden kann. Der CDP-Aufbau ist anhand der technischen Zeichnung in der Abbildung 3.1 dargestellt.

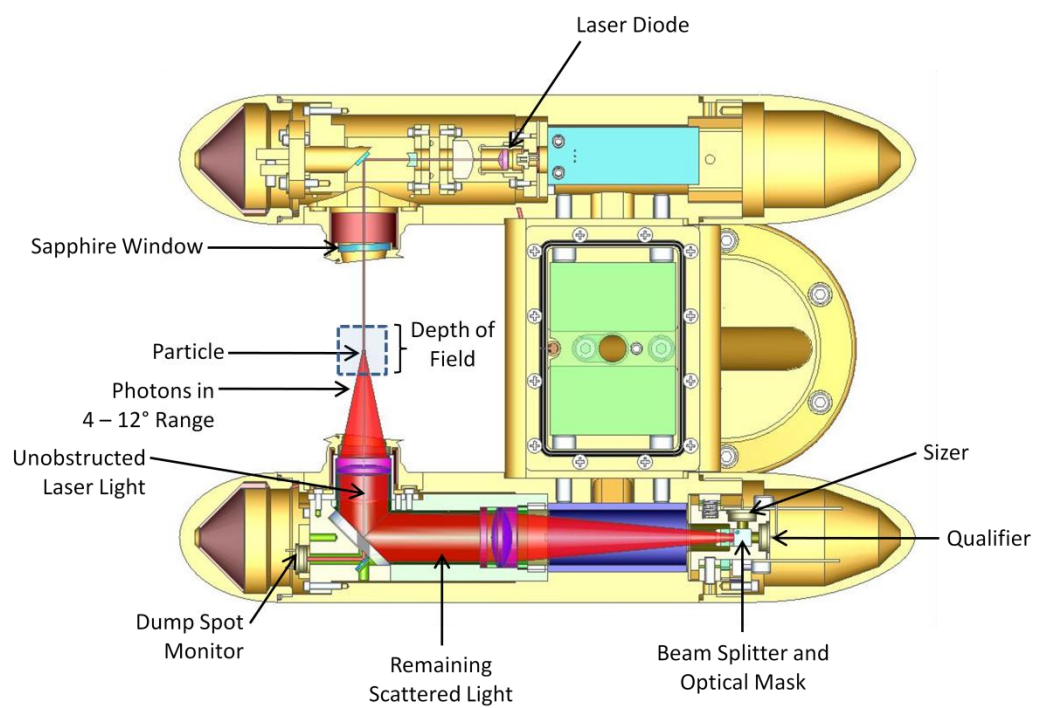


Abb. 3.1: CDP-Zeichnung als Draufsicht von unten. Quelle: Hersteller-Handbuch von DMT (Boulder, CO, USA).



Ein wesentlicher Vorteil der CDP-Sonde gegenüber der klassischen FSSP besteht darin, dass die Luft den Detektionsbereich der CDP frei anströmt. Es fehlt der für FSSP typische rohrförmige Lufteinlass (Shroud), an dessen Front Wolkenpartikel in viele Bruchstücke zerbrechen können, die ins Messvolumen gelangen und als echte Wolkenteilchen detektiert werden. Man spricht dabei von Shattering-Messartefakten. Es ist auch denkbar, dass die Partikeldichte durch den FSSP-Einlass, insbesondere im Falle einer schrägen Anströmung bei Lagewechseln des Flugzeugs (Rollen, Gieren, Nicken) beeinflusst wird. Die in Bezug auf den Laserstrahl und das Messvolumen offene Auslegung der CDP wird auch als „Open Path“-Design bezeichnet. Zusätzlich sind die Kappen der CDP-Arme und Optikenfenster so geformt, dass auftreffende Partikel mit geringerer Wahrscheinlichkeit in Richtung des Messvolumens abprallen. Ein Vorteil des FSSP-Designs ist, dass für die FSSP-Messung kleiner Partikel, z.B. im Fall der FSSP-300 mit Durchmessern um  $0,3\mu\text{m}$ , seitliche in die Optik treffendes Sonnenlicht störend sein kann, und daher das Messvolumen vom Lufteinlass optisch verdeckt werden muss. Die CDP ist mit der Detektionsuntergrenze von  $3\mu\text{m}$  deutlich unempfindlicher. Außerdem sorgt dort ein Sonnenlichtfilter, welcher nur für die Laser-Wellenlänge durchlässig ist, für eine Messung, die möglichst ungestört von anderen Lichtquellen ist.

Die Winkel, des von der Instrumentenoptik gesammelten Streulichtkegels unterscheiden sich bei den in dieser Arbeit vorkommenden FSSP-Instrumenten nicht wesentlich: CDP und FSSP-100 ( $4^\circ$ - $12^\circ$ ), FSSP-300 ( $3^\circ$ - $15^\circ$ ). Diese Angaben wurden für die Berechnung der Mie-Streuquerschnitte dieser Instrumente verwendet. Es handelt sich also um eng in Vorwärtsrichtung das Streulicht detektierende Instrumente.

Eine Besonderheit, die im Zusammenhang mit der CDP positiv auffällt, ist die Messung der Laserleistung hinter dem sogenannten „Dump-Spot“, welcher den direkten, ungestreuten Laserstrahl auf der Empfängerseite ausblendet. Der entsprechende Messkanal wird als „Dump-Spot-Monitor“ bezeichnet. Diese Messung scheint die an der Messung beteiligte Laserleistung viel unmittelbarer wiederzugeben. Bei den FSSPs wird hierzu die Laserleistung auf der Rückseite des Lasers gemessen. Der entsprechende Messkanal heißt dort Laser-Reference und wird im FSSP für eine Korrektur der Größenbestimmung herangezogen.

## Quantifizierte Parameter und Messfehler der CDP

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf einige Aspekte der CDP-Messung und teilweise der FSSP-Messung eingegangen. In diesem Kapitel werden dazu folgende Messungen vorgestellt:

- **Bestimmung der Messfläche:** Diese ist für die Berechnung der Partikelkonzentration der wesentliche Parameter und wurde mittels des monodispersen Tröpfchengenerator mehrmals und über einen längeren Zeitraum bestimmt (Abschnitt 3.3.1).
- **Kalibration der Partikel-Größenbestimmung:** ebenfalls mit Hilfe des Tröpfchengenerators, mit der Reflex-Methode wie im Abschnitt 2.4.3 vorgeschlagen, durchgeführt (Abschnitt 3.3.2).
- **Spektrale Verbreiterung der Partikel-Größenbestimmung:** Bestimmt durch die Messung der monodispersen Test-Tröpfchen an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Messfläche (Abschnitt 3.3.3).
- **Messartefakte:** Diese konnten anhand der Tröpfchengenerator-Messungen und der Einzelpartikel-Daten identifiziert werden (Abschnitt 3.3.3).
- **Einfluss von Partikel-Koinzidenzen:** Wird durch theoretische Überlegungen und teilweise durch flugzeuggetragene Messungen abgeschätzt (Abschnitt 3.5).

## 3.2 Datenerfassung der CDP-Sonde

### 3.2.1 Datenorganisation in Histogrammen für die CDP

Wolkenpartikel-Spektrometer zählen Partikel und sortieren diese anhand der gemessenen Pulshöhe in Bins einer Größenverteilung, die in Ein-Sekunden-Zeitintervallen akkumuliert werden. Dadurch werden die Größenverteilungen in Histogrammen geliefert, deren Abszisse die Größenkanäle (Bins) in  $\mu\text{m}$  und die Ordinate die Zeit der Sekundenwerte darstellen. Die Sekundenwerte in den Histogramm-Daten der CDP definieren den Anfang des Messintervalls. Für die Zeitauflösung kann aus einigen Werten, 0,1s (10Hz) bis 10s gewählt werden. In allen, in dieser Arbeit diskutierten Messungen und Auswertungen wurde eine Zeitauflösung von einer Sekunde eingestellt. Die Pulshöhen detektierter Partikel werden mit Hilfe der im Instrument gespeicherten Schwellenwerte (Threshold Table) in die Größen-Bins einsortiert. Diese Schwellenwert-Tabelle lässt sich bearbeiten oder ersetzen, wurde aber in allen Messungen in seiner vom Hersteller vorgegebenen Originalversion, die für das Brechungsindex von Wasser erstellt wurde, beibehalten. Es wurde entschieden, die Brechungsindex-Entscheidung und andere Korrekturen in die nachträgliche Datenauswertung zu verlagern. Dazu mehr im Abschnitt 3.3.2.

#### Zusätzliche Datenkanäle und instrumentelle Parameter

Neben den Partikeldaten zeichnet die CDP-Sonde in der Zeitauflösung der Histogramm-Daten eine Fülle an instrumentellen Parametern<sup>1</sup>. Die meisten dieser Parameter sind Temperaturen oder Spannungen der Instrument-Module und sind eher technischer Natur und dienen der Instrument-Diagnostik und der Fehlersuche. Auf viele dieser nützlichen Messkanäle wird hier nicht eingegangen, gerade auf diesen Datensätzen die Beurteilung hinsichtlich der Qualität der eigentlichen Messung beruht.

Einige der instrumentellen Parameter zeigen direkter die Qualität der Messung. Dazu zählen Betriebsparameter der Lasers und Grundspannungen der Fotodetektor-Vorverstärker. Das Mitschreiben der Grundspannungen der beiden Vorverstärkerkanäle (Baselines) ist erst nach einem Upgrade der Sonde hinzugefügt worden, das eine Fehlfunktion der Sonde bei tiefen Umgebungstemperaturen ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) beheben sollte. Die Fehlfunktion bestand im Driften der Grundspannung des größenbestimmenden Signals über die digitale Schwel-

---

<sup>1</sup>House Keeping Data

le der Partikeldetektion, so dass kaum Partikel detektiert wurden (siehe RECONCILE-Messung im Abschnitt 4.3.3).

Im Anschluss an die RECONCILE-Kampagne hat der Hersteller eine Modifikation der Messelektronik durchgeführt<sup>2</sup>. Diese Modifikation sieht vor, dass das Driften der Baselines zwar zugelassen, aber laufend überwacht wird. Dem Spannungsdrift entsprechend, wird die digitale Schwelle für die Partikeldetektion so angepasst, dass sie klar oberhalb der Baseline liegt. Dabei werden alle Bin-Schwellen (ADC Werte) der Konfigurationstabelle um den gleichen Wert verschoben, damit die Größenbestimmung des Instruments nicht beeinflusst wird. Anhand einiger instrumenteller Parameter (House Keeping) lässt sich diese Funktion überprüfen, dazu zählen: „Sizer-/Qualifier-Baseline“, „Dynamic Threshold“, „DT Bandwidth“. Während einer Kampagne an der AIDA-Wolkenkammer, die in dem Fall als eine gute Kältekammer fungieren kann, wurde die Heizung des Instruments abgestellt und die Funktion der modifizierten CDP-Elektronik anhand dieser Messkanäle beobachtet (Abbildung 3.2). In der Abbildung ist die sogenannte Wing-Board-Temperatur gezeigt, d.h. die Temperatur, die direkt an der Vorverstärker-Platine im CDP-Sondenausleger gemessen wird. Die Außentemperatur betrug während dieser Messung bis zu  $-85^{\circ}\text{C}$ .

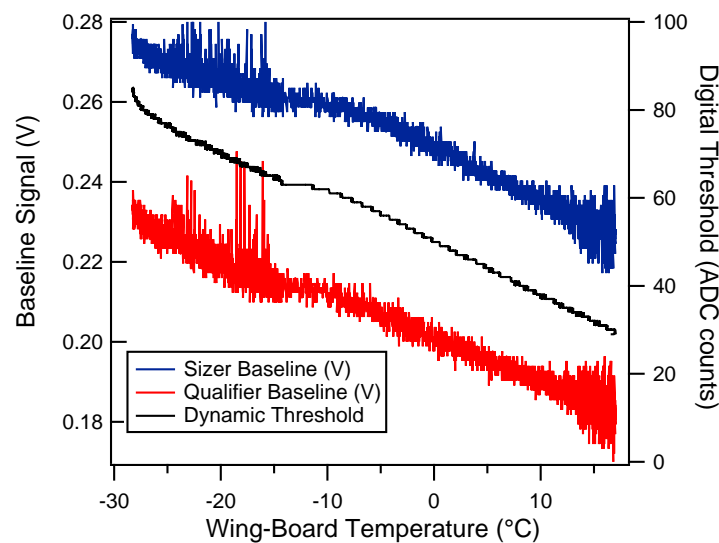


Abb. 3.2: CDP-Baselines in Abhängigkeit von der Temperatur an der Vorverstärkerplatine während einer Messung in der AIDA-Wolkenkammer. Schwarze Kurve (Dynamic Threshold) ist die digitale Schwelle zur Partikeldetektion. Man beobachtet eine Drift der Baselines um 50mV, was für das Überschreiten einer festen digitalen Schwelle von ca. 24 reicht. Zum Vergleich - die maximale Pulshöhe bzw.

<sup>2</sup>neue Firmware: „Dynamic Base Line“

Zwei weitere instrumentelle Messkanäle, können sogar zusätzliche Informationen über die vermessene Wolke liefern. Zum einen ist es die Anzahl (Counts/Sekunde) der durch das Tiefenschärfe-Kriterium verworfenen Partikel (DoF-rejected). Die Zählung dieser Ereignisse scheint deutlich robuster gegen Instrument-Störungen zu sein. Falls dabei keine Messereignisse akzeptiert werden, kann es vorkommen, dass DoF-verworfenen Counts gezählt wurden. Daraus lässt sich anhand eines typischen Verhältnisses von DoF-verworfenen zu akzeptierter Ereignisse die Partikelkonzentration ableiten (siehe RECONCILE-Auswertung im Abschnitt 4.3.3). Auch in unverdächtigen Messungen kann anhand dieses Verhältnisses die Qualität der Messung überprüft werden. Verworfenen Partikel werden an der unteren Detektionsgrenze der CDP-Sonde leichter detektiert. Falls keine anderen Daten unterhalb des Messbereichs verfügbar sind, können somit im „DoF-verworfenen“-Messkanal Hinweise auf die Präsenz kleiner Partikel ( $D_p < 2-3\mu\text{m}$ ) gefunden werden, also solche, die kleiner als die untere Detektionsgrenze der CDP-Sonde von  $3\mu\text{m}$  sind.

Am anderen Ende des CDP-Messbereichs liefert der „ADC-overflow“-Messkanal, Hinweise für Partikel die einen Durchmesser größer als ca.  $50\mu\text{m}$  hatten. Messpulse, die den AD-Konverter sättigen, d.h. in der CDP-Elektronik den AD-Wert von 4096 auslösen, werden zumindest gezählt, was im Falle einer defekten CIP-Sonde (der anderen Komponente des CCP-Instruments) hilfreich sein kann. Ohne hier genau auf die Daten einzugehen, scheinen die Erfahrungen mit den CIP/FSSP Messungen zu belegen, dass der ADC-overflow Kanal der CDP sauberer als bei FSSPs funktioniert. Damit ist gemeint, dass Partikel oberhalb des Messbereichs der CDP selten als größenbestimmte Partikel gewertet werden, weil diese möglicherweise am Rande des Laserprofils/Messvolumens oder durch Nachschwingungen der Hauptmesspulses fälschlicherweise als Partikel im Messbereich gezählt wurden. ADC-overflow Ereignisse können auch durch die Koinzidenz von Partikel, z.B. durch zwei Tropfen  $40\mu\text{m}$  in Durchmesser, die sich gleichzeitig im Messvolumen befanden, ausgelöst werden. D.h. der Kanal kann, falls z.B. andere Sonden gleichzeitig keine Partikel mit  $D_p > 50\mu\text{m}$  detektieren, die Verfälschung der Messung durch zu hohe Partikelkonzentration anzeigen. Dies ist erst für Konzentrationen von mehr als  $500-1000\text{ cm}^{-3}$  zu beobachten, wobei natürlich diese Konzentration von der mittleren Partikelgröße abhängt. Dazu ist mehr im Abschnitt 3.5 ausgeführt.

Da die Laserleistung direkt die Größemessung der Partikel beeinflusst, werden die Messkanäle der Laserparameter im Abschnitt 3.3.2 über die Größen-Kalibration der CDP diskutiert.

### 3.2.2 Einzelpartikeldaten der CDP-Sonde

Neuere Messinstrumente, wie die CDP-Sonde, speichern neben den Histogrammen auch Einzelpartikeldaten (PbP - Particle by Particle Data), die insbesondere genaue Messzeiten der Partikel mit einer Präzision von einer  $\mu\text{s}$  beinhalten. Auf Grund einer gewissen Fluggeschwindigkeit des Messinstruments entsprechen die Zeitabstände (inter arrival times oder inter particle times = IPTs) den räumlichen Abständen zwischen den Partikeln entlang der abgeflogenen Messlinie. Die Einzelpartikeldaten der Messung ermöglichen damit Aussagen über die räumliche Verteilung der Partikel - hier allerdings nur eindimensional. Neben der Messzeit des Partikels beinhalten die PbP-Daten der CDP den digitalen Wert der gemessenen Pulshöhe mit 12 Bit Auflösung.

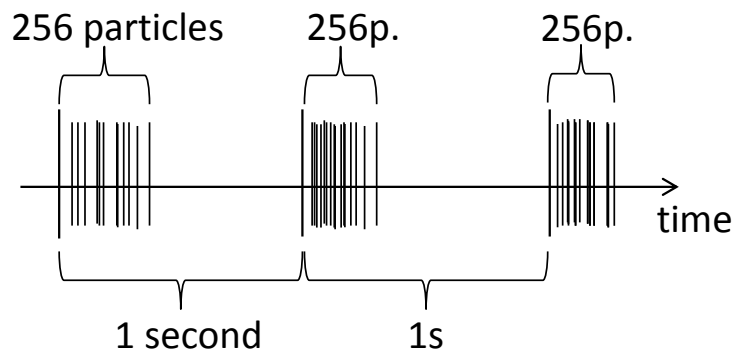


Abb. 3.3: Schematische Skizze der Einzelpartikel-Aufzeichnung der CDP-Sonde beim Überschreiten der maximalen Datenrate von 256 Partikeln pro Sekunde.

Die Cloud Droplet Probe (CDP, Messprinzip einer FSSP) in der aktuellen Version der Abteilung Partikelchemie speichert maximal 256 Einzelpartikeldaten pro Sekunde. Das reicht je nach Fluggeschwindigkeit für eine Konzentration von  $\approx 10\text{cm}^{-3}$ . Falls die Konzentration höher ist, so dass mehr als 256 Partikel pro Sekunde das Messvolumen durchqueren, entsteht nach dem Eintreffen der 256 Partikel bis zum Start des nächsten 1s-Intervall eine Lücke (Skizze in der Abbildung 3.3). Danach, im nächsten Sekundenintervall, werden wieder neue Einzelpartikeldaten geschrieben, bis der PbP-Datenpuffer voll ist. Da die Histogrammdaten Partikel ohne Unterbrechungen erfassen, sieht man, ob und wie viele Partikel in den Lücken der Einzelpartikeldaten fehlen. Ebenso kann man feststellen, ob sich die Konzentration vom 1s-Histogramm nennenswert von der des möglicherweise sehr viel kürzeren Zeitintervalls der Einzelpartikeldaten unterscheidet, falls die Wolke auf der entsprechenden Längenskala nicht homogen ist.

Als Beispiel für eine Einzelpartikel-Auswertung ist in den folgenden drei Abbildungen eine Messung der CDP Sonde in einer Flüssigwasser-Wolke aufgeführt. Die Daten wurden bei einem Flug mit dem Forschungsflugzeug Geophysica, bei einer Fluggeschwindigkeit von ca. 60m/s aufgenommen. In Abbildung 3.4 ist die Zeitreihe der Partikelkonzentration gezeigt. Zwei Linien markieren das Zeitfenster, in dem die Statistik über die Zeitlücken betrachtet wird. In dem Zeitintervall von 6 Sekunden wurden 27755 Partikel detektiert, wobei die 1s-Konzentration um  $\pm 15\%$  schwankte. Dividiert man diese Partikelanzahl durch die Zeitlänge von 6 Sekunden, erhält man die mittlere Häufigkeit der Partikel  $\lambda = 4,63ms^{-1}$ . Im gleichen Zeitfenster wurden in den Einzelpartikeldaten nur 1205 Partikel gespeichert. Mit dem obigen Wert für  $\lambda$  und dem Normierungsfaktor  $N = 1205$ , sind nach Formel 2.6 bzw. 2.7 theoretische Poisson-Verteilungen berechnet worden (die Gleichung 2.6 wurde mit  $N$  multipliziert). Diese sind als Kurven mit Dreiecksmarkierungen in der Abbildung 3.5 und 3.6 dargestellt. Obwohl nur 4,3% der Partikel aus dem Messabschnitt mit Einzeldaten erfasst wurden, ist die Übereinstimmung mit der Theorie sehr gut. Das liegt daran, dass die Abweichung zwischen der Konzentration innerhalb der PbP-Daten und dem Rest des Zeitintervalls gering ist.

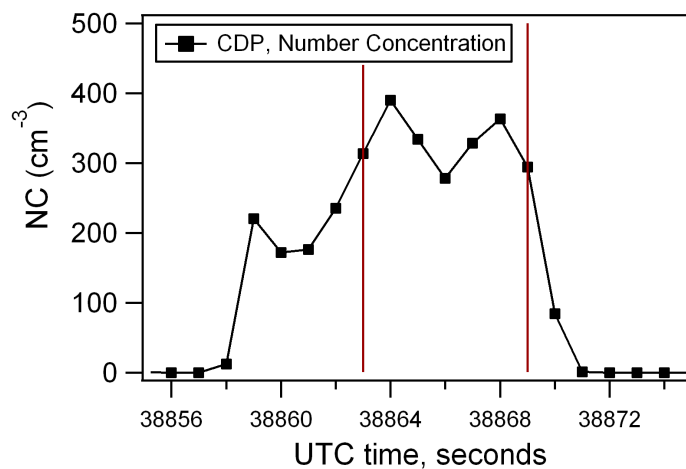


Abb. 3.4: Zeitreihe der Partikelkonzentration anhand der CDP-Messung, aufgenommen während eines Geophysica-Fluges am 30.10.2009 (UTC Sekunden bezeichnen die Tageszeit ab Mitternacht). NC steht für die Anzahlkonzentration (eng. Number Concentration)

Aus dem Kehrwert von  $\lambda$  ergibt sich der mittlere Zeitabstand  $\tau = 0,22s$ . In der Abbildung 3.5 fällt dieser Wert in den Bin mit dem Maximum der Verteilung. Mit dieser Darstellung würde sich beispielsweise das sogenannte „shattering“ von großen Partikeln oder auch elektronische Artefakte als Häufung von sehr kurzen Zeitlücken sichtbar machen.

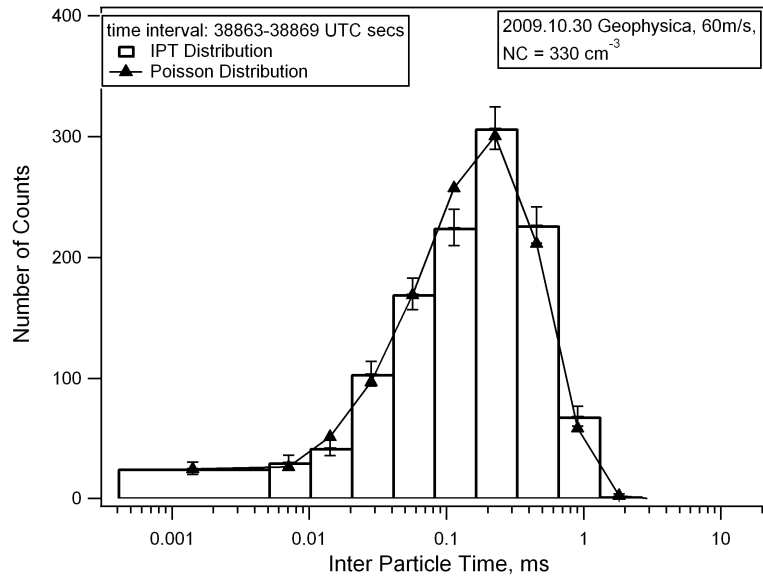


Abb. 3.5: Verteilung von Zeitlücken (IPTs) bei exponentiell steigenden Zeitgrenzen.

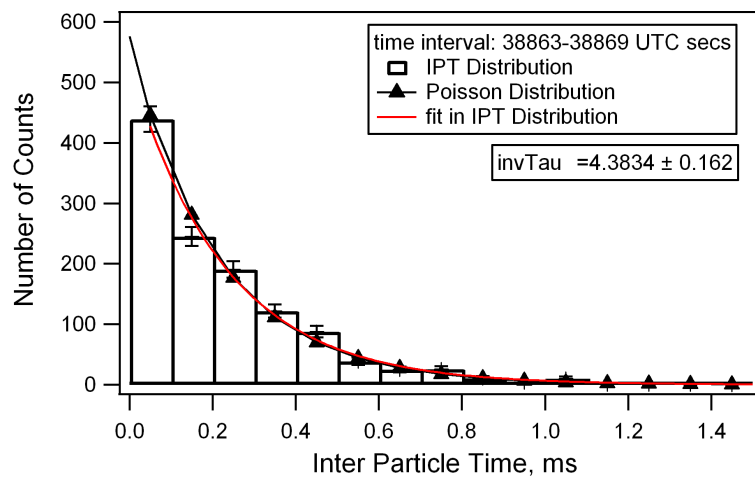


Abb. 3.6: Verteilung von Zeitlücken (IPTs) bei linearer Skalierung der Zeitgrenzen.



Shattering bezeichnet das Zerschneiden größerer Eiskristalle oder Tropfen an den hervorstechenden Instrument -Auslegern, deren Bruchstücke anschließend das Messvolumen durchqueren und fälschlicherweise als reguläre Partikel gezählt werden.

Ein exponentieller Fit an die Messdaten, mit einer konstanten Intervallbreite, liefert  $\lambda = 4,38s^{-1}$  (vgl. rote Kurve in Abbildung 3.6). Dieser Wert weicht nur um 5% von dem Wert ab, den die vollständige Zählung der Partikel (Histogramm-Daten) liefert. Einfacher gesagt, aus der stichprobenartigen Statistik der Partikelzeiten alleine kann man recht genau auf die mittlere Konzentration in dem Wolkenabschnitt schließen.

In den Rechnungen hängt  $\lambda$  und die Partikelkonzentration über die folgende Gleichung zusammen<sup>3</sup>:

$$\lambda = NC \cdot SVR = NC \cdot SA \cdot TAS. \quad (3.1)$$

Mit dem oben vorgestellten Verfahren wurde stichprobenartig in bis dato einigen flugzeuggestützten Messungen der CDP nach Shattering-Artefakten ohne Erfolg gesucht. Möglicherweise wurden in bisherigen Messungen die besten Bedingungen für das Auftreten von Shattering noch nicht angetroffen. Andererseits scheint die CDP in ihrer „Open Path“-Konfiguration und der spitzen Anti-Shattering-Form der Instrumentarme nicht stark von diesem Messartefakt betroffen zu sein. Bei Messungen von Eispartikeln mit dem CIP-Instrument tritt Shattering auf und ist anhand der zweiten Mode in der IPT-Verteilung sichtbar - siehe Abbildung 3.7 aus (de Reus et al., 2009).

Ein direkter Vorteil der PbP-Daten besteht in der hohen zeitlichen Auflösung der Messung gegenüber den Histogramm-Daten. In Messungen sind Fälle angetroffen worden, bei denen sehr kurze Wolkenabschnitte durchflogen wurden. Anhand der PbP-Daten berechnete Konzentration kann dabei den Sekundenwert der Histogramm-Daten vielfach übersteigen. Man sieht dabei an den PbP-Daten, dass fast die gesamte Partikeldetektion nur einen Bruchteil der Sekunde gedauert hat - leider ist die Analyse dieser Fälle durch 256 Einzelpartikelmessungen pro Sekunde begrenzt. Insgesamt ist die CDP-Sonde besser zur Erfassung der Wolkeninhomogenitäten geeignet, als die älteren FSSP-Instrumente.

Einige Anwendungen der PbP-Daten sind in anderen Abschnitten dieser Arbeit aufgeführt, auf die an dieser Stelle nur verwiesen wird. Im Learjet-Flug der DENCHAR-Kampagne im Mai 2011 sind sehr hohe Partikel-Konzentration gemessen worden, was den Einfluss von Koinzidenzen auf die IPT-Verteilung sichtbar macht - Abbildung 3.24. Bei sehr niedrigen

---

<sup>3</sup>mit  $NC$  = Number Concentration [ $cm^{-3}$ ],  $SVR$  = Sample Volume Rate [ $cm^3 s^{-1}$ ],  $SA$  = Sample Area [ $cm^2$ ],  $TAS$  = True Air Speed [ $cm s^{-1}$ ]

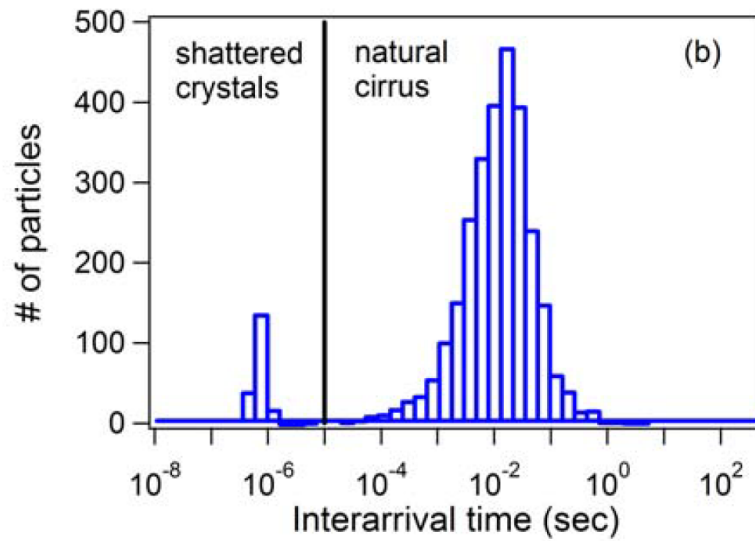


Abb. 3.7: Beispiel einer CIP-Messung der Arbeitsgruppe aus de Reus et al. 2009 in der Anhand der Verteilung von Messintervallen (eng.: Interarrival times) das Shattering als Zweite Mode mit kürzerer Intervallzeit sichtbar wird. Entsprechende Messereignisse zerbrochener Eispartikel konnten mit dieser Methode verworfen werden.

Partikelkonzentrationen kann dagegen die IPT-Verteilung die geringe Zählstatistik bzw. die Homogenität der Wolke aufzeigen. Dieser Fall ist in der Abbildung 4.18, die eine PSC-Partikelmessung repräsentiert, zu beobachten. Mit Hilfe der IPT-Verteilung kann weiterhin aufgedeckt werden, ob z.B. durch instrumentelle Fehlfunktion Mehrfach-Messungen einzelner Partikel erfolgten. Dies kann bei der CDP-Sonde bei niedrigen Anströmungsgeschwindigkeiten (bis 10-15m/s), wie sie beispielsweise an der AIDA-Wolkenkammer vorkommen, passieren (siehe Abbildung 3.19).

## 3.3 Charakterisierung der Cloud Droplet Probe am monodispersen Tröpfchengenerator

### 3.3.1 Bestimmung der Messfläche

Zunächst bestand der Ansatz zur Vermessung der CDP-Messfläche darin, den Bereich in und um die Messfläche vollständig mit dem Tropfenstrahl abzutasten und aus dem Integral der detektierten Tropfen die Messfläche zu bestimmen. Die Messfläche wird als eine senkrecht zur Anströmung gedachte Fläche innerhalb derer Partikeldetektion stattfindet, wie im Abschnitt 2.1 bzw. in der Abbildung 2.2 skizzier, definiert. Es hat sich bei den Messungen herausgestellt, dass die Grenze der Messfläche der CDP sehr scharf definiert ist. Innerhalb der Positioniergenauigkeit des Tropfenstrahls von  $5\mu\text{m}$  fiel die Anzahl der detektierten Partikel außerhalb des CDP-Messvolumens vollständig auf null. Und innerhalb der Messfläche wurde die Anzahl vom Generator erzeugter Tröpfchen exakt gezählt (typischerweise 200/s). Man beachte, dass der Detektionsabfall innerhalb von  $5\mu\text{m}$  auch davon zeugt, dass die Tropfentrajektorien untereinander auf wenige Mikrometer gleich sein mussten.

Daher wurde die Messfläche einfach durch die Positionsbestimmung der Detektionsgrenzen, beim simultanen Beobachten der Partikelzählrate am CDP bestimmt. Dazu wurde die Messfläche zeilenweise in Abständen von  $50\mu\text{m}$ , wie in der Abbildung 3.8 gezeigt, ermittelt. Die Abbildung stellt die Seitenverhältnisse 1:1 dar. Die dabei ermittelte Messfläche betrug  $0,22\text{mm}^2$ . Die Länge der Messfläche entlang der Laserstrahls ergab etwa 1,4mm und die maximale Breite quer zum Laserstrahl liegt bei ca. 0,18mm. Aus den Fehlern der Positionsbestimmung von  $\pm 5\mu\text{m}$  lässt sich die Genauigkeit der Messung abschätzen. Anhand der Form der Messfläche ist die Richtung quer zum Laserstrahl ausschlaggebend. Quer zum Laserstrahl beträgt der Fehler ungefähr 7%<sup>4</sup>. Für den Fehler entlang des Laserstrahls sind  $50\mu\text{m}$  in Bezug auf 1,4mm Länge der Messfläche ca. 3%. Insgesamt kann man behaupten, dass die CDP-Messfläche mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt wurde. Mit einer großzügigeren Fehlerabschätzung, beispielsweise für eine schnellere Messung mit  $100\mu\text{m}$ -Schritten, könnte man 15% angeben.

Im CDP-Handbuch des Herstellers wurde ein Wert von  $0,24\text{mm}^2$  angegeben, was innerhalb der Messgenauigkeit gut zu der Tröpfchengenerator-Messung passt. Dabei kannte der Hersteller zum Zeitpunkt der Messung nicht die genaue Form der Messfläche, und

---

<sup>4</sup> $10\mu\text{m}$  Fehler von  $150\mu\text{m}$  mittlerer Breite der Fläche

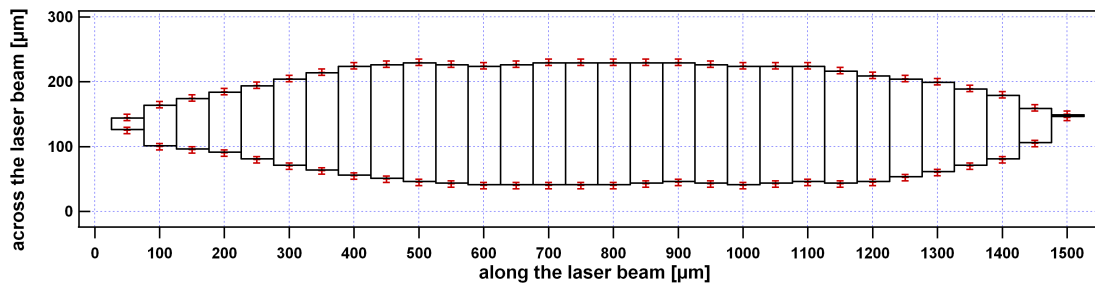


Abb. 3.8: Querschnitt der CDP-Messfläche anhand der Messung am monodispersen Tröpfchengenerator. Die dargestellte Messfläche beträgt  $0,22\text{mm}^2$ . Messpunkte inklusive Fehlerbalken sind als rote Datenpunkte dargestellt.

der Wert im Handbuch beruhte auf einer Simulation mittels Strahlenverfolgung (eng. Ray-Tracing), das bildlich gesprochen die spaltförmige Maske des qualifizierenden Detektors ins Messvolumen abbildete.

Spätere Messungen der Messfläche ergaben Werte zwischen  $0,24\text{mm}^2$  und  $0,27\text{mm}^2$ . Diese Ergebnisse zeigten, dass die Größe der Messfläche mit der Qualität der optischen Justage zusammenhängt. Ein etwas geringer Wert von  $0,22\text{mm}^2$  lag höchstwahrscheinlich an einer leicht zur Seite vom Maximum der Laserprofils verschobenen Position der Messfläche. Das zeigen Messungen der detektierten Tropfengröße in Abhängigkeit zur Position quer zum Laserstrahl: siehe Abbildungen 3.14b) ( $SA = 0,22\text{mm}^2$ ) und 3.16a) ( $SA = 0,26\text{mm}^2$ ). Im Fall der symmetrischer anmutenden Kurve der Partikelgröße anhand der Abbildung 3.16a) hatte die gemessene Messfläche einen höheren Wert.

Dieser Zusammenhang lässt sich auch mit der rotierenden Lochblende (Spinning-Hole Disc) feststellen. Dazu muss die Disk, aus mittlerer Position zur Messfläche, quer über die Messfläche in gleichmäßiger Geschwindigkeit bewegt werden. Im Messprogramm lässt sich die aufgezeichnete Kurve der mittleren Partikelgröße betrachten, und falls diese nur zu einer Seite, wie in der Abbildung 3.14b), abfällt, spricht es für eine leicht verstellte Optik und für einen eher geringeren Wert der Messfläche. In allen Messungen der Messfläche lag die Tropfengröße anhand der CDP-Messung zwischen  $32\text{-}38\mu\text{m}$  - eine Abhängigkeit der Messfläche von der Tropfengröße in diesem engem Größenbereich ließ sich nicht feststellen.

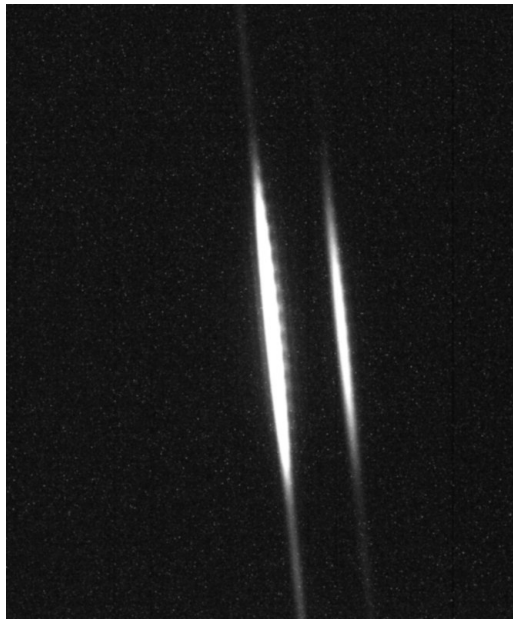
Neben der Messung der aktiven Messfläche wurde auch die Fläche, in der Tropfen als DoF-verworfenen Partikel gezählt werden vermessen. In der Publikation von Lance et al. 2010 wird diese Fläche mit  $SA_{ext}$  bezeichnet und wird für die Abschätzung des Einflusses von Koinzidenzen benötigt. Die am Tröpfchengenerator bestimmte  $SA_{ext}$  betrug für

$35\mu\text{m}$ -Tropfen  $9\text{mm}^2$ . Diese Fläche vergrößert sich mit der zunehmenden Partikelgröße, da der Bereich der Detektion DoF-verworfenen Partikel von einer festen digitalen Schwelle vorgeben ist und ein größeres Partikel in einer größeren Entfernung von der Fokusebene noch so viel Licht streut, das nach einer unscharfen Abbildung das größenbestimmende Signal über die digitale Schwelle bringt. Anhand der Messungen während der VERDI-Kampagne, während der schmale monomodale Größenverteilungen in Wasser-Wolken gemessen wurden, kann für  $35\mu\text{m}$ -Tropfen ein DoF-verworfen/akzeptiert-Verhältnis von ca. 40-45 abgelesen werden (Abbildung 3.21). Das passt sehr gut zu Labormessungen beider Flächen, deren Verhältnis sich mit  $9\text{mm}^2/0,22\text{mm}^2 = 41$  ergibt.

### 3.3.2 Kalibration der Größenbestimmung

Wie im Abschnitt 2.4.3 erklärt, wurde die Größenbestimmung der CDP-Sonde mit der unabhängigen Reflexstreifen-Methode überprüft. Die Beobachtung der Reflexstreifen erfolgte neben dem optimalen Winkel von  $122^\circ$  auch unter einem Beobachtungswinkel von  $90^\circ$ , da dieser leichter und schneller eingestellt werden konnte. Innerhalb der Messgenauigkeit konnte für den  $90^\circ$ -Winkel kein Nachteil für die Genauigkeit der Tropfengrößenbestimmung festgestellt werden. Die Abbildung 3.9 stellt ein Beispiel der Kameraaufnahmen dar, die bei maximaler Vergrößerung und einem Beobachtungswinkel von  $122^\circ$  aufgenommen wurden.

Das verwendete Kameraobjektiv verfügte über ein optisches Zoom von 6.5x, was die Arbeit stark erleichterte. Zum Starten/Betreiben des Tröpfchengenerators war ein größeres Blickfeld mit geringer Vergrößerung von Vorteil. Und zum Vermessen der Tropfen konnte die maximale Vergrößerung eingestellt werden, wobei das Blickfeld dann nur  $0,45\text{mm} \times 0,36\text{mm}$  betrug. Zur guten Reproduzierbarkeit wurde die maximale Zoom-Position an ihrem Anschlag verwendet. Auch Messungen mit 2-fach geringerer Vergrößerung lieferten eine ausreichende Genauigkeit. Bei maximaler Vergrößerung betrug die Auflösung der Kamera in der Objektebene  $0,36\mu\text{m}$  pro Pixel. Im Vergleich zur Tropfengröße von ca.  $35\mu\text{m}$  und der allgemeinen physikalischen Genauigkeit der Messmethode erscheint diese Auflösung als ausreichend. Die Kamera wurde vor den Messungen mit einer Mikrometerskala kalibriert. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Arbeitsabstand von  $34,5\text{mm}$  und somit die Bildskalierung durch die geringe Tiefenschärfe des ( $0,3\text{mm}$ ) Objektivs in allen Messungen sehr genau eingehalten wurde. D.h. die Kamera musste zum Scharfstellen auf das Objekt (Tropfen oder Mikrometerskala) bewegt werden.



*Abb. 3.9: CCD-Aufnahme während der CDP-Kalibration: Reflexstreifen des Tropfens unter einem Streuwinkel von  $58^\circ$  (bzw. Beobachtungswinkel laut Abschnitt 2.4.3 von  $122^\circ$ ). An dem linken Streifen sind Schwingungen des Tropfens sichtbar.*

In der Aufnahme 3.9 lassen sich weiterhin wellenartige Helligkeitsmodulationen an den Rändern der Reflexstreifen beobachten. Die Ursache dafür liegt in der Oszillation der Tropfenoberfläche. Es wird hier angenommen, dass diese den mittleren Abstand der Reflexstreifen nicht messbar beeinflussen<sup>5</sup>.

Die von der CDP-Sonde gemessenen Tropfengröße wurde anhand der Einzelpartikel-Daten bestimmt. Dazu wurde ein Messabschnitt von einer Minute um den Zeitpunkt der Bildaufnahme der Kamera ausgewertet. Aus dem Messabschnitt wurden die AD-Werte (Pulshöhen) der Partikeldetektion als Histogramm (wie in der Abbildung 2.8) dargestellt. Aus dem Histogramm wurde anschließend der mittlere AD-Wert abgelesen (unter anderem durch Fitten einer Gauß-Funktion an die Verteilung der ADC-Werte). Die Halbwertsbreite der Verteilung lag meistens unterhalb von  $\pm 10$  AD-Counts, was einer nominellen Wiederholbarkeit der Pulshöhen von  $\pm 0,5\%$  entspricht.

---

<sup>5</sup>Die Schwingungsdauer lässt sich anhand der Bilder bestimmen. Eine Verbreiterung des Reflexstreifens wird als eine Deformation/Abweichung von der sphärischen Form bzw. als eine halbe Schwingungsperiode gedeutet. Aus der Tropfengeschwindigkeit (die in diesem Beispiel leider nicht genau bestimmt wurde, aber typischerweise ca. 1-1,2m/s betrug), ergibt sich eine Schwingungsfrequenz von ca. 54-65kHz. Diese Werte liegen gut im Bereich der theoretischen Rechnung für einen Wassertropfen von  $35\mu\text{m}$  im Durchmesser (Keil 1995; Nelson and Gokhale 1972, Schwingungsmode mit  $m=2$ ).

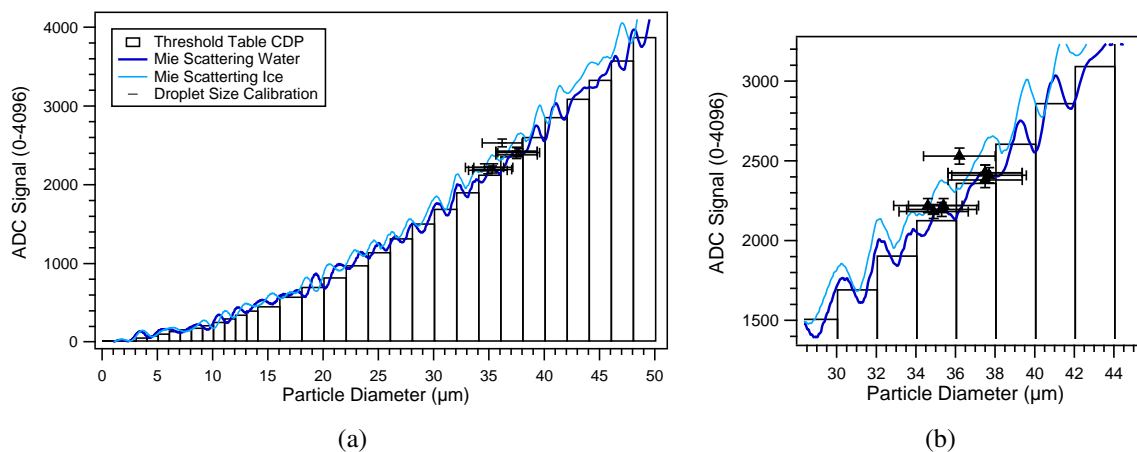


Abb. 3.10: Ergebnisse der Größenkalibration am Tröpfchengenerator. Schwarze Messpunkte zeigen die mittels der Streureflexe unabhängig bestimmte Tropfengröße und von der CDP-Sonde gemessene gemittelte Pulshöhe in AD-Werten. Mit schwarzen Balken ist die Hersteller-Voreinstellung für die CDP für den Streuquerschnitt von Wasser (blaue Kurve) dargestellt. Vergrößerter Ausschnitt in Grafik (b).

In der Abbildung 3.10 sind neun einzelne Messungen der Größen-Kalibration zusammengefasst. Dazu wurde die Tropfenerzeugung jeweils neu gestartet oder mit veränderten elektrischen Parametern des Piezoelements weiter betrieben. Bei der Kalibration musste beachtet werden, dass die Tropfentrajektorie auf die Mitte des Messflächen-Querschnitts mit der maximalen CDP-gemessenen Partikelgröße ausgerichtet wurde. Das ist die einzige Möglichkeit, die Kalibration reproduzierbar zu machen. Das bedeutet, dass diese Größen-Kalibration auf dem Bin mit dem maximalen Durchmesser im resultierenden Spektrum beruht. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, sind Abweichungen der Größenmessung innerhalb der CDP-Messfläche vergleichsweise gering. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Tropfengrößen im Falle einer guten Kalibration mit dieser Methode immer im richtigen Größen-Bin der CDP von  $2\mu\text{m}$ -Breite detektiert werden. Die Größenkalibration bei diesen Messungen basierte auf der Hersteller-Einstellung, die auf einer Kalibration mit Glaspartikeln basiert.

Im Fall einer abweichenden Größenbestimmung der CDP scheint der einfachste Weg einer Korrektur im leichten Ändern der Laserstromstärke zu liegen, so dass die voreingestellten Bin-Grenzen (ADC-Werte) immer als Referenzwerte beibehalten werden. Falls nach einer Flugzeugmessung eine größere Abweichung in der Partikel-Größenbestimmung festgestellt wird, können ausgehend von dieser Referenzkalibration neue Bin-Grenzen berechnet werden. Dasselbe gilt für eine während der Flugmessung abweichende Laserleistung und

andere Annahmen für Brechungsindizes. Diese Strategie macht diverse Flug- und Labor-messung leichter untereinander vergleichbar.

Als Fazit lässt sich feststellen, dass die Partikelgrößenbestimmung mittels CDP mit einer Genauigkeit von 5% am Tröpfchengenerator überprüft und kalibriert werden kann. Maßgeblich für den Fehler ist die Auflösung der Reflexstreifen-Methode (siehe Abschnitt 2.4.3) und die Position der Tropfentrajektorie innerhalb des Messvolumens. Durch den letzten Aspekt könnte bei einer fälschlicherweise als optimal angenommenen Position ein zusätzlicher Fehler von 5% zustande kommen. Dagegen besitzt die Erzeugung der Tropfen und ihre anschließende Messung im CDP bezüglich Reproduzierbarkeit den geringsten Messfehler von unter 1%.

Auch wenn diese Größenkalibration auf einen engen Größenbereich der Testtropfen beschränkt ist, liegt die Tropfengröße im oberen Messbereich der CDP-Sonde. Damit kann behauptet werden, dass die Skalierung des Streuquerschnitts auf AD-Werte im gesamten Messbereich bei guter Linearität der Messelektronik genau ausfällt. Es lässt sich aber nicht ausschließen, dass die der Größenbestimmung zugrundeliegende Mie-Rechnung, aufgrund von Abweichungen der optischen Parameter der CDP-Sonde im Größenbereich weit von den Testtropfen abweicht. In der Zukunft sollte die Tröpfchen-Erzeugung mittels einer Strömungsröhre hin zu kleineren Test-Tröpfchen erweitert werden.

### Problematik der variablen Laserleistung

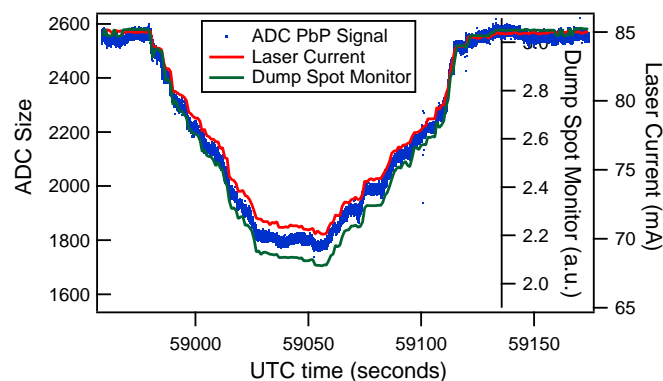


Abb. 3.11: Zeitreihe des Versuchs zur Ermittlung des Einflusses der Laserleistung auf die Größenbestimmung.

Um den Einfluss der Laserleistung auf die Partikel-Größenmessung oder das Eingreifen einer möglichen automatischen Korrektur der Instrument-Elektronik (wie im Fall einer FSSP) zu bestimmen, wurde am Tröpfchengenerator folgendes Experiment durchgeführt.



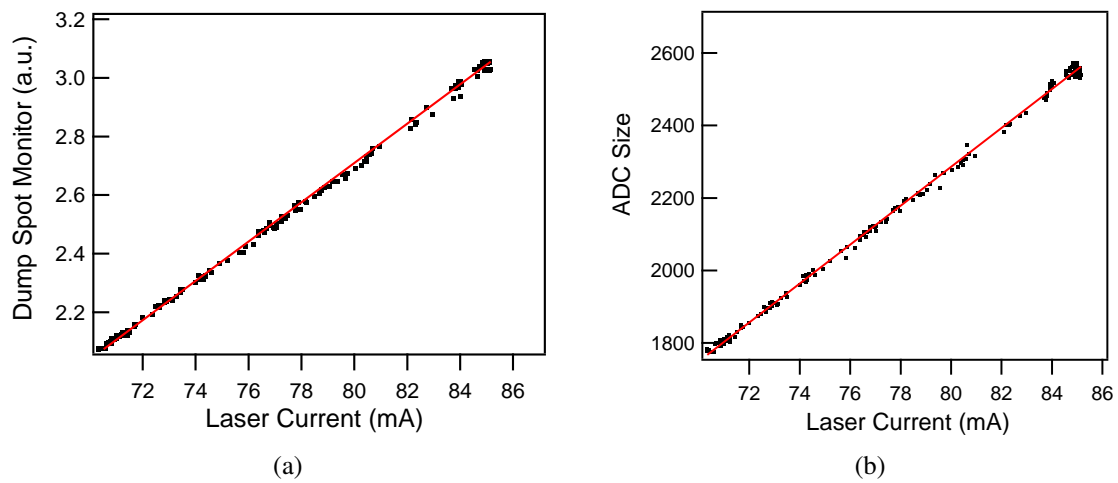


Abb. 3.12: CDP-Sonde: Dump-Spot-Monitor (a) und ADC-Signal (b) als Funktion der Stromstärke der Laserdiode.

Unter stabiler Erzeugung und CDP-Detektion monodisperser Tropfen möglichst konstanter Größe, wurde die Stromstärke der Laserdiode der CDP-Sonde langsam verringert und dann wieder auf den ursprünglichen Wert eingestellt. Die entsprechende Messreihe ist in der Abbildung 3.11 dargestellt. Dieses Experiment ließe sich mit Einschränkungen auch mit einer rotierenden Lochblende einfacher durchführen. Die Messung zeigt, dass die CDP-Elektronik keinerlei Korrekturen aufgrund der Messwerte vom Dump-Spot-Monitor vornimmt. Die Abbildungen 3.12a) und b) zeigen, dass der Laser und die Messelektronik sich völlig linear verhalten. Die Abbildung 3.12a) kann auch als differentieller Wirkungsgrad (Slope-Efficiency) des Lasers interpretiert werden. Und die Abbildung 3.12b) zeigt, dass die Pulshöhen-Analyse sich linear verhält.

Aus dem Experiment kann man schließen, dass CDP-gemessene Partikelgrößen bei einer während der Flugmessung von Laborwerten abweichenden Laserleistung, einer Korrektur bedürfen. Bei tiefen Außentemperaturen und tiefen Temperaturwerten der CDP-Module stellt man fest, dass die Werte des Dump-Spot-Monitors um bis zu 20% unterhalb der Labor-/Raumtemperatur liegen.

Daraus lässt sich die Korrektur der Partikelgrößen/Bin-Grenzen folgendermaßen berechnen. Der Verlauf der Mie-Kurve für  $D_p \gg \lambda$  lässt sich sehr gut mit einer Potenzfunktion beschreiben:

$$S = a \cdot P \cdot D^r, \quad (3.2)$$

wobei Mie-Resonanzen ignoriert werden. Der jeweilige ADC-Schwellenwert bzw. das Signal wird im Folgendem mit  $S_i$ , der Partikeldurchmesser (bzw. die Bin-Grenze) mit  $D_i$ , und die Potenz der Fit-Funktion mit  $r$  bezeichnet;  $a$  ist eine Konstante, und  $P$  bezeichnet die Laserleistung. Weiterhin stehen die Indizes  $L$  für Labor- und  $F$  für die Flug-Messung. Da die ADC-Schwellen ( $S_i$ ) in allen Messungen (z.B. Labor mit guter Kalibration, Flug mit Abweichung) fest eingestellt sind, folgt daraus die Gleichung:

$$S_i = p_L a D_{L,i}^r = p_F a D_{F,i}^r .$$

Mit der Umstellung nach  $D_{F,i}$  folgt:

$$D_{F,i} = \left( \frac{p_L}{p_F} \right)^{1/r} D_{L,i} . \quad (3.3)$$

Die Bin-Grenzen müssen daher mit einem konstanten Korrektur-Faktor multipliziert werden. Der Koeffizient  $r$  kann aus einem Fit an die Streuquerschnitt-Kurve bestimmt werden. Aus der Mie-Kalibration der CDP ergeben sich beispielweise folgende Werte für  $r$ : 1,8 für Wasser, 1,81 für Eis, 1,71 für NAT (grüne Kurve in der Abbildung 4.13).

Beispiel: Bei einer Laserleistung von 80% in Bezug auf die Laborkalibration müssen die Partikelgrößen bei einer Wassertropfen-Messung mit dem Faktor  $(1/0,8)^{1/1,8} = 1,13$  multipliziert werden. Für NAT ergibt sich ein Korrekturfaktor von 1,14 und genau dieser wurde für die PSC-Messdaten der CDP, die im Kapitel 4 beschrieben werden, angewandt. Alternativ können die korrigierten Bin-Grenzen graphisch, anhand der Streuquerschnitt-Kurven für beide Laserleistungen abgelesen werden. Damit könnten auch stärkere Mie-Resonanzen bzw. Abweichungen von der Potenzfunktion für kleine Partikeldurchmesser ( $D < 5 \mu\text{m}$ ) berücksichtigt werden.

Die Korrektur der Partikeldurchmesser von bis zu 14% und damit des Partikelvolumens um bis zu 48% nach oben ist eine schwierige Entscheidung. Es ist denkbar, dass die Fotodiode und die nachgeschaltete Elektronik zur Messung der Lichtintensität am Dump-Spot selbst temperaturabhängig ist, so dass man anhand dieser Messung nicht genau auf die Laserleistung im Messvolumen, bzw. hinter dem Instrumentfenster auf der Empfängerseite, schließen kann. Für eine bessere Stabilität der Laserleistung, als man das am Dump-Spot-Monitor ablesen kann, spricht die aktive Regelung der Laserdiode - die Laser-Stromstärke kann während des Fluges deutlich erhöhte Werte, bei gleichzeitig verringertem Dump-Spot-Niveau aufweisen.

Zur endgültigen Klärung dieses Zusammenhangs müsste das Experiment des vorangegangenen Abschnitts unter der gleichzeitigen Abkühlung der CDP-Elektronik auf bis zu  $-25^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden, was experimentell nicht sehr einfach ist. Die gleichzeitige Tröpfchen-Erzeugung und Reflexstreifen-Aufnahme in einer Kältekammer würde diverse Maßnahmen erfordern. Das Experiment mit der rotierenden Lochblende wäre unvollständig, da die Disk um die Lochblende den Laserstrahl und damit die Fotodiode am Dump-Spot vollständig verdeckt. Ein Experiment mit einer rotierenden Glasfaser, die Partikeldektion simuliert, könnte deutlich einfacher umzusetzen sein.

### 3.3.3 Verbreiterung des Teilchengrößen-Spektrums

Die Lichtmenge, die von einem Partikel beim Durchqueren des FSSP-Messvolumens gestreut und auf den Fotodetektor fokussiert wird, hängt ab von der Position der Partikeltrajektorien im Messvolumen. Diese Position entspricht der Position auf der Messfläche (SA), die hier als ein zur Anströmungsrichtung senkrechter Querschnitt des Messvolumens verstanden wird. Die Positionsabhängigkeit der Pulshöhe zur Größenbestimmung wird zum einen vom Intensitätsprofil des Lasers, zum zweiten von der Sammeloptik und der Form der Fotodetektoren bestimmt. Als Ergebnis dieser Positionsabhängigkeit wird die nominelle Größenauflösung des Instruments etwas verringert, oder anders gesagt, das resultierende Partikelgrößen-Spektrum wird verbreitert. Durch die Vorgabe eines monodispersen Spektrums, welches ein monodisperser Tröpfchengenerator ermöglicht, lässt sich die spektrale Verbreiterung durch systematisches Abfahren der Messfläche ermitteln.

Durch Experimente am Tröpfchengenerator wurde festgestellt, dass die Partikelgrößenbestimmung innerhalb der Messfläche nur langsamen und stetigen Änderungen, die bevorzugt quer zum Laserstrahl auftreten, unterliegt. Daher wurde beschlossen, dass die spektrale Verbreiterung der CDP durch einige Messungen quer zum Laserstrahl ausreichend simuliert werden kann. Das Ergebnis einer solchen Zick-Zack-Messung ist in der Abbildung 3.13 gezeigt. Dort wurde die CDP-Messfläche fünf Mal quer zur optischen Achse, und in jeweils 0,25mm Abstand mit dem Tropfenstrahl abgetastet. Dabei wurde der Tröpfchengenerator in Zeitschritten von 5 Sekunden jeweils  $10\mu\text{m}$  weiter bewegt.

Die Ergebnisse der Messung als Funktion der Position sind in den Abbildungen 3.14 zusammengefasst. Man stellt fest, dass die Zählrate der Testtropfen (3.14a), die in einer realen Messung der Anzahlkonzentration entsprechen, fast unabhängig von der Position genau gemessen wird. Es gibt nur einen Bereich am Rande der Messfläche, in dem Testtropfen doppelt gezählt werden. Aus der Beobachtung der Messpulse mit dem Oszilloskop ist bekannt<sup>6</sup>, dass es sich dabei um ein optisches Phänomen und nicht um ein elektronisches Artefakt handelt. Man beobachtet dabei ein doppeltes Maximum im Messpuls. Vermutlich macht sich darin durch die unscharfe Abbildung in dieser Position außerhalb der Fokusebene die Mie-Phasenfunktion bemerkbar. Das geometrische Mittel der Testtropfen unterlag während der Messung einer deutlichen Änderung, und zwar mit einem Abfall der gemessenen Partikelgrößen zur einen Seite des Messvolumens. Es wurde gefolgert, dass die Empfängeroptik gegenüber dem Laserprofil leicht verstellt sein könnte. Tatsächlich, haben spätere Messungen gezeigt, dass die Partikelgröße im Messflächen-Querschnitt bei

---

<sup>6</sup>persönliche Kommunikation mit Sara Lance, NOAA, Boulder, USA.

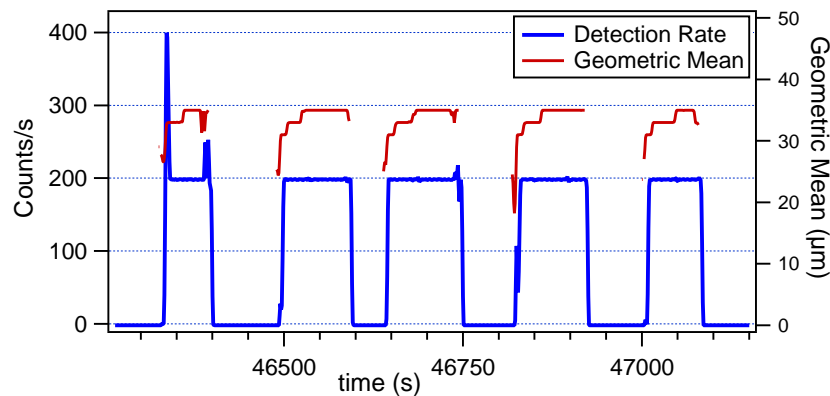


Abb. 3.13: Messreihe zur Aufnahme von 5 Messungen quer zur optischen Achse innerhalb der CDP-Messfläche. Die Tropfenerzeugung erfolgte mit 200 Tropfen/s, die in der CDP-Zählung exakt wiedergegeben wurde (blaue Kurve). Hier zeigt die Spitze bei 400 Partikel/s die Stelle am Rande der Messfläche, an der eine Doppelzählung der Tropfen auftrat. Der mittlere Partikeldurchmesser zeigt eine Abnahme der gemessenen Tropfengröße zum Rand der Messfläche (rote Kurve).

einer besseren Justage deutlich symmetrischer aussehen kann (Abbildung 3.16). Für das Erstellen der Abbildung 3.16 wurden Einzelpartikeldaten herangezogen. Man beobachtet, dass sich die Größenmessung bei einer guten Justage fast nur innerhalb einer Bin-Breite von  $2\mu\text{m}$  bewegt.

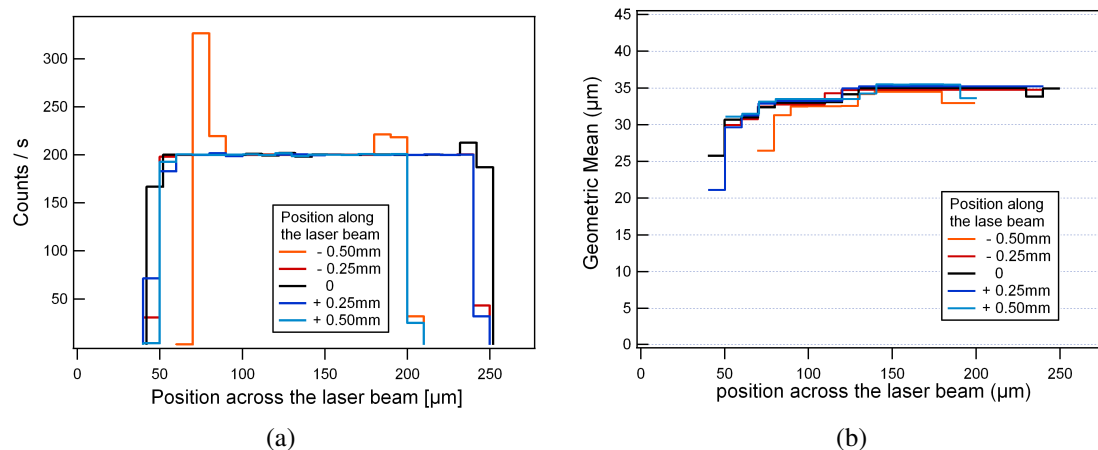


Abb. 3.14: Positionsabhängigkeit der CDP-Messung innerhalb der Messfläche anhand von 5 Messreihen quer zur optischen Achse: Zählrate der Messung (a). CDP-gemessener mittlerer Durchmesser der  $35\mu\text{m}$ -Tröpfchen (b).

Die Messung, wie sie in den Abbildungen 3.13 und 3.14 gezeigt ist, kann als eine Größenverteilung dargestellt werden (Abbildung 3.15 in linearer und logarithmischer Darstel-

lung). Genau an dieser Größenverteilung sieht man die spektrale Verbreiterung der CDP-Messung über die Messfläche. Das monodisperse Tropfenspektrum, das als das Bin mit der maximalen Partikelanzahl zu sehen ist, wurde auf weitere Größen-Bins verteilt. Insgesamt stellt man fest, dass die spektrale Verbreiterung der CDP-Sonde sich in Grenzen hält. In der 30-Bin Auflösung der Sonde, wird der Großteil der Partikel in einem Bin detektiert und die Verbreiterung der Partikelgrößen-Spektrums ist mit systematischen Messfehlern aufgrund der Mie-Ambivalenzen vergleichbar. Aus der Größenverteilung der Abbildung 3.16 kann berechnet werden, wie sich die spektrale Verbreiterung auf diverse Ergebnisse (Durchmesser, Volumen usw.) auswirkt. Der mittlere Partikeldurchmesser wird um ca.  $1,23\mu\text{m}$  bzw. um 3,5% unterschätzt. Die Korrektur für den volumen-äquivalenten Durchmesser ist wegen der geringen Breite der Verteilung fast gleich:  $1,25\mu\text{m}$  bzw. um 3,6%. Für das Partikelvolumen ergibt sich daraus eine Abweichung um bis 10% - d.h. das CDP-gemessene Volumen muss um 10% nach oben korrigiert werden. Man beachte, dass dieser Abschätzung bewusst nicht die beste CDP-Justage zugrunde gelegt wurde.

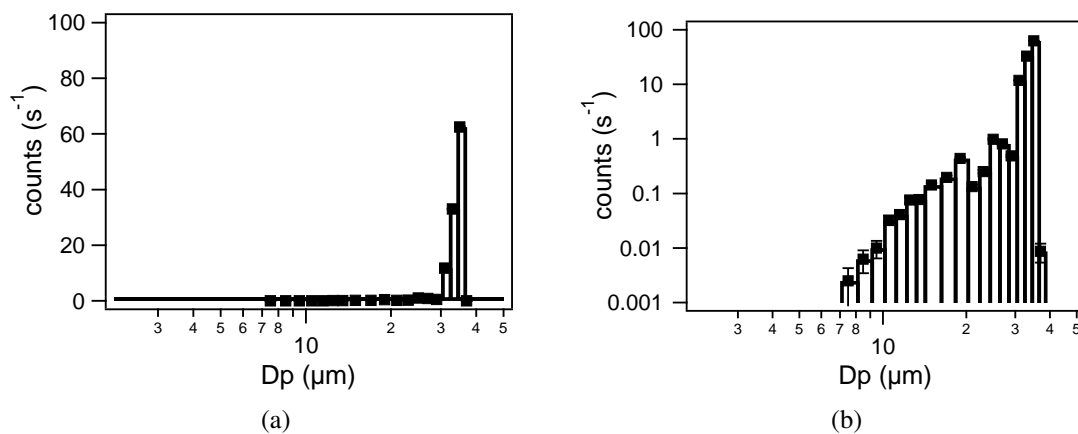


Abb. 3.15: Die gesamte Messreihe der 5 Querschnitte über die Messfläche als eine Größenverteilung in linearer (a) und logarithmischer (b) Skalierung. Die Größenverteilung soll hier die gesamte spektrale Verbreiterung der CDP-Messung für ein  $35\mu\text{m}$  Tropfen repräsentieren.

Eine Bestätigung für die Güte der Größenauflösung der CDP-Messung haben Messungen in troposphärischen arktischen Wolken während der VERDI-Kampagne geliefert. In der Abbildung 3.20 sind Größenverteilungen von bemerkenswert monodispersen Wolken zu sehen. Die spektrale Verbreiterung in der CDP-Messung kann tatsächlich nicht viel mehr als im Mittel ein Größen-Bin ausmachen, falls sogar real gemessene Wolkenspektren die überwiegende Anzahl der Ereignisse in nur 2-3 Größen-Bins enthalten. Die gesamte Anzahlkonzentration lag bei diesen Spektren um  $100\text{cm}^{-3}$ . Wie im Abschnitt 3.5 gezeigt

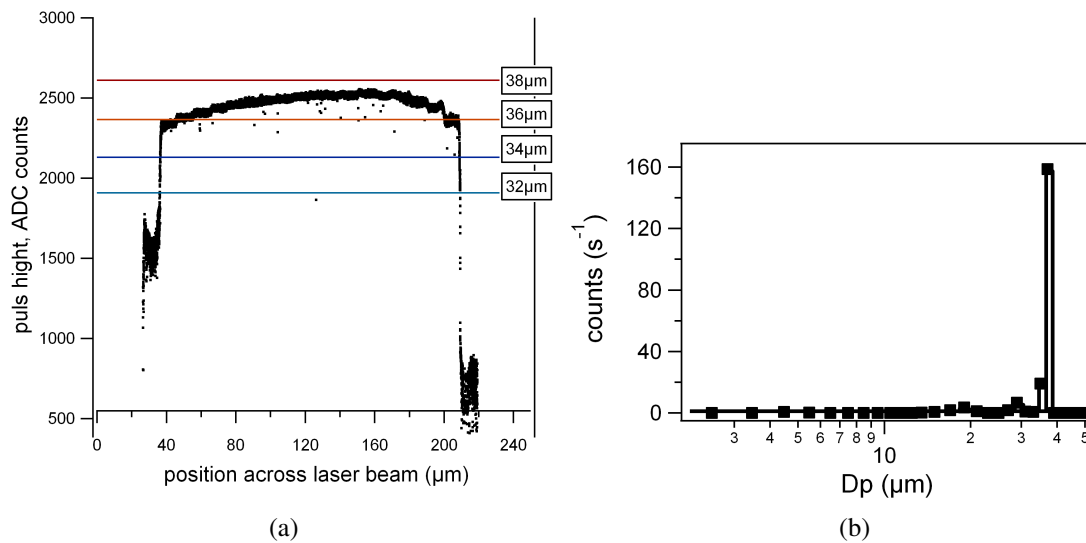


Abb. 3.16: Positionsabhängigkeit der Partikel-Größenbestimmung quer zur optischen Achse im CDP-Messvolumen. Mithilfe der PbP-Daten kann diese Abhängigkeit unterhalb der Bin-Auflösung beobachtet werden (a). Das resultierende Spektrum kann abhängig von der Position der Bin-Grenzen gegenüber der Test-Tropfengröße unterschiedlich ausfallen. Hier sind die Messereignisse fast ausschließlich in einem Größen-Bin enthalten (b).

wird, kann die spektrale Verbreiterung aufgrund der Partikel-Koinzidenzen bei dieser Konzentration vernachlässigt werden.

Mit den letzten Ergebnissen kann weiterhin die Wahl einer monoton steigenden Funktion zur Approximation der Mie-Kurve begründet werden. Die Positionsabhängigkeit der Größenmessung innerhalb des Messvolumens relativiert teilweise die strenge Beachtung der Mie-Resonanzen, die insbesondere für große Partikel klein sind. Bei Beachtung dieser Mie-Ambivalenzen werden die Bin-Breiten innerhalb der ADC-Skalierung deutlich unterschiedlicher. Im Fall einer unbekanntenen Abweichung der Größenbestimmung während eines Fluges (z.B. abweichende Laserleistung), kann es passieren, dass die Unregelmäßigkeiten in der AD-Bin-Breite die Fehler in der Partikelzuordnung eher verstärken. Dadurch können Spektren erklärt werden, in denen sich einige benachbarte Bins in der Höhe ihrer Werte mehrmals abwechseln. Eine monoton steigende Kalibrationskurve ist somit ein Kompromiss, der im Mittel die Größenauflösung etwas verringert, aber größere Fehler wegen unbekannter Einflüsse vermeidet. Außerdem lassen sich mit dieser Strategie (monotone Kalibrationskurve) Partikeldurchmesser, die unter abweichender Laserleistung oder mit anderen Brechungsindizes bestimmt wurden, konsistenter in der nachträglichen Auswertung korrigieren.

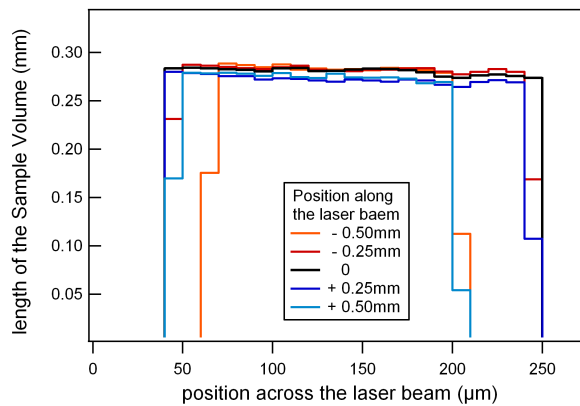


Abb. 3.17: Länge des Messvolumens in Flugrichtung, die aus der mittleren Transitzeit anhand des entsprechenden Messkanals der CDP-Sonde ermittelt wurde.

Als Nebenergebnis erhält man aus den Daten des oben beschriebenen Experiments die Länge des Messvolumens in Flugrichtung. Diese Daten lieferte der Messkanal zur mittleren Transitzeit der Partikel. Multipliziert mit der Tropfengeschwindigkeit ergab sich ein über die Messfläche fast konstanter Wert von ca.  $0,27\text{mm} \pm 0,02$ , wie an der Abbildung 3.17 abgelesen werden kann. Dieser Parameter kann für die Abschätzung des Einflusses von Partikelkoinzidenzen und möglicherweise als Parameter für eine Rechnung zur Simulation anderer Effekte von Nutzen sein.

Die doppelte Partikelzählung am Rande des CDP-Messvolumens ist in den Einzelpartikel-Daten gut sichtbar. Dieser Effekt ist anhand der Größenverteilung, der Zeitreihe der ADC-Werte, und der IPT-Verteilung in der Abbildung 3.18 illustriert. Aus Daten mehrerer Messkampagnen kann man lernen, dass die Doppelzählung bei üblichen Fluggeschwindigkeiten nicht mehr auftritt. Dagegen konnte dieser Effekt an der AIDA-Wolkenkammer bei Partikelgeschwindigkeiten von 10-15m/s beobachtet werden (Abbildung 3.19). Die Doppelzählung erhöhte in dem Beispiel die scheinbar bemessene Partikelanzahl um ca. 7%. Einzelpartikel-Daten müssen daher gegebenenfalls zur Korrektur der Doppelzählung bei Anströmgeschwindigkeiten von unter 20m/s überprüft werden. Die Bedeutung von Messungen der Einzelpartikel-Intervallzeiten und der Transitzeiten wird an diesen Ausführungen besonders deutlich.



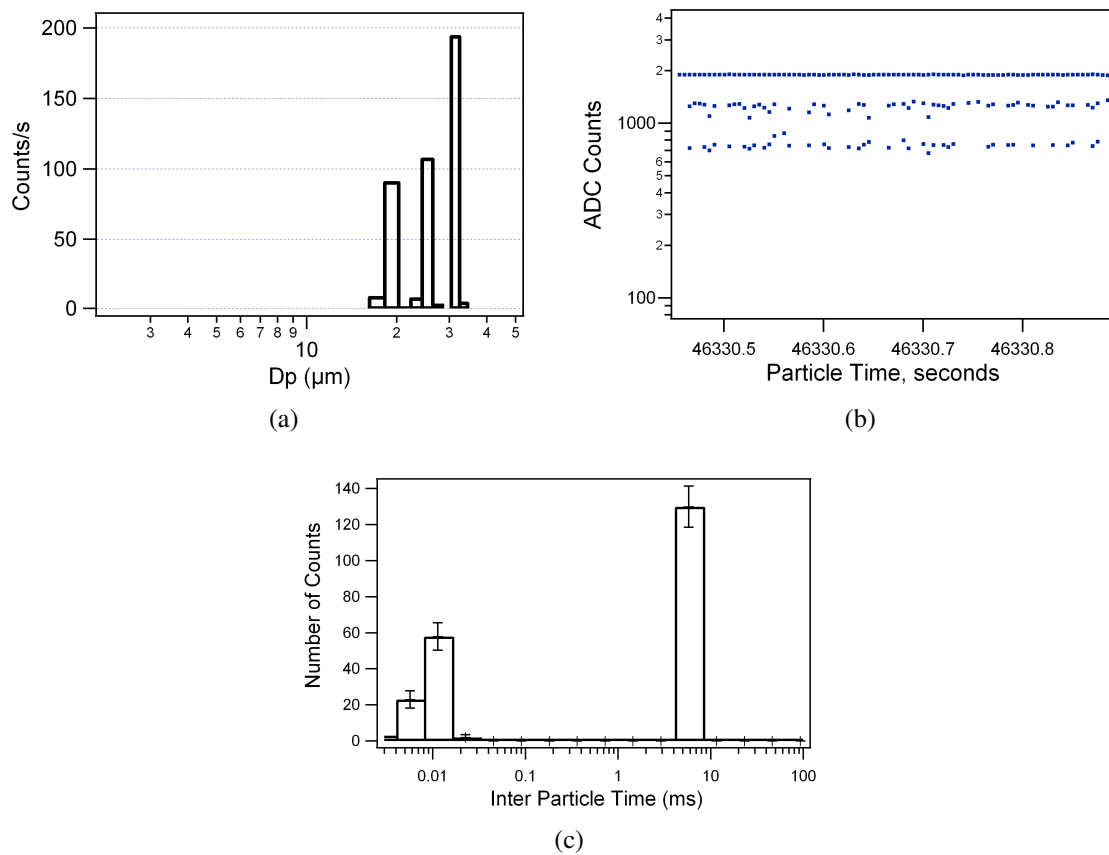


Abb. 3.18: Doppelte Partikeldetektion im Tröpfchengenerator am Rande des CDP-Messvolumens: Größenverteilung über 2 Sekunden (a), Einzelpartikel-Daten der ADC-Werte (b), Häufigkeitsverteilung (IPT) der Inter-Partikel-Zeiten (c).

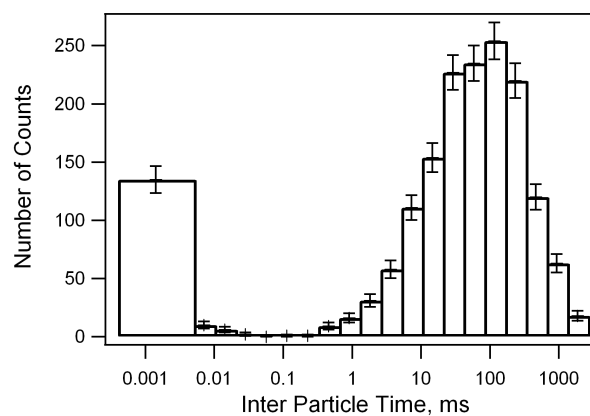


Abb. 3.19: Doppelte Partikeldetektion in der AIDA-Wolkenkammer, die in der IPT-Verteilung durch die Präsenz von sehr kurzen Intervallzeiten zwischen der Partikeldetektion gut sichtbar ist.

### 3.4 Abhängigkeit des Messvolumens von der Partikelgröße

Es stellt sich offensichtlich die Frage, ob das Messvolumen beim FSSP-Messprinzip von der Partikelgröße abhängt. Wenn man den Bereich nah der Detektionsgrenze weg lässt, findet man keine Argumente für eine ausgeprägte Größenabhängigkeit des Messvolumens. Die Definition des Messvolumens, wie schematisch in der Abbildung 2.2 erklärt, wird von den Schnittpunkten (rote und schwarze Kurve) entsprechender Detektorsignal-Kurven sowohl längs als auch quer zur optischen Achse bestimmt. Die Position dieser Schnittpunkte ändert sich nicht, wenn sich nur die Amplitude der Signale und nicht deren Positionsabhängigkeit (die Form der Kurve in Abbildung 2.2) mit der Partikelgröße ändert. Das sollte bei der Linearität der Übertragung von der Streulichtintensität hin zu AD-Wert der Fall sein. Änderungen der Messfläche sollten sich nur dann ergeben, wenn sich die Verstärkung und Auswertung beider Detektorsignale nicht linear, und vor allem unterschiedlich mit der Amplitude der Streulichtintensität verhält. Das scheint bei der CDP-Elektronik nicht der Fall zu sein, wie z.B. die Messung in der Abbildung 3.12 zeigt.

Eine stärkere Größenabhängigkeit könnte durch eine Änderung der fokussierten Abbildung auf den Fotodioden, z.B. durch Partikel am Rande des Messvolumens, wie das beispielsweise die Doppelzählung der Partikel nahelegt, erfolgen. Möglicherweise besitzt die CDP eine Größenabhängigkeit der Messfläche an den Rändern, die sich im Bereich von 15% bewegt. Diese Änderung ist mit dem Tröpfchengenerator im Größenbereich der Tropfen von 25 bis  $50\mu\text{m}$ ) nicht zu beobachten. Selbst bei einem Tropfengrößen-Bereich von 8 bis  $50\mu\text{m}$ , wie es der Aufbau in Lance et al. 2010 ermöglicht, war keine Größenabhängigkeit der CDP-Messfläche innerhalb der Messgenauigkeit zu beobachten<sup>7</sup>. Aus Instrumentvergleichen können Änderungen der Messfläche im Bereich von 10-20% kaum ermittelt werden, da andere Instrumente auch ähnlichen Messfehlern unterliegen.

Eine noch stärkere Größenabhängigkeit und generell eine Änderung der Messfläche ist dagegen bei Eispartikeln denkbar, da die Aufteilung des Streulichts auf beide Detektoren durch den Beam-Splitter wegen der im Streuprozess geänderten Polarisierung bzw. der Depolarisierung des Streulichts beeinflusst werden kann. Dieser Sachverhalt ist messtechnisch schwer zugänglich, und in der bisherigen Literatur wird darauf nicht eingegangen. Der

---

<sup>7</sup>persönliche Korrespondenz mit Sara Lance, deren Publikation darauf nicht eingeht.

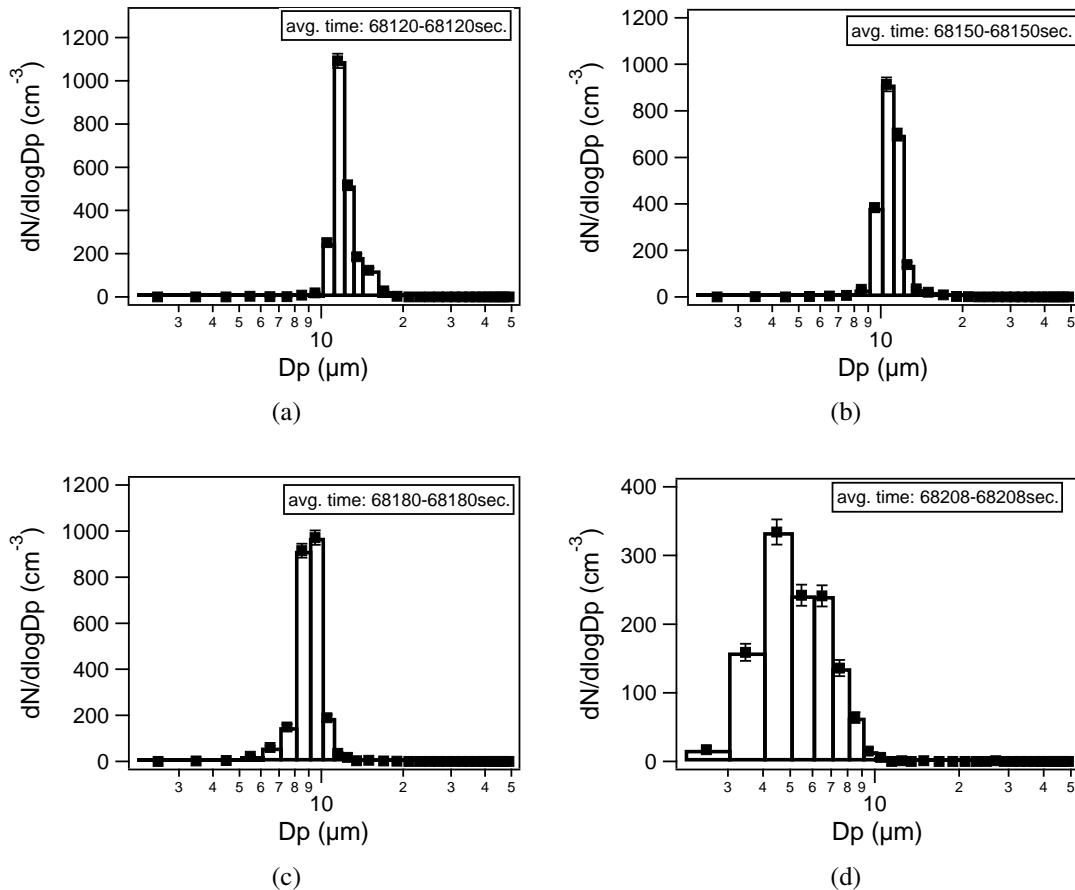


Abb. 3.20: Größenverteilungen von einer zusammenhängenden tiefen (Höhe < 600m) troposphärischen Wolkenschicht, die während der VERDI-Kampagne in der Kanadischen Arktis vermessen wurde (Flug 10 am 5. Mai 2012, siehe Abbildung 3.21a). Die Wolke aus Wassertröpfchen zeichnete sich durch eine sehr hohe Monodispersität aus. Die Größenverteilungen anhand der CDP-Messung sprechen für eine gute Größenauflösung der Sonde, denn die Breite der Größen-Bins beträgt hier nur  $1 \mu\text{m}$ . Avg. time bedeutet die Mittelungszeit der Größenverteilung, die in diesen Beispielen nur eine Sekunde beträgt. Die Größenverteilung in (d) stammte vom Wolkenunterrand, in dem vermutlich durch Einmischung von Luft die Tröpfchen weniger monodispers sind.

Hersteller der CDP-Sonde hat zumindest mitgeteilt, dass in der Sonde mit Absicht kein Polarisations-Strahlteiler eingebaut wurde<sup>8</sup>.

Mit abnehmender Partikelgröße bzw. Pulshöhe verringert sich die Fläche ( $SA_{ext}$ ), in der größenbestimmende Signal die digitale Schwelle übertrifft (DoF-verworfenere Ereignisse). Die Messfläche (akzeptierte Ereignisse) sollte sich in erster Näherung nicht ändern, da die Schnittpunkte beider Detektorsignale oberhalb der Schwelle liegen. Daher ist zu erwarten, dass sich das DoF-Verhältnis, das Verhältnis aus verworfener zu akzeptierter Messereignisse, mit der Partikelgröße ändert - das Verhältnis wird mit zunehmender Partikelgröße größer.

Dieses Verhalten könnte sehr gut anhand der CDP-Messungen in flüssigen Wolken während der VERDI-Kampagne 2012 beobachtet werden. Dazu war eine entscheidende Voraussetzung erfüllt: Die gemessenen Tropfenspektren waren sehr monodispers (Abbildung 3.20), so dass das DoF-Verhältnis überwiegend von einer Tropfengröße resultierte und auch dieser zugeordnet werden konnte. Zusätzlich sind beim Durchdringen der homogenen monodispersen Wolkenschichten zusammenhängende Messabschnitte gewonnen worden, in denen eine stetige Zunahme der Tropfendurchmesser mit der Höhe über einen weiten Bereich von ca. 7 bis  $26\mu\text{m}$  gemessen wurde (Abbildung 3.21a). Das ermöglichte sehr konsistentes Ergebnis, wie es in den Abbildungen 3.21b),c),d) gezeigt wird. Diese Abbildungen fassen die gemessene Abhängigkeit des DoF-Verhältnisses von der Partikelgröße zusammen. Genauer gesagt, ist das DoF-Verhältnis zum Streuquerschnitt der Partikel proportional. Das kann anhand der Abbildung (b) beobachten werden, in der sich Mie-Oszillationen des Streuquerschnitts äußern.

Eine ähnliche Messung des DoF-Verhältnisses hin zu kleineren Partikeldurchmessern ( $D_p \approx 3\mu\text{m}$ ) konnte an der AIDA-Wolkenkammer beobachtet werden. In diesem Fall enthält die Messreihe kurz nach der Nukleation langsam anwachsende Eispartikel (Abbildung 3.22).

Die Bestimmung des DoF-Verhältnisses liefert nicht eindeutig die Größenabhängigkeit des Messvolumens, weil man nur ein Messergebnis, das DoF-Verhältnis, für zwei Unbekannte ( $SA$  und  $SA_{ext}$ ) hat. Wenn man aber als gute Schätzung annimmt, dass die CDP-Messfläche mit zunehmender Tropfengröße mindestens nicht abnimmt und die  $SA_{ext}$  für abnehmende Größen nicht stark zunimmt, dann kann man aus den Kurven der Abbildungen 3.21c) und 3.22a) folgende Schlüsse ziehen: Die AIDA-Messung zeigt, dass sich die

---

<sup>8</sup>in den FSSP-Sonden scheint dagegen ein Drehen der Polarisationsrichtung des Lasers die Kalibration zu ändern.

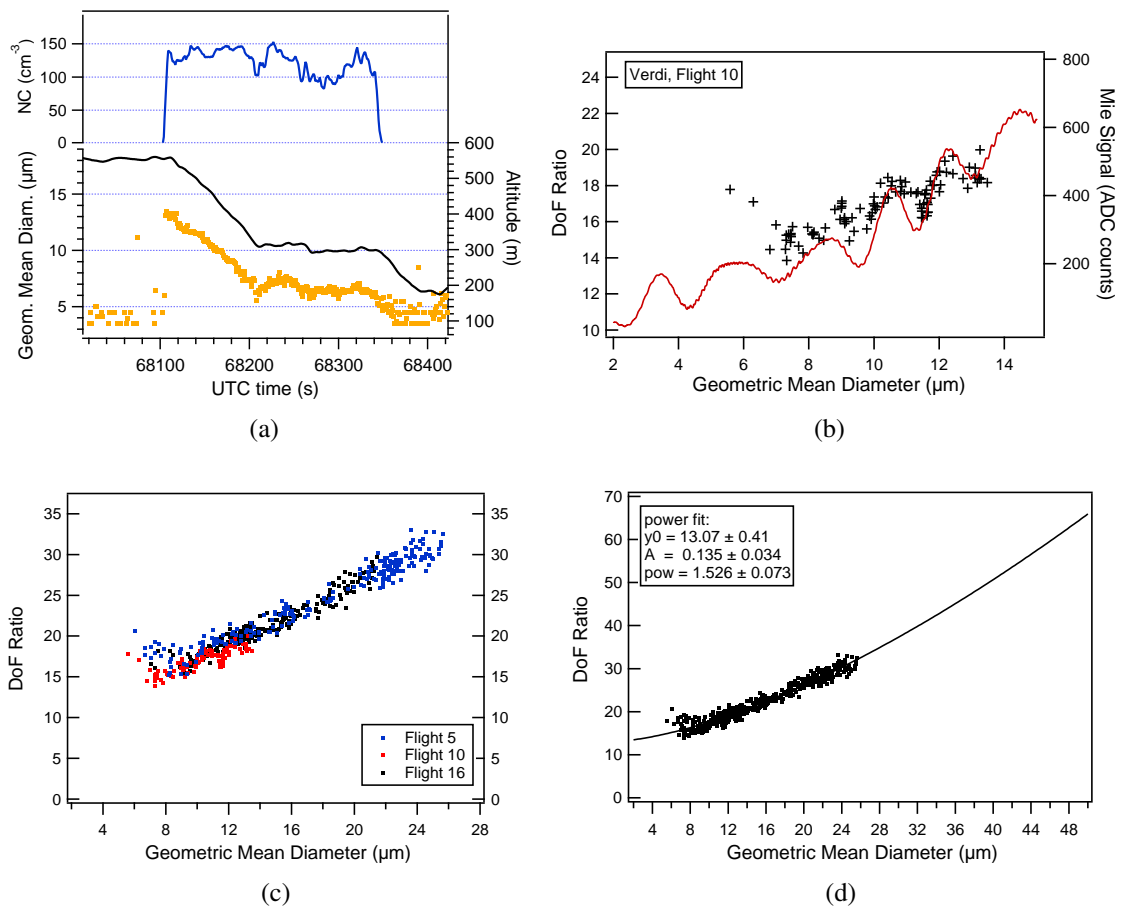


Abb. 3.21: Ausschnitt aus einer Zeitreihe vom Flug am 5. Mai 2010 der VERDI-Kampagne, in dem eine Wolkenschicht in Höhenstufen oder im konstanten Sinkflug von oben nach unten beprobt wurde (a). Verhältnis der Anzahl von DoF-verworfenen zu akzeptierten Partikeln als Funktion des mittleren Tropfendurchmessers anhand der Messungen der VERDI-Kampagne (b,c,d). Im Beispiel (b) macht sich die Mie-Abhängigkeit der Lichtstreuung bemerkbar - zum Vergleich als schwarze durchgezogene Kurve in der ADC-Skalierung.

Zähleffizienz der CDP (bzw. das Messvolumen) für Partikeldurchmesser unterhalb von  $3,5\text{-}4\mu\text{m}$  schnell verringert. Der Größen-Bin der CDP zwischen  $2$  bis  $3\mu\text{m}$  muss eine vielfach verringerte Zähleffizienz aufweisen. Die 50% Zähleffizienz befindet sich im Größen-Bin zwischen  $3\text{-}4\mu\text{m}$  - ebenfalls für die Wasser-Kalibration. Die Flugmessung deutet auf die Verringerung des Messvolumens für Partikeldurchmesser schon unterhalb von  $7\mu\text{m}$  hin. Das legen auch diverse Vergleiche mit FSSP-Messungen nahe. Die CDP-gemessene Konzentration liegt unterhalb dieser Partikelgröße oft unterhalb der FSSP-gemessenen Anzahlkonzentration. Allerdings scheint diese Verringerung der Sensitivität der CDP-Sonde häufig mit tiefen Umgebungstemperaturen, unter  $-40^\circ\text{C}$ , zusammenzuhängen.

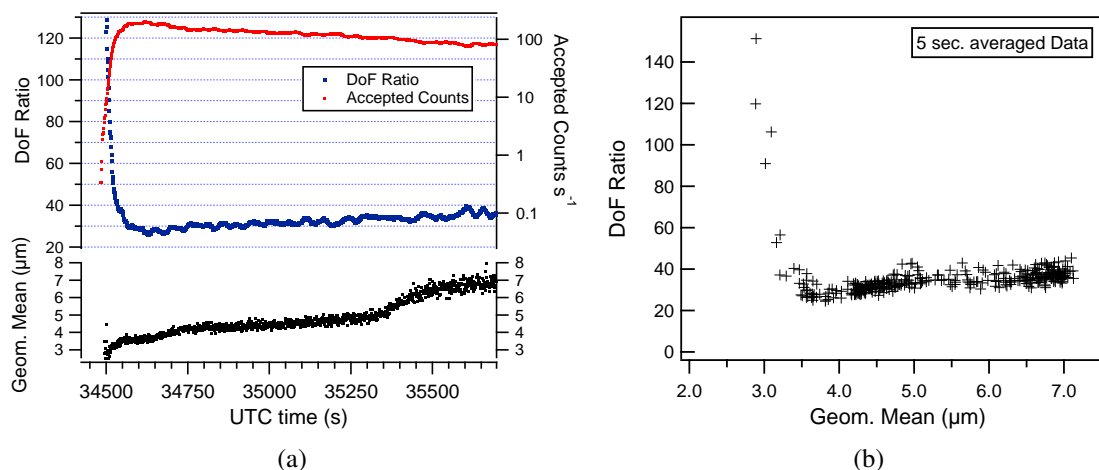


Abb. 3.22: Messreihe (a) an der AIDA-Wolkenkammer während der HOLO-06 Kampagne 2011, Experiment 27: Durch die gesteuerte Nukleation und langsames Anwachsen der beprobten Wolkenpartikel ist die Größenabhängigkeit der Detektion im unteren Messbereich ( $D_p < 3,5\mu\text{m}$ ) der CDP-Sonde anhand des DoF-Verhältnisses gut sichtbar.

Eine gute Kenntnis des DoF-Verhältnisses als Funktion der Partikelgröße kann der Fehlfunktion der größenbestimmenden Partikeldetektion helfen, aus der Zeitreihe der DoF-verworfenen Ereignisse die real vorgefundene Anzahlkonzentration zu rekonstruieren. Das wurde beispielweise im Abschnitt 4.3.3 für Daten, die in polaren Stratosphärenwolken gemessen wurden, angewandt. Für die Berechnung der Zeitreihe in der Abbildung 4.12 (rote Kurve) wurde beispielweise ein DoF-Verhältnis von 25 benutzt. Dieser Wert wurde in der Abbildung 3.21c) für ein Partikeldurchmesser von ca.  $18\text{-}20\mu\text{m}$  abgelesen. Zusätzlich erhält man mit dieser Methode eine viel höhere Zählstatistik mit 25 Mal mehr Messereignissen und der zählstatistische Fehler verringert sich um den Faktor 5.

Als eine Kuriosität und gleichzeitig eine Bestätigung für die Qualität der Messung, die die Abbildung 3.21b) illustriert, findet man im Verlauf des DoF-Verhältnisses eine gute Korrelation zur Mie-Streuung, die der CDP-Messung zugrunde liegt. Die Messung zeigt, dass die Anzahl der als DoF-verworfen gezählten Ereignisse direkt mit dem Streuquerschnitt korreliert, was theoretisch auch erwartet wurde (siehe Abbildung 2.2). Die Sichtbarkeit dieses Effekts ist der außergewöhnlichen Monodispersität der Wasserwolke in diesem Messflug zu verdanken.

### 3.5 Einfluss von Koinzidenzen auf die CDP-Messung

FSSP/CDP Sonden sind zur Einzelpartikel-Messung entwickelt worden und zwar so, dass sie grundsätzlich nur ein Partikel im Messvolumen zur korrekten Messung voraussetzen. Die Größe des aktiven Messvolumens ( $SV_0$ ) gibt daher die Partikelkonzentration ( $NC$ ) vor, unterhalb derer die Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen Anwesenheit von mehreren Partikeln im Messvolumen gering ist. Bei einer Anzahlkonzentration  $NC$ , [ $cm^{-3}$ ] beträgt das Volumen, das einem Partikel im Mittel zu Verfügung steht  $NC^{-1}$ , [ $cm^3$ ]. Für das Messvolumen der CDP-Sonde ergibt sich mit der Messfläche  $SA = 0,26mm^2$  und Länge des Messvolumens von ca. 0,3mm (aus Abbildung 3.17):  $SV_0 = 0,26mm^2 \cdot 0,3mm = 0,078mm^3 \approx 0,1mm^3$ . Der Kehrwert entspricht einer mittleren Partikelkonzentration von ca.  $1,3 \cdot 10^3 cm^{-3} = NC_0$ . Da Partikel in einer Wolke zufällig verteilt sind, und ein Teil der Partikel in kürzeren Abständen vorkommen, werden Partikel-Koinzidenzen auch bei vielfach geringeren Konzentrationen oft auftreten. Eine viel stärkere Einschränkung der oben abgeschätzten Konzentration folgt aus der Berücksichtigung der Größenbestimmung der Partikel. Gezählt werden nur Partikel innerhalb der effektiven Messfläche ( $SA$ , bzw.  $SV_0$ ). Zur Größenbestimmung dieser Partikel trägt aber die deutlich größere Tiefenschärfe des größenbestimmenden Detektors bei. Das damit verbundene Volumen übertrifft das effektive Messvolumen  $SV_0$  um den Faktor  $F = SA_{ext}/SA$  (oder  $SV_{ext} = F \cdot SV_0$ ). Faktor  $F$  entspricht dabei in etwa dem DoF-Verhältnis (verworfen/akzeptiert) für niedrige Partikelkonzentrationen.

Mit der Berücksichtigung der Größenbestimmung der Partikel, z.B. mit einem Faktor  $F \approx 10-20$ , reduziert sich die maximal zulässige Anzahlkonzentration der CDP-Messung schätzungsweise auf  $500-1000cm^{-3}$ . Als weiterer Effekt der Partikel-Koinzidenz ist folgendes denkbar: Ein Partikel im effektiven Messvolumen wird verworfen, weil ein anderes Partikel, das koinzident ist, aber nicht im Fokus liegt, das Signalverhältnis des DoF-Kriteriums zugunsten einer Partikel-Abweisung verschiebt. Alle besprochenen Effekte können zusammen quantitativ nur in einer numerischen Simulation, beispielsweise mittels der Monte-Carlo-Methode berechnet werden (Lance et al., 2010). Der Einfluss von Koinzidenzen auf die Größenbestimmung kann durch eine Verkleinerung des größenbestimmenden Fotodetektors (runden Maske), und damit mit einer geringeren Tiefenschärfe erreicht werden. Die Verringerung der Tiefenschärfe kann auf der anderen Seite zur höheren spektralen Verbreiterung führen. In Abbildung 2.2 wäre die schwarze Kurve unterhalb der roten Kurve dadurch weniger konstant. Unterschiedliche CDP-Sonden des Herstellers können sich in der Wahl der Detektormasken und den Parametern in der digitalen Aus-



wertung der Messpulse stark unterscheiden. Beispielsweise wird ein neueres CDP-Modell mit der Angabe der maximalen Partikelkonzentration von  $2000\text{cm}^{-3}$  beworben, was unter anderem durch die Verkleinerung des größtenbestimmenden Fotodetektors erreicht wurde.

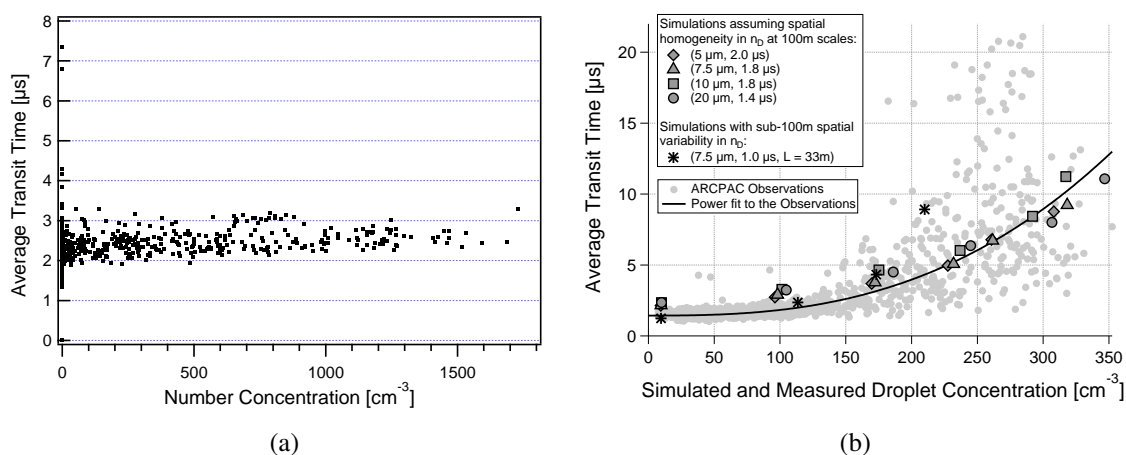


Abb. 3.23: Durchschnittliche Transitzeit der Partikel im CDP-Messvolumen in Abhängigkeit von der Anzahlkonzentration. Testflüge an Bord des Partenavia-Flugzeugs von ENVISCOPE GmbH (a). Gleicher Sachverhalt einer anderen CDP-Sonde aus Lance et al. 2010 (b).

Die CDP-Sonde, die in dieser Arbeit charakterisiert wurde, scheint schon gewisse Maßnahmen zur Erhöhung der maximal messbaren Partikelkonzentration durchlaufen zu haben. Beispielsweise konnte ein Anstieg der mittleren Transitzeit, wie es in Lance et al. 2010 gezeigt wird, bis hin zur Partikelkonzentration von ca.  $1500\text{cm}^{-3}$  nicht beobachtet werden (Abbildung 3.23). Eine Erhöhung der Transitzeit resultiert aus der Überlappung von koinzidenten Messpulsen, die die Messelektronik als ein Ereignis mit scheinbar längerem Messpuls/Transitzeit auswertet. In der Publikation von (Lance et al., 2010) ist die mittlere Transitzeit schon bei Anzahlkonzentrationen von  $150\text{-}350\text{cm}^{-3}$  stark erhöht (Abbildung 3.23b).

Die Suche in den bis dato allen Messflügen der CDP nach den maximal angetroffenen Anzahlkonzentrationen in den CDP-Daten liefert zwei kurze (1-4 Sekunden) Messabschnitte mit nominell gemessenen  $2100$  und  $3000\text{cm}^{-3}$ . In der Abbildung 3.24 sind Verteilungen der Intervallzeiten für beide Partikelkonzentrationen dargestellt. Bei der Konstruktion der Poisson-Verteilungen stellt man fest, dass eine nennenswerte Anzahl der Partikel in Intervallzeiten unterhalb der CDP-Zeitauflösung von einer  $\mu\text{s}$  unterschlagen werden. Diese Partikel fehlen in der nominell gemessenen Konzentration und verfälschen die Messung des jeweils vorher detektierten Partikels. Diese Ereignisse werden als Totzeit-Verluste be-

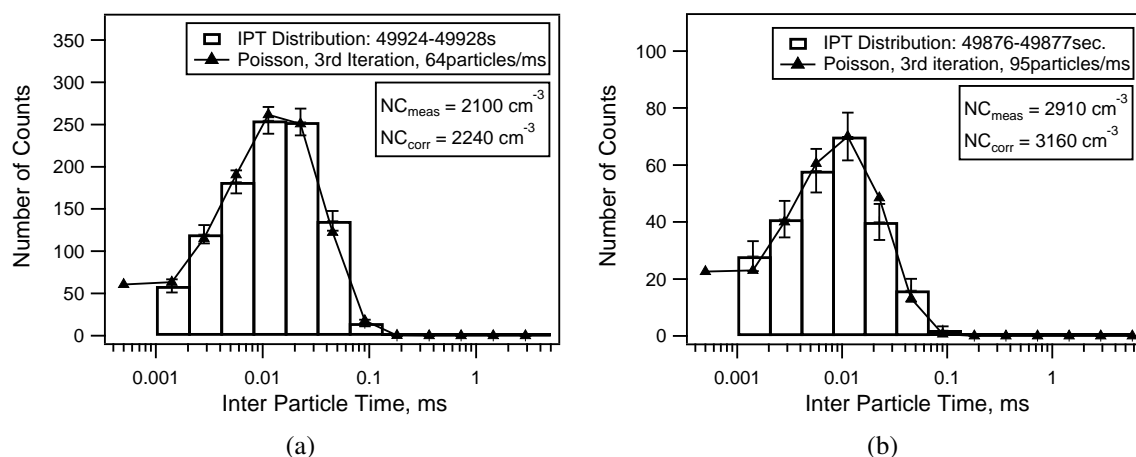


Abb. 3.24: Häufigkeitsverteilung von Partikel-Zeitlücken bei sehr hohen Konzentrationen. Flugmessung am 30.5.2010, an Bord des Learjets, während der DENCHAR-Kampagne 2011.  $NC = 2100 \text{ cm}^{-3}$  (a),  $NC = 3000 \text{ cm}^{-3}$  (b).

zeichnet. Die Poisson-Verteilung in der Abbildung 3.24 wurde iterativ erstellt: erst mit der Konzentration anhand des Zeitintervalls des Eintreffens der 256 (bzw. 1024) Partikel. Dann wurde die Anzahl der Ereignisse um die Anzahl im Bin  $0-1 \mu\text{s}$  korrigiert und in neue Parameter ( $\lambda$  und  $N$ ) der Poisson-Verteilung übertragen. Dies wurde zwei Mal wiederholt, bis die Anzahl der Ereignisse der Verteilung oberhalb von einer  $\mu\text{s}$  mit der gemessenen Verteilung übereinstimmte. Man erhält folgende Korrekturen: Die reale Partikelkonzentration bei nominell gemessenen  $2100 \text{ cm}^{-3}$  ist mindestens 6,5% höher, bei  $2910 \text{ cm}^{-3}$  etwa 9% höher. Ansonsten reproduziert selbst bei so hohen Konzentrationen die CDP-Messung die Poisson-Verteilung.

Alternativ kann mit der Poisson-Statistik (mit Bezeichnungen und Formeln aus dem Abschnitt 2.5) die Wahrscheinlichkeit der Koinzidenz der Partikel abgeschätzt werden. Die Parameter  $\lambda, \tau, t$  können in die Konzentration  $NC$ , Messvolumen  $SV_0$  umgeschrieben werden. Aus  $\lambda = NC \cdot SV$  und  $t_0 = SV_0/SV$  folgt für die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz im Messvolumen:

$$P(t < t_0)(NC) = 1 - \text{Exp}(-NC/NC_0). \quad (3.4)$$

Mit  $NC_0 \approx 13000 \text{ cm}^{-3}$  ergeben sich für 2240 und  $3160 \text{ cm}^{-3}$  jeweils Wahrscheinlichkeiten von 15% und 22% - diese Angaben basieren auf der angenommenen Länge des Messvolumens von 0,3mm. Die Werte von 6,5% und 9% basieren auf der Auflösungsgrenze der

CDP von  $1\mu\text{s}$  und würden in dem gegebenen Beispiel einer Länge von  $0,12\text{mm}$  entsprechen (die Strömungsgeschwindigkeit lag bei  $120\text{m/s}$ ). Die CDP-Elektronik scheint Messpulse zweier Partikel im Messvolumen in diesem Zeitabstand noch aufzulösen - auch wenn die Größemessung dabei stark verfälscht wird. Mit  $NC_0 = 1/(0,26\text{mm}^2 \cdot 0,12\text{mm}) = 32 \cdot 10^3\text{cm}^{-3}$  werden die üblichen Wahrscheinlichkeiten aus den Poisson-Verteilungen durch die Gleichung 3.4 mit  $6,7\%$  und  $9,4\%$  erwartungsgemäß reproduziert.

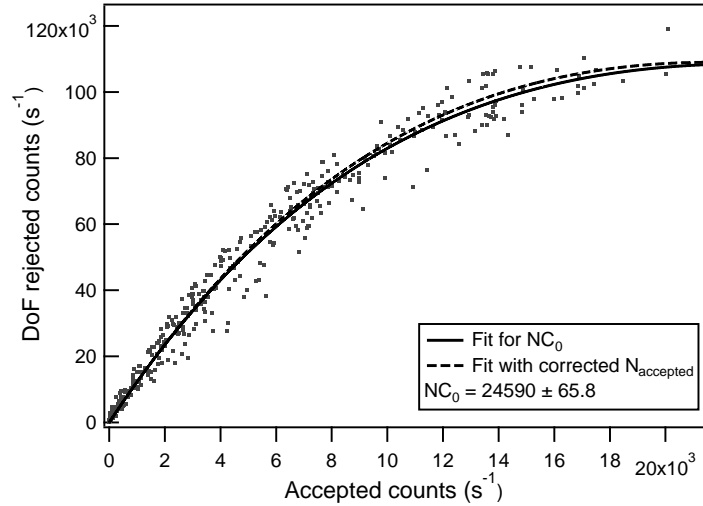


Abb. 3.25: Anzahl der DoF-verworfenen Ereignisse gegenüber den akzeptierten Partikeln. Man beobachtet, dass DoF-Ereignisse stärker als akzeptierte durch Koinzidenzen in ihrer Anzahl in der Messung unterschätzt werden. Die Fit-Gerade wurde basierend auf der Gleichung 3.5 erstellt. Aus dem Fit wurde ein Parameter bestimmt, mit dem die Wahrscheinlichkeit für die Partikel-Koinzidenz innerhalb des erweiterten Messvolumens genauer abgeschätzt werden kann. Testflug am 15. Dezember 2010 an Bord des Partenavia-Flugzeugs von Enviscope GmbH.

Bei dem erweiterten Messvolumen, in dem die Zählung der DoF-verworfenen Partikel stattfindet, kann der Einfluss der Koinzidenz auch bei niedrigeren Anzahlkonzentrationen beobachtet werden. Wie man an der Abbildung 3.25 ablesen kann, weicht die Anzahl der DoF-verworfenen Partikel ( $N_{DoF}, [s^{-1}]$ ) mit steigender Konzentration zunehmend vom erwarteten Verhältnis  $N_{DoF} = F \cdot N$  ab, weil ein Teil der DoF-verworfenen-Ereignisse durch Totzeit-Verluste im deutlich größerem erweiterten Messvolumen verloren gehen. Die Beziehung zwischen akzeptierten und verworfenen Ereignissen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\begin{aligned} N_{DoF} &= F \cdot N - F \cdot N \cdot (1 - \text{Exp}(-F \cdot NC/NC_0)), \\ N_{DoF} &= F \cdot N \cdot \text{Exp}(-F \cdot N/(SVNC_0)). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Anhand der Daten in der Abbildung 3.25 wurde für die Gleichung 3.5  $NC_0 = 24590\text{cm}^{-3}$  bestimmt, was einer Länge des DoF-Messvolumens von 0,16mm entspricht. Für den Fit wurde der Faktor  $F$  aus der anfänglichen Steigung der Datenpunkte mit  $F = 12,8$  bestimmt und fest vorgegeben. Da die Anzahlkonzentration ( $N = NC/SV$ ), die hier als unabhängige Variable fungiert, auch durch Partikelkoinzidenzen leicht unterschätzt wird, kann für eine bessere Näherung auch  $N_{meas}$  (gemessen) durch  $N_{true}$  (wahr) ersetzt werden:

$$N_{meas} = N_{true} \exp(-N_{true}/NC_0).$$

Das Ergebnis ist als gestrichelte Kurve in der Abbildung 3.25 gezeigt, und unterscheidet sich wenig von der ersten Näherung. Im gezeigten Beispiel handelt es sich um eine Messung in warmen ( $-6^\circ\text{C}$ ), flüssigen Cumulus-Wolken mit einem mittleren Tropfendurchmesser von ca.  $9\mu\text{m}$ .

Aus den zuletzt bestimmten Parametern kann eine obere Grenze der Partikelkonzentration, in der die fehlerhafte Größenbestimmung aufgrund der Koinzidenz eine bestimmte Wahrscheinlichkeit nicht übersteigt, abgeschätzt werden. Falls man z.B. zulässt, dass 10% der gemessenen Partikel durch die Präsenz eines weiteren Partikels im erweiterten Messvolumen etwas zu groß gemessen werden, ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} P(t < t_0) &= 1 - \exp(-F \cdot NC/NC_0) = 0,1 \\ 1 - \exp(-12,8 \cdot NC/24600) &= 0,1. \end{aligned}$$

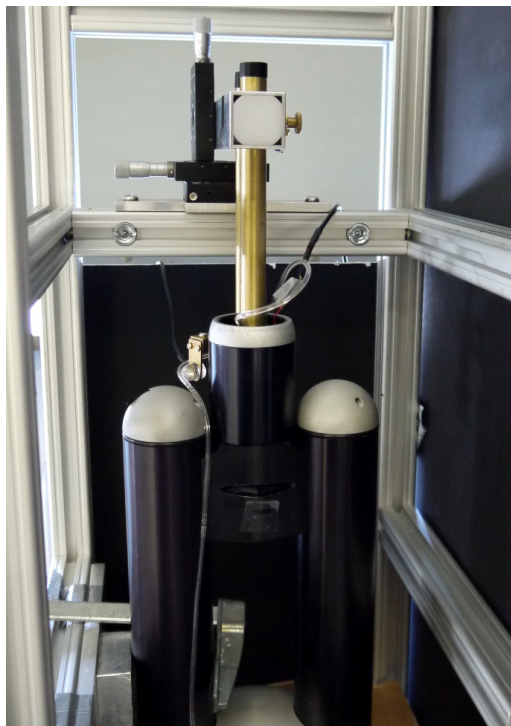
eine Anzahlkonzentration von ca.  $200\text{cm}^{-3}$ . Angenommen, die Partikel dieses Anteils (von 10%) werden um 20% in ihrer Größe überschätzt. Dann führt das zu einer Überschätzung des gesamten Partikelvolumens um 6%. Für höhere Anzahlkonzentrationen wachsen diese Fehler schneller als linear und können dann nur durch eine nachträgliche Modellierung der Messvorgänge im CDP korrigiert werden. Die Konzentration von  $200\text{cm}^{-3}$  kann für die CDP-Messung als eine grobe Grenze verstanden werden, unterhalb derer der Messfehler aufgrund der Koinzidenzen vernachlässigt werden kann.

Der Vergleich mit den Totzeit-Verlusten der FSSP-100, die in Baumgardner et al. 1985 untersucht wurden, zeigt, dass die CDP-Sonde deutlich höhere Partikelkonzentrationen verarbeiten kann. Das kann zum einen durch ein kleineres Messvolumen der CDP-Sonde

(ca.  $0,25\text{mm}^2$  gegen  $0,6\text{mm}^2$  bei FSSP-100) zum anderen durch die schnellere Elektronik erklärt werden. Es sollte noch hinzugefügt werden, dass in allen obigen Rechnungen die Ausdehnung der Partikel (bzw. Partikelvolumen) vernachlässigt wurde, was für vorgestellte CDP-Messungen gerechtfertigt ist.

### 3.6 Bestimmung des Meßvolumens an FSSP-100/300-Sonden

Im Kapitel 4 zu Messungen in polaren Stratosphärenwolken machen FSSP-Daten einen großen Anteil aus. Somit wurde auch Wert drauf gelegt, die Messflächen beider FSSP-Instrumente möglichst zeitnah im Anschluss an die RECONCILE-Kampagne zu vermessen. Das FSSP-300 konnte dabei erst nach dem Austausch des Lasers beim Hersteller vermessen werden. Aus Gründen, die im Abschnitt 4.3.2 besprochen werden, wurde trotzdem ein neu bestimmter Wert für die FSSP-300 Messfläche in der RECONCILE-Datenauswertung verwendet.



*Abb. 3.26: Vermessung der FSSP-100-Messfläche am Tröpfchengenerator.*

Die experimentelle Umsetzung zur Vermessung der Messfläche unterschied sich von der Vorgehensweise mit der CDP-Sonde, da das zeitgleiche Beobachten der Partikelzählrate, sich mit den gegebenen Messprogrammen als wenig praktikabel erwies. Zusätzlich machte der durch das Einlassrohr der FSSP beschränkte Zugang zum Messvolumen die Messung anspruchsvoller. Während der Messung konnte die Tropfenerzeugung nicht mit der Kamera überprüft werden (siehe Abbildung 3.26). Auch die Tropfengröße konnte in dieser Zeit (ca. 20 Minuten) nicht unabhängig bestimmt werden, was aber vor und

nach dem Vermessen der Messfläche zur Kontrolle nachgeholt wurde. Somit wurden die FSSP-Messflächen weitgehend blind abgetastet und anhand der FSSP-Daten bestimmt. Die gröbere Auflösung des Abtastens und die fehlende Kamera-Beobachtung wurde auf der anderen Seite durch die integrative Bestimmung der Messfläche etwas kompensiert. Das Messvolumen wurde dabei als Quotient aus der Anzahl der vom Generator erzeugter und vom FSSP detektierten Tropfen, über der abgetasteten Fläche bestimmt. Die Zählung der DoF-verworfenen zusammen mit den akzeptierten Partikeln stimmte mit der in dieser Zeit erzeugter Tröpfchenanzahl überein.

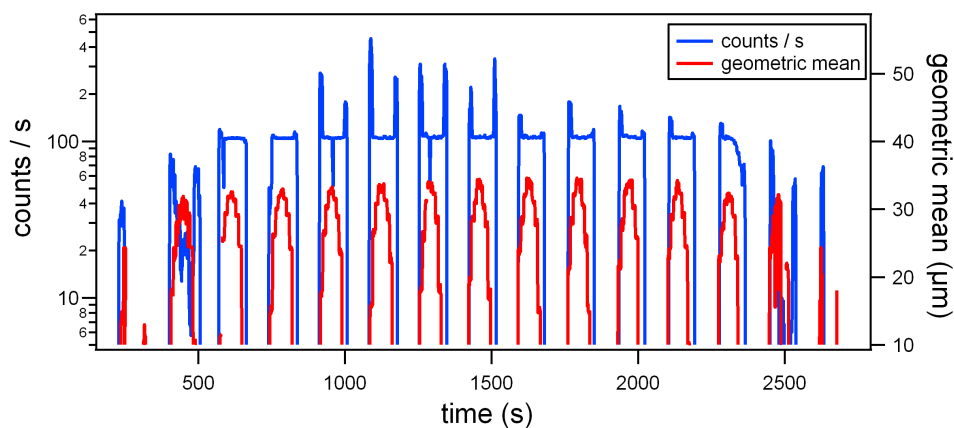


Abb. 3.27: Zeitreihe vom Abtasten der FSSP-100-Messfläche. Zählrate mit 100Partikel/s und geometrisch gemittelter Durchmesser der Tropfen anhand der FSSP-100-Größenbestimmung. Man kann wie in der CDP-Messung die Mehrfachzählung und spektrale Verbreiterung beobachten.

Die FSSP-100-Messfläche wurde in jeweils 12 Schritten von  $25\mu\text{m}/10\text{s}$ , in 16 Zeilen von jeweils  $0,25\text{mm}$  Abstand abgetastet. Die Messreihe des Versuchs ist in der Abbildung 3.27 dargestellt. Die abgetastete Fläche betrug damit  $16 \cdot 12 \cdot 0,25\text{mm} \cdot 0,025\text{mm} = 1,2\text{mm}^2$  (192 Messpositionen). Die Tropfenerzeugung erfolgte mit 100Tropfen/s. Die FSSP-100 detektierte, nach der Korrektur der Mehrfachzählung knapp 97 Tausend Tropfen und etwa 63 Tausend Tropfen wurden mittels des DoF-Kriteriums verworfen - es wurden insgesamt 160 Tausend Tropfen detektiert. Mit 1000 Tropfen pro Messpunkt wurden damit an knapp 160 Positionen Partikel detektiert (verworfen oder akzeptiert) - die entsprechende Fläche betrug somit effektiv  $1\text{mm}^2$ . Der Anteil akzeptierter Tropfen liefert für die Messfläche:  $97/160 \cdot 1\text{mm}^2 = 0,6\text{mm}^2$ . Da im Versuch das Verwerfen der Partikel mittels Transitzeit (eng.: „Time Transit Reject“), das zusätzlich etwa 30% der Ereignisse verwirft<sup>9</sup>, abgeschaltet wurde, ergibt sich für die effektive Messfläche der FSSP-100:

<sup>9</sup>Für einen näherungsweise kreisförmigen Laserquerschnitt und daraus resultierende Verteilung der Transitzlängen ergibt sich näherungsweise ein Faktor von  $\sin(\pi/4) \approx 0,7$ .

$0,6\text{mm}^2 \cdot 0,7 = 0,42\text{mm}^2$ . Vor der Tröpfchengenerator-Messung wurde für die Auswertung der FSSP-100-Daten eine Messfläche von  $0,6\text{mm}^2$  verwendet.

Mit dem gleichen Verfahren wurde für die FSSP-300-Sonde eine Messfläche von  $0,09\text{mm}^2$  bestimmt - hier lag der alte Wert bei  $0,06\text{mm}^2$ . Die Genauigkeit beider Messungen liegt bei etwa 15% im Fall der FSSP-100 und auf Grund der geringeren Maße der Messfläche bei 20% im Fall der FSSP-300.

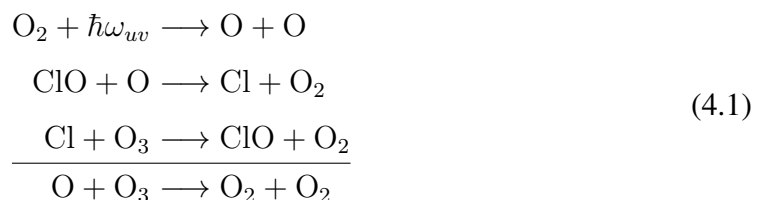


# Kapitel 4

## Messungen in polaren Stratosphärenwolken

### 4.1 Zentrale Aspekte der polaren Ozonchemie

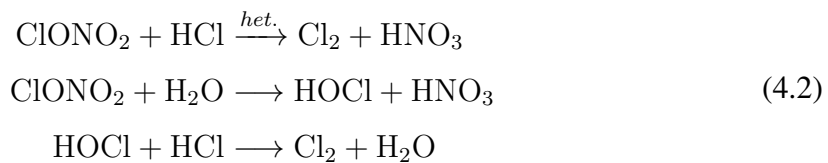
Mit der Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis Anfang der 1980er Jahre (Farman et al., 1985) wurde klar, dass die damals bekannte Ozonchemie nicht ausreicht, um dieses Phänomen zu erklären. Es war bekannt, dass Halogene und NO<sub>x</sub>-Spezies Ozon-abbauende katalytische Zyklen eingehen (Gl. 4.1), welche aber nur unter Einwirken von UV Licht ablaufen. Ebenso wird UV Licht benötigt, um Chlor-Reservoirgase in ihre reaktivere Komponenten (Radikale) zu dissoziieren, was sich größtenteils in Höhen über 25-30km und in tropischen/mittleren Breiten ereignet. Es wurden in den folgenden Jahren Mechanismen gefunden (Solomon et al., 1986), die zusammen mit früheren Vorhersagen (Cicerone et al., 1974; Crutzen, 1974; Molina and Rowland, 1974) eine hohe jahreszeitliche Variabilität der Ozonschicht in polaren Breiten erklären.



Zum einen wird in tropischen Breiten Ozon durch UV-Licht ständig erzeugt und wieder abgebaut (Chapman-Zyklus). Die Zunahme an ozon-abbauenden Substanzen verschiebt zunächst das stationäre Gleichgewicht der Ozonkonzentration in diesem Zyklus. Diese

Verschiebung bzw. die Abnahme der Ozonkonzentration war mit den bis dahin erreichten Chlorkonzentrationen in tropischen Breiten noch nicht sichtbar. FCKW-Substanzen die als besonders gefährdend für die Ozonschicht gelten, sind schwer wasserlöslich. Bedingt durch diese Eigenschaft und die Tatsache, dass OH-Radikale nicht angreifen, gelangen Chlor-haltige (und Brom-haltige) Verbindungen in ihrer organischen Form in die Stratosphäre. Diese werden dort unter UV-Licht in sogenannte (Chlor-haltige) Reservoirgase überführt - die wichtigsten Komponenten sind HCl und ClONO<sub>2</sub>. Dieser Vorgang geschieht auf Zeitskalen, vergleichbar mit der globalen stratosphärischen Zirkulation zwischen den Tropen und den Polregionen, so dass sich Chlor-haltige Reservoirgase in den Polregionen anreichern. Reservoirgase sind, wie die Bezeichnung andeutet, zunächst inert in Bezug auf den Ozonabbau.

Der entscheidende in polaren Breiten ablaufende Mechanismus ist, dass Chlor aus der Reservoir-Form in heterogenen Reaktionen in eine reaktive Form umgewandelt wird (Gl. 4.2). Dieser Vorgang wird allgemein als Chloraktivierung bezeichnet (Solomon et al., 1986).

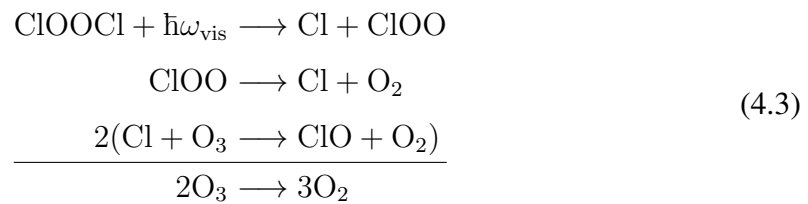


Heterogene Reaktionen (Gl. 4.2) implizieren feste oder flüssige Reaktionsoberflächen in Form von Wolken- oder Aerosolteilchen. Unter stratosphärischen Bedingungen tritt die Wolkenbildung bzw. das Anschwellen von Aerosolteilchen erst bei sehr niedrigen Temperaturen ( $T < 195\text{K}$ ) auf. Mit abnehmender Temperatur steigt zudem die Geschwindigkeit relevanter heterogener Reaktionen (Hanson et al., 1994; Ravishankara and Hanson, 1996).

Die Rolle polarer Stratosphärenwolken (Polar Stratospheric Clouds, im Weiteren PSC) in der Ozonchemie hat deren Erforschung von einer Kuriosität zum wichtigen Forschungsthema befördert.

Naturgemäß mangelt es im polaren Winter in der Stratosphäre an UV-Licht, um Chlor im katalytischen Zyklus der Gl.4.1 Ozon abbauen zu lassen. Atomarer Sauerstoff, der in diesem Zyklus benötigt wird, kann nicht aus der Photodissoziation von O<sub>2</sub> nachgeliefert werden. Im polaren Winter/Frühling kommt ein anderer Ozon-abbauender katalytischer Zyklus zum Einsatz, der nur Licht im sichtbaren Teil des Spektrums benötigt. Das heißt, dass dieser Zyklus eine niedrigere Energiebarriere hat bzw. eine geringere Photonenenergie benötigt. In der Dunkelheit des polaren Winters läuft noch kein Ozonabbau ab, aber

mit der Anreicherung von ClO wird im Frühling im Dämmerungslicht mit zunehmendem Sonnenstand der in Gl. 4.3 beschriebene Zyklus sehr effektiv. Man beachte, dass hohe Konzentrationen von ClO die Wahrscheinlichkeit der Bildung von ClO-Dimer erhöhen und ein nennenswerter Anteil von ClO in dieser Form vorliegt. ClOOCl ist der Ausgangspunkt der polaren Ozon-Abbaureaktion (Solomon, 1999):



Eines der zentralen Ziele des RECONCILE-Projekts war es, die Unsicherheit des Wellenlängen-abhängigen Wirkungsquerschnitts der Photolysereaktion in Gl. 4.3 einzuschränken. Da selbst aufwendige Labormessungen innerhalb einer Größenordnung streuen (von Hobe et al., 2009), sollten in-situ Messungen und atmosphärische Modellrechnungen bezüglich des Vorkommens des ClO und ClO-Dimers helfen, entsprechende gaskinetische Reaktionskonstanten genauer zu bestimmen. Die Trockenheit der Stratosphäre ist keine günstige Voraussetzung für Wolkenbildung. Für typische Werte von 4-5ppm Wasserdampf in der Stratosphäre (Pan et al., 2002) liegt die Temperatur des Frostpunkts bei etwa 188K. Solche oder sogar tiefere Temperaturen sind selbst im Winter erst im polaren Vortex auf mesoskalischer Skala möglich. Es findet dort wenig Einmischung von warmen Luftmassen aus niedrigeren Breiten in den Vortex/Polarwirbel statt, so dass sich die Luft dort abkühlt - aufgrund der schwachen Sonneneinstrahlung und ungehinderter thermischer Abstrahlung in den Weltraum. Es wird vermutet, dass mit steigenden Konzentrationen von Treibhausgasen diese passive Abstrahlung auch verstärkt wird, was unter anderem zu einer kälteren Stratosphäre führen kann (Rind et al., 1990). Die Motivation des RECONCILE Projekts lag daher im besseren quantitativen Verständnis der Ozonchemie, um auch für das zukünftige Klima eine Vorhersage über die Entwicklung und Erholung der Ozonschicht treffen zu können (Rex et al., 2004; Shindell et al., 1998).

Man hat früh vorgeschlagen, dass Substanzen wie Schwefel- ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) wichtige Bestandteile von PSCs sind (Crutzen and Arnold, 1986; Toon et al., 1986), die den möglichen Temperaturbereich für Wolkenentstehung um einige Grad über dem Frostpunkt nach oben ausdehnen. Historisch hat es sich so ergeben, dass PSCs in zwei Typen unterschieden werden. Typ I PSC bestehen aus  $\text{HNO}_3$ -haltigen Partikeln und

Typ II aus Eis. Zur weiteren PSC-Klassifikation hat die Fernerkundung mit boden- und satellitengestützten LiDAR-Instrumenten beigetragen. Dabei wird neben der Stärke der Rückstreuung die Depolarisation des rückgestreuten Signals gemessen. Anhand der Depolarisation kann zwischen einer flüssigen oder festen Partikelphase bzw. Mischformen unterschieden werden. Feste asphärische Partikel depolarisieren das Licht bei Streuprozessen. In Phasendiagrammen, in dem das Rückstreuverhältnis gegen die Depolarisation aufgetragen ist, wie in Pitts et al. 2011 beschrieben, wird z.B. die Eisphase durch eine starke Depolarisation deutlich sichtbar. Das satellitengestützte (CALIPSO) LiDAR erfasst sehr weiträumig und repräsentativ die PSC-Entwicklung in den Polregionen.

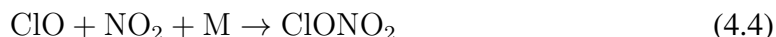
Dennoch hat die LiDAR-Technik typische Schwächen. Man misst ein kollektives Signal vieler Partikelarten und Phasen, das nicht immer eindeutig in ein Partikelspektrum invertiert werden kann. So werden wenige große Partikel leicht unter vielen kleinen Partikeln („klein“ ist als nah zur Wellenlänge des LiDAR-Lasers zu verstehen) unsichtbar. Das führt dazu, dass die weitere Klassifikation der PSC Arten in Untergruppen „Typ 1a, 1a-enh, 1b“ (Pitts et al., 2011) hauptsächlich auf der für die Rückstreuung dominanten Partikelmode basiert, und bei Mischarten nicht immer alle Partikelarten erkannt werden können.

Flüssige, sphärische PSC-Partikel bestehen entweder aus binären oder ternären unterkühlten Lösungströpfchen. Mit fallender Temperatur nimmt das Sulfataerosol zunehmend Wasser auf, was zur Bildung von binären Lösungströpfchen führt: supercooled binary solution (SBS), bestehend aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei weiterer Abkühlung entstehen durch Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  ternäre Lösungströpfchen: supercooled ternary solution (STS), aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Peter, 1997; Peter and Groö, 2012).

Abgesehen vom Eis, geht man bei festen Partikeln von Nitrathydraten, insbesondere von seiner Trihydrat-Form aus ( $\text{NAT} = \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Mit Hilfe der Massenspektrometer-Messungen wurde anhand des Mol-Verhältnisses bis jetzt NAT nachgewiesen (Voigt et al., 2000), wobei immer noch Lücken in der Argumentation bleiben, die eine höhere Vielfalt an Partikelarten nicht ausschließen. Es wären beispielsweise NAD (Nitric Acid Dihydrate), NAT beschichtetes Eis oder höhere Salpetersäure-Hydrate (NAX) oder Mischungen unterschiedlicher Hydrate denkbar. Auch sind diverse Eigenschaften von Salpetersäurehydraten wie geometrische Formen, deren Vorkommen und Nukleationswege bis heute nicht genau bekannt, da sie noch nicht untersucht werden konnten.

## Denitrifikation und Dehydrierung

Bezogen auf die Ozonchemie sind die Salpetersäure-haltigen Partikel inklusive ihrer Mikrophysik (Nukleationseigenschaften, Formen und Größen) vom besonderen wissenschaftlichen Interesse, weil NO<sub>y</sub>-Verbindungen<sup>1</sup> das Potential haben, den reaktiven Chlor wieder in seine Reservoir-Form ClONO<sub>2</sub> zu überführen (Gl. 4.4), also zu deaktivieren.



Eingebaut in Partikel wird Salpetersäure (ungerader Stickstoff) durch Sedimentation teilweise aus der Höhe, in der Ozon-abbauende Prozesse ablaufen entfernt. Man spricht daher von Denitrifikation der Stratosphäre. Als Folge wird im Frühling Chlordeaktivierung verhindert und der Ozonabbau findet länger statt (Waibel et al., 1999). Die Denitrifikation und Renitrifikation (Verdampfen der Partikel in wärmeren tieferen Schichten) ist bei in-situ Messungen von NO<sub>y</sub>-Verbindungen in Vertikalprofilen gut sichtbar. Um sie quantitativ abschätzen zu können, kann eine Beziehung zu einem passenden Spurengas als Tracer herangezogen werden. Beispielsweise hat N<sub>2</sub>O einen klaren Gradienten von der Troposphäre zur Stratosphäre, der zu NO<sub>y</sub> eine wenig streuende Beziehung hat. Damit kann aus der N<sub>2</sub>O-Messung ein NO<sub>y</sub> Wert, den die Luftmasse ohne Denitrifikation gehabt hätte, abgeschätzt werden. Dieser Wert wird in der Literatur als NO<sub>y</sub>\* bezeichnet (Fahey et al., 1990).

Da Hydrate, wie auch Eis-Partikel, Wasser enthalten, führt Sedimentation der PSC Partikel auch zum Umverteilen von Wasserdampf in der Stratosphäre (Dehydrierung/Rehydrierung), wenn auch in, relativ zu typischen stratosphärischen Wasserdampfmengen, kleinerem Ausmaß. Die Konzentration vom Wasserdampf in der polaren Stratosphäre ist immer noch ca. 500-mal höher, als die der Salpetersäure. Das RECONCILE-Projekt sollte des Weiteren zur besseren (Modell-) Parametrisierung von PSC-Partikelnukleation, Denitrifikation und Chloraktivierung beitragen. Gerade mit Hinblick auf die Quantifizierung von Denitrifikation und Dehydrierung, können Messungen der Partikelgrößenverteilungen, die in dieser Arbeit behandelt werden, einen Beitrag leisten.

---

<sup>1</sup>NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ClONO<sub>2</sub>, HONO, BrONO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub> (aus Vorlesung von Prof. Stephan Borrmann)

## 4.2 RECONCILE-Flugzeugkampagne 2010

RECONCILE steht für „Reconciliation of essential process parameters for an enhanced predictability of arctic stratospheric ozone loss and its climate interactions“. Neben den Feldmessungen hatten Modellrechnungen und Laborstudien einen hohen Stellenwert. Die Messungen während der Flugzeugkampagne fanden im Winter 2010 im Zeitraum Januar-März von Kiruna (Schweden) aus statt. Koordiniert wurde die Kampagne in erster Linie von Mark von Hobe und Fred Stroh<sup>2</sup>. Die Mehrheit der wissenschaftlichen Publikationen, die aus diesem Forschungsvorhaben resultieren, erscheinen in einem Sonderband (special issue) bei dem Journal „Atmospheric Chemistry and Physics“ (ACP) (von Hobe, 2011). Eine Messkampagne mit ähnlichen Zielen, mit gleichem Flugzeug und teilweise gleicher Instrumentierung fand im Winter 2003 im Rahmen der EUPLEX-Kampagne<sup>3</sup> statt. Zwei Jahre nach der RECONCILE-Kampagne wurden im Dezember 2011 mit ähnlicher Instrumentierung zwei Messflüge im Rahmen der ESSENCE-Kampagne durchgeführt (Abschnitt 4.2.3). Ein kurzer historischer Abriss über die Messplattform „Geophysica“ kann im Anhang im Abschnitt C.1 nachgeschlagen werden.

### 4.2.1 Instrumentierung der M-55

Während der RECONCILE Kampagne, zumindest in der Zeit, in der Messungen in PSCs zu erwarten waren, wurden alle drei verfügbaren PMS Kanister in gleicher Konfiguration geflogen, und mit folgenden Geräten bestückt: FSSP-300, FSSP-100 und CCP (Abbildung 4.1). Für die CCP Sonde stand erst seit der RECONCILE-Kampagne (bzw. vorangegangener Testkampagne) ein dritter Kanister zur Verfügung.

Im Folgenden wird eine knappe Übersicht weiterer wichtiger Instrumente gegeben, die bei RECONCILE eingesetzt wurden:

COPAS: (COndensation PArticle Counter System) ist ebenfalls ein Instrument der AG Partikelchemie (Prof. Borrmann). Mit dem System lassen sich Aerosolkonzentrationen von Submikrometer-Partikeln in mehreren Kanälen (ab 6, 10 und 15nm Partikeldurchmesser) messen. Mit den optischen Partikelspektrometern (FSSP, CCP) schließt COPAS die Auswahl an in-situ Einzel-Partikelmessgeräten und ist daher die erste Wahl für einen Vergleich mit Wolkenpartikel-Messungen, insbesondere mit Messungen der FSSP-300, die ebenfalls Submikrometer-Partikel detektieren kann. Zusätzlich verfügt COPAS über einen

---

<sup>2</sup>Forschungszentrum Jülich

<sup>3</sup>website oder special issue von EUPLEX

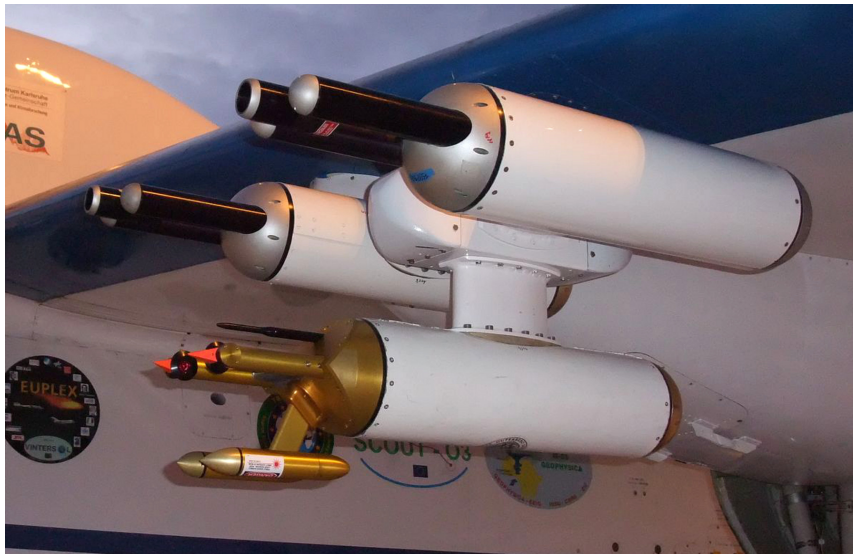


Abb. 4.1: Dreifacher PMS-Träger mit der RECONCILE-Instrumentierung: CCP-Sonde unten, FSSP-100 und FSSP-300 oben.

beheizten Messkanal, in dem Partikel vor der Messkammer erst eine auf 250°C erhitzte Leitung durchlaufen. Als Folge werden in dem Kanal nur Partikel, die bei 250°C temperaturstabil bleiben, detektiert. Partikel wie reine Schwefelsäure-Wassertröpfchen werden beispielsweise in dem beheizten Messkanal nicht gemessen, und es können dadurch sehr aufschlussreiche Anteile nicht-volatiler Partikel ermittelt werden (Weigel et al., 2009; Wilson et al., 1983).

Zwei vom Messprinzip ähnliche, nicht Einzelpartikel-auflösende Messgeräte, die Aerosol und Wolken über die Rückstreuung von Licht charakterisieren sind MAS (Multiwavelength Aerosol Scatterometer) und MAL1&2 (Miniature Aerosol Lidar). MAS misst in unmittelbarer Nähe zum Flugzeug (bis ca. 30m) die Rückstreuung von Laserlicht in seinen parallel- und senkrecht-polarisierten Anteilen. Die beiden MAL Instrumente messen ebenfalls Rückstreuung bei 532 und 1064nm, aber als LiDAR-Instrumente, über Entfernungen von einigen Kilometern räumlich auflösend. Die Messung, also das Aussenden des Laserpulses und die Detektion des Signals, erfolgt jeweils nach unten und nach oben gerichtet. Es scheint, dass das MAS Instrument Schwierigkeiten hatte, PSC-Signaturen ausreichend oberhalb der Signal-Rauschen-Grenze zu detektieren. Daten der MAL Instrumente lassen sich gut mit den FSSP-300 Messungen vergleichen.

- MAS, Messgrößen: Totaler Rückstreuoeffizient, Volumendepolarisation, Aerosol Volumen-Rückstreuoeffizient. Principal Investigator (PI): Francesco Cairo (Istituto di Scienze dell' Atmosfera e del Clima, Rom) Cairo et al. 2011.
- MAL1&2, PI: Valentin Mitev (CSEM, Neuchâtel, Schweiz) Matthey et al. 2000.

Zur Interpretation der PSC Messungen, müssen in dieser Arbeit Wasserdampf und NO<sub>y</sub> (bzw. HNO<sub>3</sub>) Konzentrationen herangezogen werden. Diese wurden von den Instrumenten FISH, FLASH und SIOUX gemessen. FISH und FLASH sind sogenannte Lyman-Alpha Hygrometer, die auf der Photodissoziation-Fluoreszenz-Technik (Zöger et al. 1999) beruhen. Es genügt für die folgende Auswertung festzuhalten, dass FISH den gesamten Wassergehalt misst (Partikel- und Gasphase) und FLASH nur den Wasserdampf, also die Gasphase. Dies wird durch einen vorwärtsgerichteten (FISH) und ein rückwärtsgerichteten (FLASH) Lufteinlass erreicht. Partikel werden im FISH gegenüber der Gasphase mit steigendem Partikeldurchmesser zunehmend angereichert ( $\approx$  Faktor 10) gesammelt, wobei diese Anreicherung mit der Partikelgröße anwächst (Enhancement Faktor). Dieselbe Aufteilung in Gas- und Partikelphase ist beim NO<sub>y</sub> Instrument SIOUX ebenfalls durch zwei Einlässe realisiert. Der vorwärts gerichtete Einlass macht in gewissen Grenzen das Instrument einem Einzelpartikel- Messgerät gleich. Die für das SIOUX-Messvolumen geringen Anzahldichten von großen ( $>10\mu\text{m}$ ) Salpetersäure-haltigen Partikeln, heben sich als einzelne Signalspitzen in der Zeitreihe vom Hintergrundmesswert ab. Aus der Höhe und Breite dieser Spitzen lässt sich unter der Annahme der Partikelzusammensetzung auf die Partikelgrößen zurückschließen (Fahey et al., 2001).

- FISH, Messgröße: gesamter Wassergehalt. PI: Cornelius Schiller, Martina Krämer (Forschungszentrum Jülich), Zöger et al. 1999.
- FLASH, Messgröße: Wasserdampf. PI: Sergey Khaykin, I. Formanyuk (CAO), Sitenikov et al. 2007.
- SIOUX, Messgröße: Gasphase-NO<sub>y</sub> und gesamtes NO<sub>y</sub>. PI: Hans Schlager (IPADLR, Oberpfaffenhofen), Voigt et al. 2005.

Weitere wissenschaftliche Fragestellungen des RECONCILE Projekts, auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen wird, werden durch Instrumente zur Messung der ClO/ClO-Dimer und der Ozon Konzentrationen untersucht (von Hobe et al., 2013):

- HALOX, Messgrößen: ClO/ClO-Dimer und BrO Konzentrationen. PIs: Fred Stroh, Olga Suminska (Forschungszentrum Jülich), Brune et al. 1990; von Hobe et al. 2005.



- FOZAN, Messgröße: Ozon Konzentration. PI: Alexey Ulanovsky (CAO, Russia) und Fabrizio Ravegnani (ISAC-CNR, Italy), Ulanovsky et al. 2001.

Weitere Spurengase, die eine Charakterisierung bzw. Herkunft der Luftmassen, insbesondere aus N<sub>2</sub>O Werten (Vortex/Extravortex) ermöglichen, wurden vom Gas-Chromatographen HAGAR gemessen. Mit dem Instrument COLD (Tunable Laser Diode Spectrometer) sind zusätzlich CO Konzentrationen verfügbar.

- HAGAR, Messgrößen: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Methan und weitere Spurengase. PI: Michael Volk (University of Wuppertal), Werner et al. 2010.
- COLD, Messgrößen: CO. PI: Silvia Viciani and Francesco D'Amato (CNR-INO, Firenze, Italy), Viciani et al. 2008.

Drei reine Fernerkundungsinstrumente, zwei davon Infrarotspektrometer, die im gleichen Spektralbereich operieren, sind MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) und CRISTA (CRyogenic Infrared Spectrometers and Telescope for the Atmosphere). Diese messen hochaufgelöste Infrarotspektren, aus denen sich die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre entlang einer Sichtlinie ableiten lässt. Für ähnlich Aufgaben war ein DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) Instrument namens OSCAR mit an Bord.

- MIPAS, Hermann Oelhaf (KIT: Karlsruhe Institute of Technology), Woiwode et al. 2012.
- CRISTA, PI: F. Stroh, J. Ungermann, P. Preusse, M. Riese (Forschungszentrum Jülich), Kullmann et al. 2004.
- OSCAR, PI: Klaus Pfeilsticker and Sabrina Ludmann (Institut für Umweltphysik, Heidelberg), Kullmann et al. 2004.

Allgemeine Flugparameter sowie Lufttemperatur standen über das flugzeugeigene Sensorpaket namens UCSE zur Verfügung. Daraus wurde die zum Flugzeug bzw. Messgerät relative Luftgeschwindigkeit (TAS - true air speed) für die Datenauswertung entnommen. Eine genaue Messung der TAS ist wichtig, da sie in die Berechnung der Partikelkonzentrationen anhand der FSSP- und CDP-Messungen eingeht. Weitere thermodynamische Größen, hauptsächlich die Temperatur wurden vom Instrumentenpaket TDC (ThermoDynamic Complex) gemessen. Die TDC-Temperatur wird als genauer als die der UCSE angenommen. Da bei der ESSENCE Kampagne das TDC Instrument nicht geflogen

wurde, wurden die Temperaturmessungen beider Instrumente für einige RECONCILE Flüge verglichen (Abbildung A.54), um daraus Rückschlüsse über die Güte der UCSE Temperatur für die Auswertung der ESSENCE-Messungen zu erhalten.

- UCSE, Messgrößen: GPS Flughöhe, GPS Koordinaten, True Air Speed, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Parameter der Fluglage. PI: Gennady Belyaev (Myasishchev Design Bureau).
- TDC, Messgrößen: - Thermo Dynamic Complex: Luftdruck, Wind, Temperatur. PI: Sergey Khaykin (CAO), Genrikh Shur (Shur et al., 2007).

#### **4.2.2 Durchführung der RECONCILE-Flüge**

Die Flugzeugkampagne wurde von Anfang an für zwei Abschnitte geplant, um die Stratosphäre während der Phase intensiver Vortex-Ausbildung und nach der Auflösung des polaren Vortex zu beproben. Die zwei Phasen der Kampagne fanden jeweils vom 17. Januar - 2. Februar (Flug 1-8) und vom 27. Februar bis 5. März (Flug 9-12) statt. Während der ersten Phase konnten in den ersten fünf Flügen PSCs beprobt werden, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert werden.

In der Abbildung 4.2 sind die Flugpfade der Flüge 1-5 dargestellt. Zusätzlich werden im Anhang in Abbildungen A.1 einzelne Trajektorien überlagert mit der Temperaturverteilung auf 50hPa-Niveaus gezeigt. Die Ausrichtung der Flugtrajektorien richtete sich nach der Position des polaren Vortex, der während der ersten Kampagnenphase stets erreicht werden sollte. In diesem Zeitraum lag das Zentrum des Vortex auf der Europa-zugewandten Seite der Arktis, sein Zentrum bewegte sich vom vierten bis fünften Flug (24-25. Januar) über Skandinavien.

Viele der Flugtrajektorien haben sogenannten „Match“-Charakter. Die Flugroute wurde mit Hilfe möglichst präziser Modellvorhersagen so geplant, dass dieselbe Luftmasse ein zweites Mal, bis zu 2 Stunden später durchflogen wird. Daher ist der in Bild 4.2 dargestellte Flugverlauf folgendermaßen zu verstehen: Der jeweils westlichere Flugpfad, ist der ausgehende, der zuerst abgeflogen wurde, da die Luftmassen sich ostwärts bewegten. Der zweite Flug (20. Januar 2010) hatte zum Ziel die Flugroute der Geophysica mit dem Überflug des Satelliten CALIPSO zu synchronisieren. Die kleine Seite des Dreiecks im Flugpfad folgt der Satellitentrajektorie. Im Flug wurde eine Synchronisation innerhalb weniger Minuten erreicht. Flüge 1 bis 3 enthalten sogenannte „Dives“ - Abstiege von ca. 18 auf

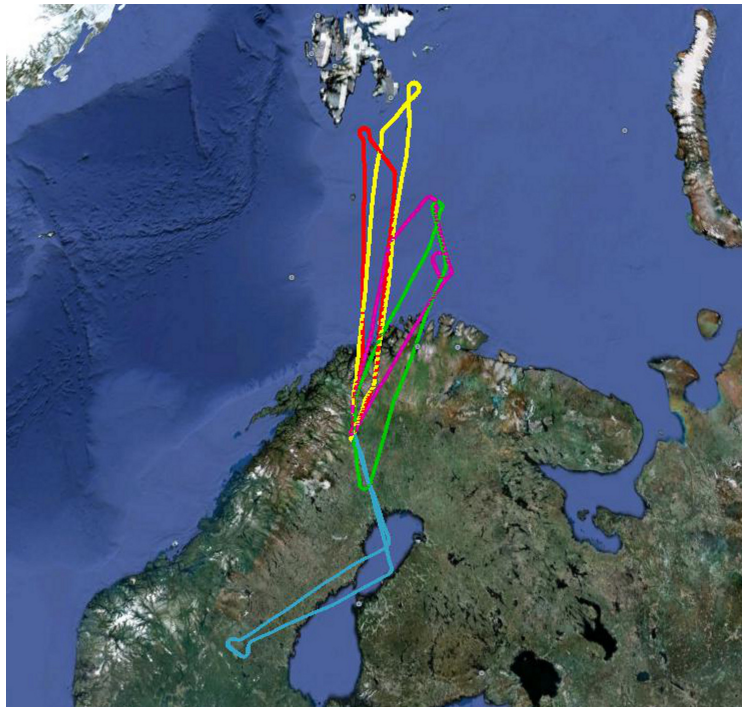


Abb. 4.2: Trajektorien der RECONCILE-Flüge #1-5, in der Reihenfolge: #1 gelb, #2 rot, #3 grün, #4 lila, #5 blau.

ca. 14km mit der Rückkehr auf die ursprüngliche Höhe. Für viele Messgrößen wurden damit zusätzliche Vertikalprofile ermöglicht. Zum Ende jeden Fluges wurde immer ein Aufstieg auf die maximal mögliche Flughöhe durchgeführt. Ein Großteil der Ozonchemie und beispielsweise Wolkenpartikel-Nukleation findet oberhalb von 21km statt. Heliumballone können je nach Ausführung höher aufsteigen, allerdings mit weniger Nutzlast. Parallel zu den RECONCILE Flügen wurden von Sodankyla (Finnland) einige Heliumballone gestartet, die in eine Höhe von bis zu 27km aufstiegen. Neben der Messung von Temperatur und Wasserdampf, bestand die Instrumentierung aus einfachen Rückstreusonden für Aerosol.

Einige weitere wissenschaftliche Aufgaben mussten bei der Flugplanung mitberücksichtigt werden. So wurden z.B. Flugabschnitte absichtlich in die Umgebung der Vortexwand geplant, um Mischungsprozesse zu untersuchen. Weiterhin erfolgte die Planung von Messflügen derart, dass ein Teil des Fluges ohne Sonnenlicht und ein späterer, die gleiche Luftmasse durchfliegend, im Dämmerungslicht stattfand, um die strahlungsabhängige ClO-Chemie zu untersuchen. Für Fernerkundungsinstrumente mussten auch einige Aspekte beachtet werden: Ihre Teleskope durften nicht Richtung Sonne blicken. Im Flug 5 wurde zum Beispiel ein rechter Winkel in die Flugstrecke eingeplant, um die gleiche Luftschicht aus zwei Richtungen im zeitlichen Abstand zu erfassen.

### 4.2.3 Essence-Kampagne 2011

Bei der ESSENCE Kampagne sind weniger als zwei Jahre nach RECONCILE weitere Messflüge in PSCs von der gleichen Basis in Kiruna durchgeführt worden<sup>4</sup>.

Zwei Messflüge fanden am 11. und 16. Dezember 2011 statt. Die Flugrouten, die im Bild 4.3 dargestellt sind, hatten hauptsächlich die Fernerkundung als Priorität bei der Flugplanung. Trotzdem haben sich sehr gute PSC Messungen ergeben. Leider war nur ein Teil der RECONCILE in-situ Instrumentierung an Bord, so dass einige wichtige Messgrößen fehlen. Im aktuellen Kapitel werden PSC-Messungen bei ESSENCE als ein Zusatzbeitrag zu RECONCILE betrachtet und zusammen diskutiert wird.

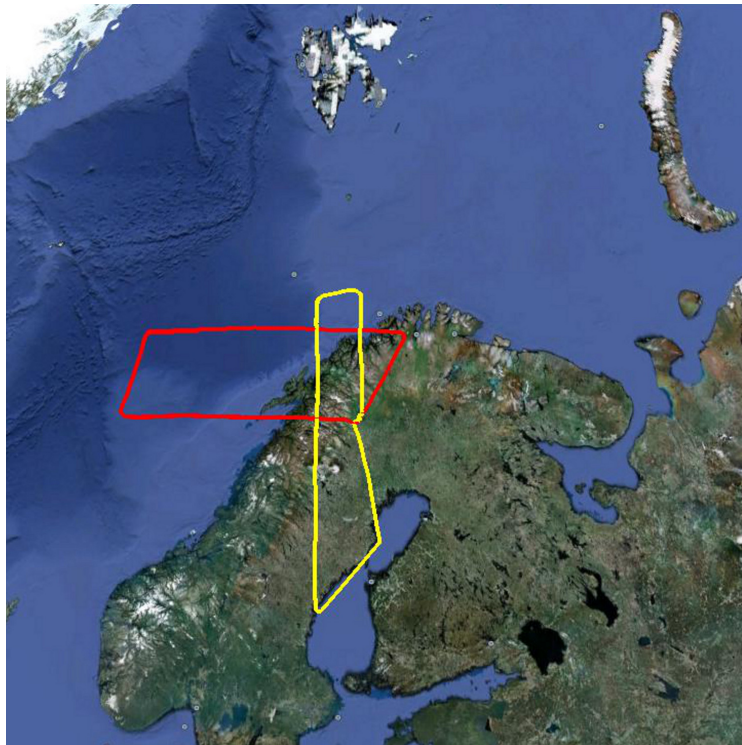


Abb. 4.3: Trajektorien der ESSENCE-Flüge: Flug #1 (11.12.2011) gelb, Flug #2 (16.12.2011) rot. Beide Flugpfade in Bild wurden im Uhrzeigersinn abgeflogen.

---

<sup>4</sup>Die Kampagne diente dem Test eines Infrarot-Teleskops/Spektrometers (GLORIA), bevor es auf einem Satellit zum Einsatz kommt.

### 4.3 Messdaten der optischen Partikelspektrometer und ihre Auswertung

Bei den FSSP Geräten lässt sich der sogenannte *Range*, ein elektronischer Verstärkungsfaktor einstellen, wodurch der detektierbare Partikelgrößenbereich festgelegt wird. Die FSSP-100 wurde immer im „Range1“ geflogen, mit einem Messbereich für Partikeldurchmesser von 1,05 bis 37,5 $\mu\text{m}$  (für den Brechungsindex von NAT). Bei der FSSP-300 hat man zunächst den Verstärkungsfaktor *Range 0* eingestellt, mit dem Größenbereich 0,4-44 $\mu\text{m}$ . Ab dem Flug 3 (22.01.2010) wurde Range 1 eingestellt, der theoretisch den Messbereich zu kleineren Partikeln verschiebt. Ab diesem Flug hatte die FSSP-300 aber zunehmende Probleme, daher ist für die FSSP-300 Daten hauptsächlich die Messung in dem *Range 0* relevant, wie in Abschnitt 4.3.1 ausführlich diskutiert.

RECONCILE war die erste Flugzeug-Messkampagne für die CCP Sonde, mit extremen Bedingungen wie Temperaturen bis -85°C und Umgebungsdrücke bis 55hPa. Die drei „Graustufen“ der CIPgs waren auf 35%, 50% und 65% eingestellt. Gleichzeitig hat man nicht erwartet, dass die CIPgs in PSC überhaupt Messdaten liefern wird, da zu erwartende Partikelgrößen in PSCs unterhalb des Messbereichs der CIPgs liegen. Erst nach der Kampagne hat sich herausgestellt, dass die 35%-Abschattungsstufe bedeutsame Daten ermöglicht hat, die im Abschnitt 4.3.4 beschrieben werden.

Eine Übersicht über der Partikelspektrometerdaten ist für RECONCILE in der Tabelle 4.1 angegeben. Tabelle 4.2 zeigt die entsprechende Übersicht für die ESSENCE Kampagne.

Die Messflächen der Streulichtsonden FSSP-300, FSSP-100 und CDP betragen nach Messungen in Kap.3.6 und 3.3.1 entsprechend 0,09mm<sup>2</sup>, 0,42mm<sup>2</sup> und 0,22mm<sup>2</sup>. Man beachte, dass das Messvolumen der FSSP-100 Sonde etwa fünf Mal größer, als das der 300er-Version ist. Um die Problematik der Zählstatistik für PSC-Partikel größer 1 $\mu\text{m}$  zu verdeutlichen, ist in der Datenübersicht die Anzahl der gemessenen PSC Partikel für FSSP-100 und CDP angegeben. Im gleichen Größenbereich würde FSSP-300 fünf Mal weniger Partikel messen. Da die FSSP-300 noch deutlich kleinere Partikel detektiert, von denen um Größenordnungen mehr in der arktischen Stratosphäre vorhanden waren, ist diese Angabe dort nicht aufgeführt.

Die Tabelle fasst folgende wichtige Punkte zusammen: Trotz diverser Ausfälle sind dank einer gewissen Redundanz der Instrumentierung, alle fünf PSC-Flüge mit mindestens einem Partikelgrößen-Spektrometer erfasst worden. Es gibt einen Flug (i.e. #1), für den ein

Flight #	Date	FSSP-100	FSSP-300	CDP	CIPgs
1	17. Jan. 2010	ok, 2020 counts	ok, but noisy	-	-
2	20. Jan. 2010	laser off, no data	ok, but noisy	1 count DoF rej. 1651	31 PSC images 3 over 50%
3	22. Jan. 2010	ok, 2810 counts	very noisy then laser broke	31 counts DoF rej. 4480	55 PSC images 5 over 50%
4	24. Jan. 2010	ok, 1460 counts	laser broke, no data	6 counts DoF rej. 2630	22 PSC images 1 over 50%
5	25. Jan. 2010	ok, 1810 counts	laser ref. = 2V no data	103 counts DoF rej. 13000	149 PSC images 13 over 50%

Tab. 4.1: RECONCILE Kampagne: Übersicht der Messungen ausschließlich in PSCs. In roter Farbe sind fehlende oder nicht vertrauenswürdige Messungen markiert. Bei der FSSP-100 ist die Anzahl der gemessenen PSC-Partikel („counts“) angegeben. Mit „DoF rej.“, ist die Anzahl der mithilfe des Tiefenschärfe-Kriteriums verworfener CDP-Counts angegeben. Bei der CIPgs Sonde ist mit der „über 50%“-Angabe, die Anzahl der Bilder, die mit der 50%-Abschattungsstufe detektiert wurden gemeint.

verlässlicher Instrumentvergleich der beiden FSSPs in PSCs möglich ist. Die FSSP-100 Daten sind bis auf den Flug #2 vollständig, und darauf basiert ein großer Teil der Auswertung. Die FSSP-300 versagte im dritten Flug wegen eines Defekts am Laser. Die CDP Sonde hat zunächst kaum Partikel detektiert. Später hat der Vergleich mit der FSSP-100 Messung gezeigt, dass die CDP im Flug am 25. Januar teilweise gut funktioniert hat. Eine positive Überraschung waren die aus wenigen Pixeln bestehenden Bilder der CIP-grey scale Sonde, deren Anzahl in PSCs ebenfalls in der Tabelle angegeben ist. Die „50%-Schwelle“ gibt die Anzahl der Bilder wieder, die die mittlere Abschattungsstufe ausgelöst haben. Der Rest bezieht sich auf die erste Stufe bei 35%. Selbst bei den als „ok“ markierten Daten gab es dennoch einige Probleme, die eine iterative Prüfung und Korrektur, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben, nach sich zogen.

### 4.3.1 Aufgetretene Probleme der Messgeräte

Neben klaren Ausfällen, war auch bei scheinbar guten Daten der erste Blick auf die vorläufige Auswertung schwierig, da es sich um extrem niedrige Partikelkonzentrationen handelte. Im Nachhinein halfen Instrumentvergleiche und ein besseres Verständnis der PSC-Physik Erkenntnisse bezüglich der Datenqualität zu gewinnen.

Flight #	Date	FSSP-100	CDP	CIPgs
Flight 1	11. Dec. 2011	ok, 1031 counts	ok, 506 counts	32 PSC images noisy imaging
Flight 2	16. Dec. 2011	ok, 399 counts	ok, 80 counts	ca. 300 PSC images

Tab. 4.2: ESSENCE Kampagne: Übersicht der Messungen. Angaben beziehen sich ausschließlich auf Messungen, die in PSCs gemacht wurden. Es ist jeweils die Anzahl der gemessenen PSC-Partikel angegeben.

Beide FSSP Sonden werden mit He-Ne Laser (Helium-Neon) betrieben, die eine Hochspannung von ca. 2kV zum Zünden und Betrieb benötigen. Es gab im 300er Gerät Spannungsüberschläge, sobald der Außenluftdruck unter ca. 70hPa fiel. Die Fotodiode, die die Laserleistung überwacht, ist durch Spannungsüberschläge und Reparaturversuche in ihren Eigenschaften verändert worden. Ein Vergleich mit dem FSSP-100 unterstützte die These, dass die Laserleistung gesunken war. Im Anschluss an die Kampagne wurde im Labor eine Laserleistung der FSSP-300 bei einem Viertel der normalen Leistung gemessen. Auch auf die Messelektronik hatten die Spannungsüberschläge Einfluss. Ab dem dritten Flug stieg die Anzahl der *Depth of Field*-verworfenen (DoF-rejected) Counts erst um eine und dann in zweiter Stufe um zwei Größenordnungen, was sich auch auf die Anzahl der akzeptierten Ereignisse auswirkte. Spätestens ab diesem Zeitpunkt werden die FSSP-300 Daten nicht verwendet. Im vorangegangenen Zeitabschnitt wurden die Daten der vier unteren, stark verrauschten Bins entfernt. Im Anhang ist in Abbildungen A.33-A.35 eine Auswahl der instrumentellen Haushaltsdaten gezeigt.

Die Anzahl von DoF-verworfenen Counts und ihr Verhältnis zu akzeptierten Partikeln ist ein hilfreiches Maß für die Qualität und Plausibilität der Messung. Im dritten Flug wurde zusätzlich der *Range* (Faktor im Vorverstärker) umgestellt, um einer sich möglicherweise verringernden Laserleistung entgegen zu wirken. Im Nachhinein hat dadurch die höhere elektronische Verstärkung zu noch mehr Nachschwingungen der Partikelpulse und Rauschen beigetragen. In den FSSP-300 Daten gab es Zeitabschnitte, in denen die FSSP-gemessene Partikelkonzentration, die von COPAS vielfach übertraf, und das bereits nach Verwerfen der fehlerbehafteten unteren drei FSSP-300 Kanäle (Abbildung 4.4). Das war ein Widerspruch, da COPAS alle Partikel größer als 15nm (oder 6nm, je nach Kanal) erfasst. Die Zählstatistik und allgemeine Genauigkeit der COPAS-Daten liegen bei 15%. Folglich waren noch weitere oder alle Kanäle der FSSP-300-Sonde verrauscht. Das Rauschen wurde wahrscheinlich zum größten Teil durch Schwingungen in der Verstärke-

relektronik verursacht und äußerte sich in der Vielfachdetektion der PSC-Partikel (nachfolgender Abschnitt 4.3.2). Es musste entschieden werden, zu welchen Messzeiten und in welchen Größenbereichen, die Daten vertrauenswürdig sind. Eine Option bestand darin, die Daten der unteren Verstärkerstufe<sup>5</sup> ganz zu verwerfen.

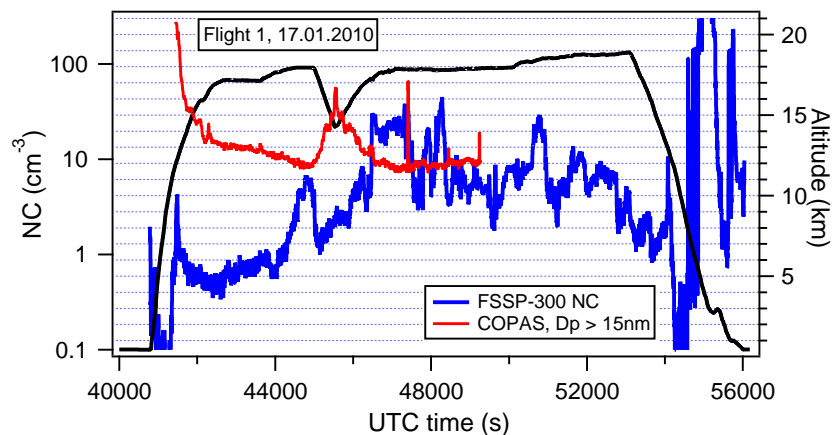


Abb. 4.4: FSSP-300: Konzentration vor der Korrektur im Vergleich zu COPAS. Flug #1, 17.01.2010. COPAS-Daten sind für den zweiten Teil dieses Fluges aufgrund einer instrumentellen Fehlfunktion (vermutlich eine Störung im Controller) nicht vorhanden.

Bei der FSSP-100 gab es einen Totalausfall im zweiten Flug. Aus ungeklärten Gründen hat sich der Laser abgeschaltet, was zumindest anhand der Fotodiode zur Überwachung der Laserleistung festgestellt werden konnte. Nach einer Überholung hat das Instrument bei weiteren Flügen gut funktioniert und die Daten erforderten geringere Korrekturen.

Ein Vergleich der Größenverteilungen der FSSPs zeigt weiterhin (Abbildung 4.5), dass der überlappende Messbereich zwischen  $0,8$  und  $1,9\mu\text{m}$  eine sehr hohe Diskrepanz aufweist. Hierfür musste eine Erklärung und eine Korrektur gefunden werden.

Aus unbekanntem Gründen hat die CDP-Sonde in den ersten Flügen äußerst wenige Partikel gemessen. In den instrumentellen Peripheriedaten war kein Hinweis für eine Fehlfunktion erkennbar.<sup>6</sup> Im Anschluss an die Kampagne konnte für das Problem durch ein Upgrade beim Instrumentenhersteller beseitigt werden. Auf die Ursache der Fehlfunktion wird im Unterkapitel zu CDP-Messungen in PSCs (Abschnitt 4.3.3) eingegangen.

<sup>5</sup>Im FSSP-300 wird der Messpuls für zwei Vorverstärkerstufen aufgeteilt, um den Pulshöhenbereich im Umfang von vier Größenordnungen, mit zwei AD-Wandlern für jeweils zwei Größenbereiche präziser aufzulösen.

<sup>6</sup>Messkanäle mit denen dieses Problem erkennbar gewesen wäre, wurden nach dem Upgrade der Sonde ein Bestandteil der Messdaten.



Grundsätzlich war die Messsituation in PSCs für die FSSP-Sonden günstig, denn es war weder mit Shattering, noch mit Koinzidenzen der Partikel zu rechnen. Dafür weisen PSC-Partikel zu kleine Durchmesser und geringe Anzahldichten auf.

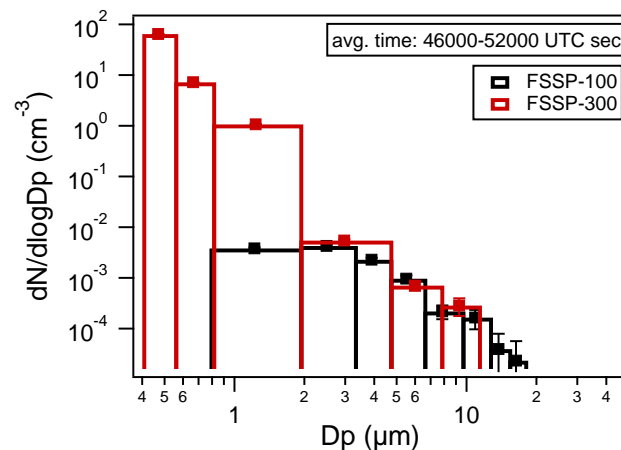


Abb. 4.5: Größenverteilung von PSCs, gemessen mit FSSP-100 und FSSP-300, RECONCILE, Flug #1, 17.01.2010: einziger Messflug in PSCs, der einen guten Instrumentvergleich beider FSSP-Sonden erlaubt. Mit „avg. time“ wird der Integrationsintervall der gezeigten Größenverteilungen angegeben. In den Fehlerbalken zu einzelnen Größen-Bins ist der zählstatistische Fehler ( $\propto \sqrt{N}$ ) angegeben.

### 4.3.2 Strategie einer Korrektur und Qualitätsprüfung der FSSP-Messdaten

Im Anschluss an die RECONCILE Kampagne wurden die Messflächen der FSSP-Sonden mithilfe des Tröpfchengenerators vermessen (Kap. 3.6). Die Vermessung der Messfläche der FSSP-300 Sonde erfolgte erst nach Austausch des defekten Lasers. Somit erfolgte eine Kalibrierung nach einer möglichen Veränderung der instrumentellen Parameter und einer neuen Optikjustage. Daher muss die Gültigkeit des neuen Wertes für das Messvolumen diskutiert werden. Da ein baugleicher Laser als Ersatz verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass die Messfläche des FSSP-300 sich nicht signifikant verändert hat. Für den FSSP-100 ergab sich für die Messfläche eine deutliche Korrektur, von  $0,6\text{mm}^2$  (ältere Messung mittels einer Glasfaser) auf  $0,42\text{mm}^2$  ( $\pm 15\%$ ). Damit erhöhen sich, die während RECONCILE gemessenen Konzentrationen um ca. 40% nach oben.

Bei der FSSP-300 wurde die Messfläche von  $0,06$  auf  $0,09\text{mm}^2$  ( $\pm 15\%$ ) korrigiert, was die Partikelkonzentrationen in den RECONCILE Daten um ca.  $33\%$  verringert. Der neue Wert für die Messfläche wurde aus den folgenden Gründen auf die Daten angewandt, obwohl man natürlich berücksichtigen muss, dass die optische Neujustierung im Zusammenhang mit dem Lasertausch Einfluss auf die Messfläche gehabt haben könnte.

Den stärksten Einfluss auf die Definition der Messfläche hat die Empfängeroptik und Elektronik. Das Verhältnis der Aufteilung von Licht auf die Fotodioden, und das Verhältnis der Verstärkung ihrer Signale. Der neue Wert für die Messfläche ist deutlich größer, als die standardmäßig angenommene Fläche von  $0,06\text{mm}^2$ . Eine solche Änderung lässt sich durch den Tausch zweier typengleicher Laser nicht erklären, auch wenn das neue Profil der Laserintensität sich geringfügig von dem des alten Lasers unterscheiden kann.

Die Abbildung des maskierten Detektors auf das Laserprofil definiert deutlich stärker den aktiven Messbereich. Damit ist es nicht zu erwarten, dass ein breites Laserprofil die Messfläche deutlich vergrößert, es sei denn die Instrumentoptik ist dejustiert. Weiterhin wurde anhand der Messung im Tröpfchengenerator ein Wert am unteren Ende der Fehlergrenzen genommen (siehe Abschnitt 3.6).

Letztendlich ist die Anwendung der Kalibrierung, trotz einer instrumentellen Modifikation durch eine sehr gute Übereinstimmung der FSSP-Messungen unter Anwendung der korrigierten Messflächen, im Größenbereich über  $2\mu\text{m}$  gerechtfertigt. Für den ersten und teilweise den dritten Flug können FSSP-Messungen gut verglichen werden (Abbildung 4.5, 4.9).

Dass die Konzentration anhand der FSSP-300 Daten, die der COPAS-Messung übersteigt, spricht für elektronisches Rauschen, was sich vermutlich nur auf einige der unteren Kanäle für die kleinsten Partikel ausgewirkt hat. Somit ergibt sich die Möglichkeit, eine Grenze für Partikeldurchmesser zu ziehen, unter der man durch Rauschen verfälschte Daten verwirft. Ein Blick auf die Abbildung 4.6 mit Zeitreihen der ersten 7 Kanäle zeigt, dass die Zeitreihen der ersten drei Kanäle den oberen Kanälen teilweise folgen. Und weiter oben liegenden Kanälen kann man ab einer noch zu bestimmenden Grenze vertrauen, da sie mit den Daten der FSSP-100 korrelieren. In der Tabelle B.2 sind die Kanalgrenzen der FSSPs angegeben. Im Folgenden wird die Vorgehensweise der Korrektur genauer erläutert.

Die Physik der STS-Partikel (Carslaw et al., 1995) besagt, dass diese bei sinkender Temperatur anwachsen. Daraus folgt, dass bei Temperaturänderungen, Zeitreihen der Kanäle im Fall einer Realmessung, sich etwas unterschiedlich verhalten sollten. In den Daten der Kanäle 2 bis 4 ist ein individuelles Verhalten nicht zu beobachten - sie reproduzieren den

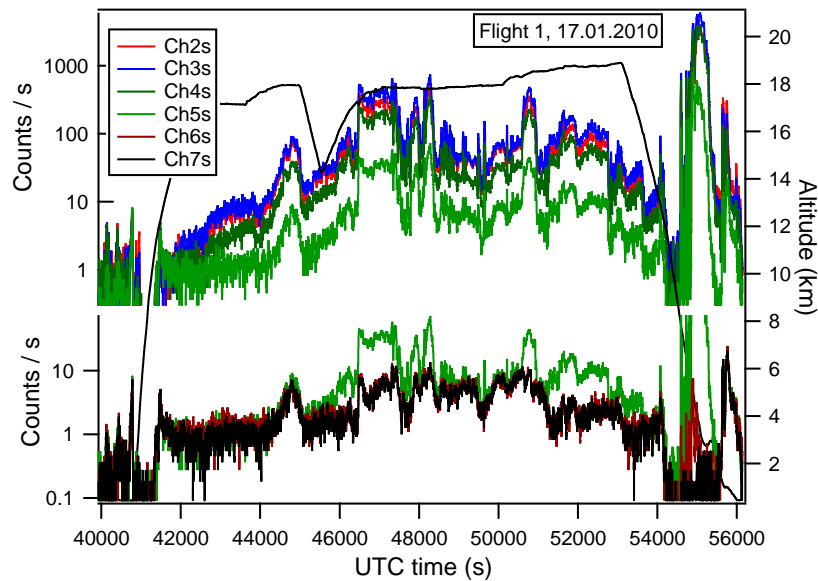


Abb. 4.6: Anzahl der Ereignisse in den FSSP-300 Kanälen 2 bis 7 vom ersten RECONCILE Flug. Kanal 5 kommt in der Grafik zwei Mal vor. Die Zeitreihen sind mit einem gleitenden Mittelwert von 10 Sekunden gemittelt.

zeitlichen Verlauf von Kanal 5 (und möglicherweise übergeordneter Kanäle) mit festem Faktor. Kanal 5 scheint der Kanal für die kleinsten Partikel zu sein, in dem beispielsweise bei den tiefsten der gemessenen Temperaturen ein zu höheren Kanälen unkorreliertes Verhalten zu erkennen ist. Gleichzeitig unterscheidet sich der Kanal 5 vom Verlauf des Kanal 6. Diese Analyse bestätigt sich auch für die Messungen entsprechender Kanäle der FSSP-300 während des zweiten und dritten Fluges. Eine Hypothese zur Erklärung könnte folgendermaßen aussehen: Streulichtpulse, erzeugt durch real detektierte Partikel ab einem gewissen Durchmesser, verursachen ein langsam abklingendes Nachschwingen in der Vorverstärkerelektronik. Möglicherweise werden viele dieser Nachschwingungen (20-30) von der digitalen Elektronik als Partikel in den unteren Kanälen gewertet. Es ist nicht auszuschließen, dass so verfälschte Kanäle, neben den Nachschwingungen auch reale Partikel enthalten, welche aber nicht unterschieden werden können. Ein Schaltkreis (Baseline Restoration Module) des FSSP-Vorverstärkers, sorgt dafür, dass nach jedem Messpuls das Signal schnell auf sein Grundniveau gedämpft wird. Eine Fehlfunktion dieses Moduls, altersbedingt oder aufgrund der zahlreichen Spannungsüberschläge bei niedrigem Luftdruck ist nicht auszuschließen. Daher wurde beschlossen, die Daten der Kanäle 1 bis einschließlich 4 in der weiteren Auswertung zu verwerfen. Somit ergibt sich für die FSSP-300 eine Veränderung der unteren Detektionsgrenze von  $0,42$  auf  $0,46\mu\text{m}$ .

Für den oben beschriebenen Sachverhalt hätten Einzelpartikeldaten anhand der Inter-Partikelzeiten sicherlich genutzt werden können, um die vielfachen Counts aufgrund der Nachschwingungen zu identifizieren und zu entfernen. Auf die gleiche Weise wird das Verfahren zur Korrektur der Daten, die durch Shattering verfälscht sind, angewandt. Dabei könnten sogar reale Counts in den unteren Kanälen beibehalten werden. Abgesehen davon ist mit den gegebenen Messvolumina die tatsächliche Detektion von Partikeln mit Durchmessern größer  $1,9\mu\text{m}$  ein so seltenes Ereignis, dass man die Methodik der Inter-Partikelzeiten darauf anwenden könnte. So kommt in den FSSP-100 Daten im Durchschnitt nur etwa alle 4 Sekunden ein PSC-Partikel vor, und im FSSP-300 entsprechend dem geringeren Messvolumen um den Faktor 5 seltener. Sekundenintervalle mit zwei oder mehr Partikeln sind in den Daten äußerst selten und entsprechen dabei der statistisch zu erwartenden Häufigkeit anhand der Poisson Statistik (Abschnitt 2.5). Daraus kann man schließen, dass die obere Verstärkerstufe des FSSP-300 (ab  $1,9\mu\text{m}$ ) und FSSP-100 Daten nicht von oben beschriebenen Messartefakten betroffen sind.

Nach den beschriebenen Korrekturen liegt die FSSP-300 Konzentration durchgehend unterhalb der Konzentration der COPAS-Messung. Die FSSP-300-Konzentration erreicht nahezu die COPAS-Konzentration insbesondere bei tiefen Temperaturen um 188K (Abbildung A.2 und A.8). Diese Beobachtung lässt sich derart deuten, dass die Hintergrund-Aerosolpartikel, bestehend aus STS, zum größten Teil soweit angewachsen sind, dass sie im FSSP-Messbereich detektiert werden, was vor Anwachsen durch die Temperaturabsenkung nicht der Fall war.

Wie im vorherigen Abschnitt angedeutet, war es zunächst unklar, warum beide FSSP-Geräte im Partikelgrößenbereich von  $0,8$  bis  $1,9\mu\text{m}$  deutliche Unterschiede aufweisen. In der Abbildung 4.7 a) sieht man, dass sich die Konzentrationen für entsprechende Größen-Bins um den Faktor 130 bis 200 unterscheiden, aber dennoch korrelieren. Es wäre einerseits denkbar, die Messung dieses FSSP-100 Bins mit diesem Faktor zu korrigieren. Aber ein Korrekturfaktor mit einem Wert von mehr als 10 erscheint messtechnisch nicht erklärbar. Man könnte vermuten, dass die FSSP-100 in dem ersten Größen-Bin zu wenige Partikel detektiert, weil die reale Detektionsgrenze weit oberhalb von der nominellen Angabe von  $0,8\mu\text{m}$  liegt. Auch wenn das generell zutrifft, ist dem entgegenzuhalten, dass die Anzahl der Counts im ersten FSSP-100 Bin bei tiefen Temperaturen zunimmt, ohne dass dabei die Partikelanzahl in den höheren Bins steigt. Das spricht dafür, dass in diesem Bin reale Partikel und keine Messartefakte gemessen werden. Zusätzlich korre-

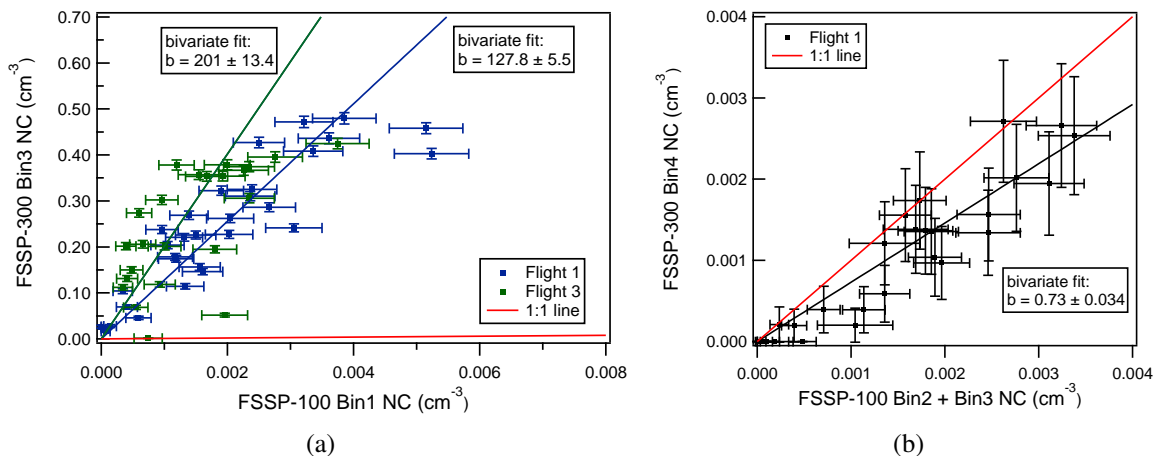


Abb. 4.7: Vergleich der Konzentrationen beider FSSPs in Bins mit gleichen Grenzen für die vollständigen PSC-Abschnitte in den Flügen am 17. und 22. Januar 2010. a) im Bin von  $0,8$  bis  $1,9\mu\text{m}$ . b)  $1,9$  bis  $4,65\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken basieren auf dem zählstatistischen Fehler. „NC“ steht für Anzahlkonzentration (eng. Number Concentration).

liert die Anzahlkonzentration in diesem Bin der dem entsprechendem Größenbereich der FSSP-300-Messung. Für die Größen-Bins oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  ist die Übereinstimmung zwischen den FSSPs sehr gut, so dass kein Anlass für weitere Korrekturen besteht. In der Abbildung 4.7 b) stimmen Konzentrationen im Größenbereich zwischen  $1,9$  und  $4,65\mu\text{m}$  sehr gut überein.

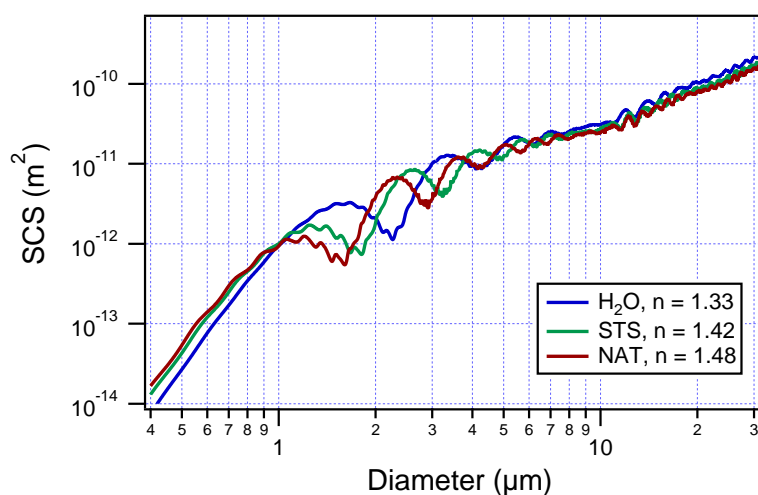


Abb. 4.8: Nach Mie-Theorie berechneter Streuquerschnitt (Scattering Cross Section) für Brechungsindizes von NAT, STS und Wasser und für die Optik-Geometrie der FSSP-300-Sonde.

An den während RECONCILE in PSCs gemessenen Größenverteilungen sieht man, dass die FSSP-300 Konzentrationen über den überlappenden Bin hinweg, eine Änderung um zwei Größenordnungen aufweisen (Abbildung 4.5). Daraus kann man schliessen, dass die meisten innerhalb des Bins gemessenen Partikel, Durchmesser hatten, die näher an der unteren Binsgrenze liegen. Wegen der lognormalen Natur der Verteilung, die dafür sorgt, dass in einem breiten Größenbin die meisten Counts am unteren Ende des Bins anfallen. Auch wenn die untere Detektionsgrenze des FSSP-100 nur leicht oberhalb von den nominellen  $0,8\mu\text{m}$  liegt, wirkt sich das sehr stark auf die vom Instrument gemessene Partikelanzahl aus. Daher sollte die untere Detektionsgrenze vom FSSP-100 angehoben werden. Die Frage ist nun, wie man den neuen Wert für die untere Detektionsgrenze des FSSP-100 festlegt.

Zwar erlaubt die Ambivalenz in der Mie-Streukurve nicht das Zerlegen des FSSP-300 Bins ( $0,8-1,9\mu\text{m}$ ) in einzelne Kanäle, da diese gerade wegen der Ambivalenz zusammengefasst werden mussten. Wenn man es trotzdem versucht, und einige Möglichkeiten ausprobiert, findet man eine Zerlegung, in der die beiden FSSP Spektren gut zueinander passen - Grafik (d) in der Abbildung 4.9. Hier wird beschrieben, dass es eine gute Übereinstimmung für den oberen Größenbereich des Bins gibt. Dies ist ein Hinweis für den Größenbereich, den die FSSP-100 nicht detektiert.

Mit der Annahme, dass die meisten Partikel Durchmesser nah zur unteren Bin-Grenze aufwiesen, und Partikelgrößen mit Streuquerschnitten im Bereich des lokalen Minimums der Mie-Kurve selten vorkommen, kann man aus der Bin-Zerlegung formal die neue Detektionsgrenze für das FSSP-100 entnehmen. Laut der Konfigurationstabelle B.2 der FSSP-300-Sonde sind es  $1,05\mu\text{m}$ , wobei der Fehler hier größer als bei den üblichen Bin-Grenzen sein sollte. Es kann nicht behauptet werden, dass diese Grenze genau ist, weil sie in den nicht eindeutigen Bereich der Mie-Kurve hineinragt. Gleichzeitig, sollte der FSSP-300 Bin in seiner zusammengefassten Fassung bleiben - Version c) in der Abbildung 4.9. Da sich je nach Umgebungstemperatur die Parameter der STS-Mode ändern, ist diese Version universeller, wenn auch mit geringerer Größenauflösung.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Diskrepanz der beiden FSSPs unterhalb von  $1,9\mu\text{m}$ , durch ein Zusammentreffen von drei Effekten zustande kommt: sehr steiler Anstieg der Partikelkonzentration zu kleineren Partikeln (STS-Mode), Ambivalenz in der Mie-Kurve (Abbildung 4.8) und die Detektionsgrenze des FSSP-100, die etwas oberhalb des nominellen Wertes lag. Der Brechungsindex für die STS-Kurve ( $N = 1,42$ ) in der Abbildung 4.8 wurde aus Krieger et al. 2000; Luo et al. 1996 entnommen, wobei dieser Wert von dem  $\text{HNO}_3$ -Anteil im Lösungströpfchen abhängt. Der  $\text{HNO}_3$ -Anteil im STS-Partikel hängt unter anderem von der Umgebungstemperatur ab.

Als Grundlage für die Schwellenwerte der FSSPs wurde der Brechungsindex für NAT genommen. Labormessungen des Brechungsindex von NAT liegen je nach Messmethode (und  $\alpha$  oder  $\beta$  Kristallstruktur) zwischen 1,46 und 1,51 (Middlebrook et al., 1994; Toon et al., 1990). In der aktuellen Arbeit wurde ein Mittelwert von 1,48 verwendet. Streukurven für STS und NAT unterscheiden sich vor allem für Partikeldurchmesser zwischen 1 und  $3\mu\text{m}$ , gleichzeitig musste dieser Bereich in breite Bins zusammengefasst werden. Unterhalb von  $1\mu\text{m}$ , wo ein Großteil der STS-Mode liegt, stimmen die Streuquerschnitte sehr gut überein, und der Größenfehler beträgt dort etwa 10%.

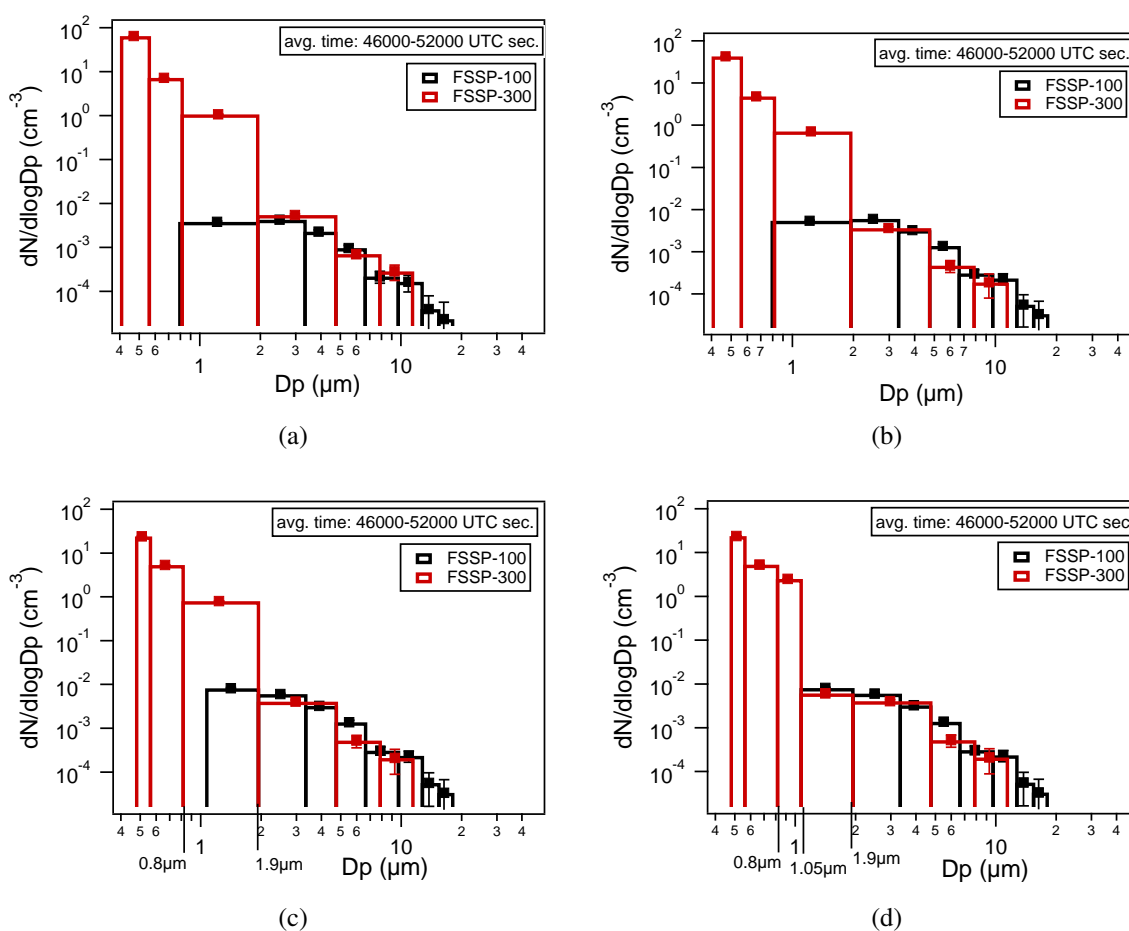


Abb. 4.9: Evolution der FSSP-Datenauswertung anhand der gesamten PSC Messung im ersten Flug am 17. Januar. a) vor den Korrekturen. b) mit Korrekturen des Messvolumens. c) Endfassung. d) Version zur Erklärung bzw. Auflösung der Diskrepanz beider FSSPs. Fehlerbalken beinhalten nur den zählstatistischen Fehler.

In der Abbildung 4.9 sind einzelne Evolutionsstufen der Auswertung dargestellt:

a) nach b): Korrektur der Messflächen.

c): Anheben der Detektionsgrenze beim FSSP-100 und Entfernen des vierten FSSP-300 Kanals.

d): Version zur Erklärung bzw. Auflösung der Diskrepanz beider FSSPs. Durch die Annahme und die Position des Minimums in der Streuquerschnittskurve wurde der Bin von 0,8 bis 1,9  $\mu\text{m}$  in der Abbildung (c) in zwei Bins zerlegt, deren Grenzen in der Abbildung d) bei 0,8 bis 1,05  $\mu\text{m}$  und bei 1,05 bis 1,9  $\mu\text{m}$  liegen.

Die besprochenen Korrekturen sind in der Tabelle B.2 rot markiert. Die oben beschriebenen Korrekturen durchliefen mehrere Stufen mit teilweise unterschiedlicher Reihenfolge, was Auswirkungen auf viele Zwischenergebnisse hatte. Diese iterative Vorgehensweise erwies sich als nötig, um die besten Korrekturen zu finden.

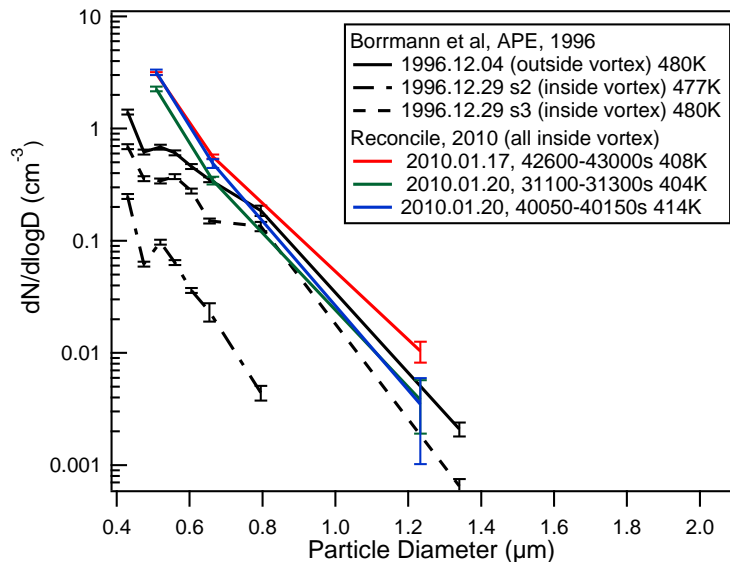


Abb. 4.10: Vergleich mit älteren Daten der FSSP-300. Hintergrund-Konzentrationen aus RECONCILE und APE-1996-Kampagne aus Borrmann et al. 2000b. Die Fehlerbalken beinhalten nur den zählstatistischen Fehler. Die Größenverteilung „s3“ vom 29. Dezember zeigt die niedrigsten Konzentrationen, die während der APE-Kampagne gemessen wurden. Alle gezeigten RECONCILE-Größenverteilungen wurden in inneren des polaren Vortex aufgenommen.

Die Abbildung 4.10 zeigt drei FSSP-300 Größenverteilungen im Vergleich zu früheren Messungen des gleichen Instruments während der APE-1996 Kampagne, ebenfalls im polaren Winter der Nordhemisphäre (Borrmann et al., 2000b). Für diesen Vergleich wurden aus RECONCILE-Messungen nur Zeitintervalle in Messungen mit Hintergundaerosol ausgesucht, bzw. Zeitintervalle, in denen keine PSC-Partikel mit Durchmessern größer als



$2\mu\text{m}$  vorkamen. Man muss dabei berücksichtigen, dass die Messungen bei unterschiedlichem potentiellen Temperaturen<sup>7</sup> und meteorologischen Situationen, wie z.B. der Temperaturen, erfolgten. Dennoch unterstützt dieser Vergleich die Vertrauenswürdigkeit der neuen FSSP-300 Messungen nach Anwendung der Korrekturen, denn die Größen der Hintergrundaerosolpartikel liegen gerade in dem Bereich, in dem die Korrekturen angewandt werden müssen.

### 4.3.3 Messdaten der CDP-Sonde

Während der Messungen in der Stratosphäre, detektierte die CDP Sonde kaum Partikel, obwohl deren Vorkommen im Messbereich der CDP von den FSSPs nachgewiesen wurde. Diese Fehlfunktion konnte nicht eindeutig anhand der instrumentellen Peripheriedaten erklärt werden. Am Boden und in niedrigen Flughöhen waren keine Anomalien in der Messtechnik zu beobachten, wo die Partikeldetektion gut funktionierte. Letztendlich vermutete man niedrige Außentemperaturen von bis zu  $-90^{\circ}\text{C}$  als Ursache für die Fehlfunktion. Man beobachtete Temperaturwerte der Elektronik im Instrument-Ausleger, die bis auf  $-25^{\circ}\text{C}$  fielen, obwohl alle Instrument-Heizungen wie vorgesehen funktionierten.

Nach der RECONCILE Kampagne wurde das Problem auf leicht driftende Spannungen in der analogen Elektronik zurückgeführt. Die Grundspannung nach dem Vorverstärker driftete mit fallender Temperatur nur um 50mV nach oben, womit diese Spannung oberhalb der digitalen Schwelle für Partikeldetektion lag. Als Folge konnten keine Partikel detektiert werden.

Im Flug 5 am 25.01.2010 (und teilweise am 22.01.2010, Flug 3) hat die CDP allerdings nennenswerte Partikelanzahlen detektiert, was möglicherweise mit zahlreich vorkommenden großen Partikeln ( $D_p > 10\text{-}15\mu\text{m}$ ) erklärt werden könnte. Vermutlich konnten verhältnismäßig hohe Messpulse die Grundspannung (Baseline) zeitweise auf das korrekte Level bringen, was die Partikelmessung temporär wieder ermöglichte.

Während RECONCILE ist aufgefallen, dass DoF-verworfenen Counts bei der CDP-Sonde gut gezählt wurden, obwohl die Elektronik der beiden Fotodetektoren gleich aufgebaut ist. Selbst im Flug 5, in dem die CDP mit 103 gemessenen Partikeln besser funktioniert hat, ist das Verhältnis von DoF-verworfenen zu akzeptierten Counts mit 125 zu hoch. Daraus kann man schließen, dass sehr viele Partikel nicht ordnungsgemäß detektiert wurden. Es ist im

---

<sup>7</sup>die potentielle Temperatur  $\theta$  beinhaltet das Gravitationspotential. Bei reinem adiabatischen Prozess durch Auf oder Abstieg des Luftpockets bleibt die potentielle Temperatur konstant.

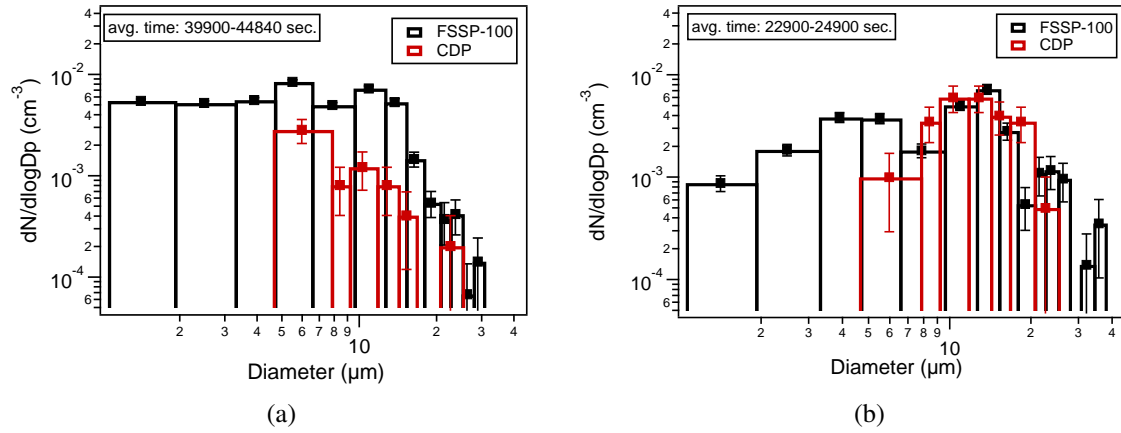


Abb. 4.11: Größenverteilungen von Wolkenelementen innerhalb von polaren Stratosphärenwolken gemessen von FSSP-100 (schwarz) und CDP (rot). a) aus RECONCILE Flug # 3. b) RECONCILE Flug # 5.

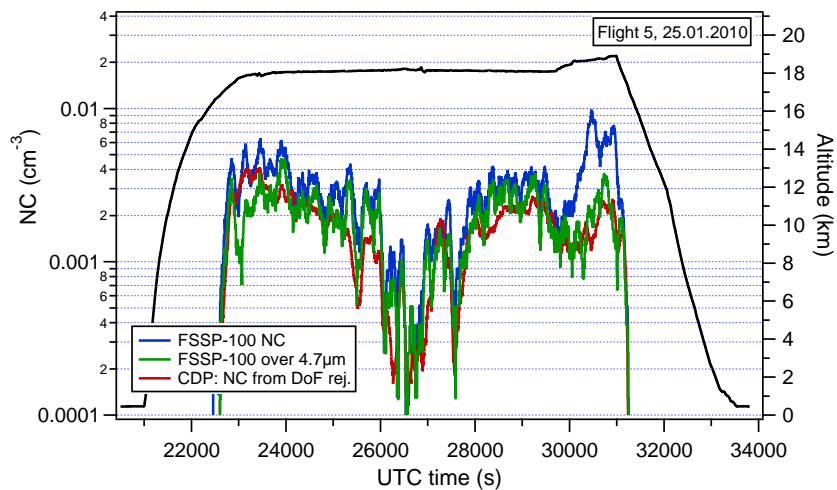


Abb. 4.12: Anzahlkonzentration der FSSP-100 Sonde im Vergleich zur äquivalenten Konzentration der CDP-Sonde, die aus der Zeitreihe der DoF-verworfenen Partikel abgeleitet wurde.

Vergleich mit der FSSP-100-Größenverteilung in Abbildung 4.11b) zu beobachten, dass fehlende Partikel einen Durchmesser kleiner als ca.  $8\mu\text{m}$  gehabt haben müssen. Das ist im Vergleich mit der FSSP-100-Größenverteilung in der Abbildung 4.11b) zu beobachten. Im Teil a) der gleichen Grafik, ist der Flug 3 am 22.01.2010 mit 31 gemessenen Partikeln gezeigt (siehe Tabelle 4.1). Andere RECONCILE-Messungen der CDP, werden aufgrund der beschriebenen Probleme für die wolkenphysikalische Interpretation der Messungen außer Acht gelassen. Dennoch ist es bemerkenswert, dass die Partikelmode zwischen 10 und  $20\mu\text{m}$  eine sehr gute Übereinstimmung mit den FSSP-100 Daten zeigt, was als weiteres Indiz die Vertrauenswürdigkeit der FSSP Messung unterstützt.

Es ist klar, dass die Anzahl der DoF-verworfenen Partikel keine Information über Partikelgrößen enthält. Mit der Annahme, dass die Zählung der DoF-verworfenen Ereignisse gut funktioniert hat, kann man aus dieser Anzahl eine Anzahlkonzentration für den gesamten Messbereich der CDP-Sonde abschätzen, die sich bei korrekter Messung ergeben hätte. Aus der Grafik 3.21 (Messung bei der VERDI-Kampagne) kann man ein DoF-Verhältnis für Partikelgrößen um  $20\mu\text{m}$  von ca. 25 ablesen. Dividiert man die Zeitreihe der Anzahl der verworfenen Partikel durch dieses Verhältnis und das Messvolumen der Sonde, ergibt sich die Zeitreihe für die Anzahlkonzentration - rote Kurve in der Abbildung 4.12. Das Vorteilhafte an dem Beispiel ist eine sehr gute Zählstatistik des Ergebnisses<sup>8</sup>, welches wiederum sehr gut die FSSP-100 Daten bestätigt. Die untere Detektionsgrenze der CDP liegt bei ca.  $3\mu\text{m}$ , oder unter sehr tiefen Temperaturen, wie während RECONCILE, etwas höher - aus dem Grund wird die rote Kurve in der Abbildung 4.12 mit der Partikelkonzentration der FSSP-100 oberhalb von  $4,7\mu\text{m}$  verglichen.

Die Bin-Grenzen für NAT wurden aus den Schwellenwerten für den Brechungsindex von Wasser umgerechnet. Das heißt, dass die Messung mit der Konfigurationstabelle, der ein Brechungsindex von Wasser zugrunde lag, durchgeführt wurde. Erst bei der Auswertung wurde ein anderer Brechungsindex für die Ermittlung der Bin-Grenzen verwendet; im Fall der RECONCILE-Kampagne der von NAT. Anschaulich ist diese Umrechnung in der Abbildung 4.13 dargestellt - die digitalen Schwellenwerte bleiben dort unverändert. Für NAT ergeben sich für gleiche Streuquerschnitte im Ergebnis deutlich größere Partikel, als bei der Annahme von Wasser- oder Eis-Partikeln. Wegen einer sehr begrenzten Zählstatistik wurden im Fall der RECONCILE-Daten CDP-Bins paarweise zusammengefasst. Bei den ESSENCE-Daten wurde die Rohauflösung mit 30 Größen-Bins beibehalten. Die geschilderte Vorgehensweise zum Erstellen der Bin-grenzen unterscheidet sich von der FSSP-Einstellung. In der bisherigen Vorgehensweise wurden die FSSPs vor den Messfü-

---

<sup>8</sup>im Flug am 25.01.2010 hat die CDP Sonde ca. 13000 DoF-verworfenen Partikel gezählt.

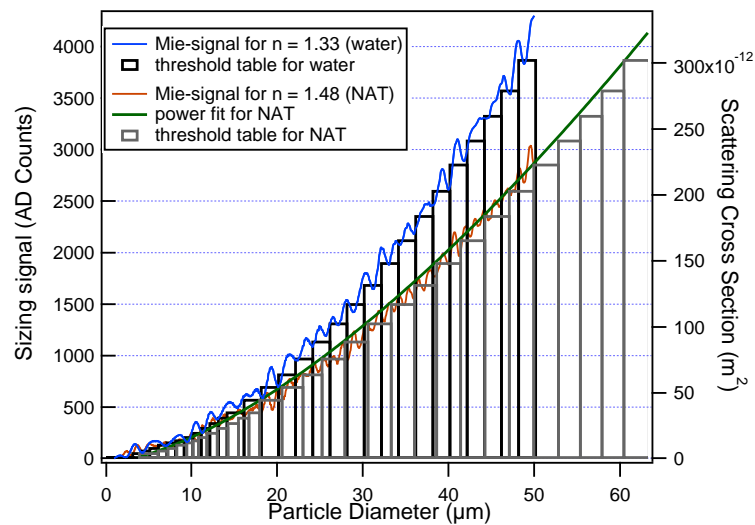


Abb. 4.13: Mie-Streuquerschnitte für die CDP-Sonde: Umrechnung von Kanalgrenzen aus dem Brechungsindex von Wasser in das von NAT unter Beibehaltung der ADC-Schwellen.

gen mit Schwellenwerten konfiguriert, den ein angenommener Brechungsindex (z.B. von NAT) zugrunde lag. Dabei wurden die Uneindeutigkeiten der Mie-Kurve berücksichtigt, so dass bei unterschiedlichen Brechungsindex-Konfigurationen sowohl die Binngrenzen als auch die zugehörigen digitalen Schwellenwerte neu ermittelt wurden.

Unklar ist, ob die Größenbestimmung der CDP-Sonde möglicherweise wegen der geringeren Laserleistung unter stratosphärischen Bedingungen, wie das instrumentelle Haushaltsdaten andeuten, korrekt funktionierte.

#### 4.3.4 Messdaten der CIP grey scale Sonde

Entgegen aller Erwartungen hat die CIPgs Sonde PSC Partikel in Form von Schatten-Bildern detektiert. Von echten formauflösenden Schatten-Abbildungen der PSC Partikel, kann man nicht sprechen, da die Bilder nur aus wenigen Pixeln bestehen. Die meisten in PSCs detektierten Ereignisse bestehen aus zwei oder vier Pixelelementen. Nur sehr wenige Bilder weisen 6-8 Pixel auf. Nominell beträgt die Auflösung der CIPgs Sonde  $15\mu\text{m}$ . Weiterhin stellt man fest, dass etwa 90% aller Bilder ausschließlich in der ersten Graustufe detektiert wurden. Das bedeutet, dass die Ausleuchtung der Fotodioden um mehr als 35 aber um weniger als 50% durch Abschattung abgeschwächt wurde. Mit Daten der 50%-Abschattungsstufe hätte man etwa 10 Mal weniger Bilder detektiert: 13 Bilder im Flug 5

am 25.01.2010 und ansonsten drei, fünf und ein Bild in den Flügen am 20., 22., und 24. Januar.

Selbst für die Präsenz von Bildern in der 35%-Abschattung, liegt zunächst der Verdacht nahe, es könnte sich um Rauschen handeln. Nach der Durchsicht der Daten, stellt man aber fest, dass die CIPgs-Sonde während RECONCILE über Stunden hinweg im Flug keinen einzigen Bildpunkt speicherte, wenn es auch laut FSSP-Daten, keine PSC-Partikel in dem für die CIPgs-Sonde breit gefassten Messbereich gab.

Das muss nicht immer der Fall sein. Man beobachtet bei der CIPgs-Sonde gelegentlich Rauschen in Form von einzelnen oder doppelten Bildpunkten, die zusätzlich von bestimmten Fotodioden häufiger ausgelöst werden. Auch ohne Rauschen, muss man annehmen, dass die Empfindlichkeit und entsprechend die Bildhäufigkeit einzelner Fotodioden des Zeilensensors unterschiedlich ist. Dadurch würden gleich große Partikel verschiedene Sensorelemente mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit triggern. Dieser Aspekt mag eine genaue Aussage über die minimale Partikelgröße, die gerade noch detektiert werden kann, schwierig machen.

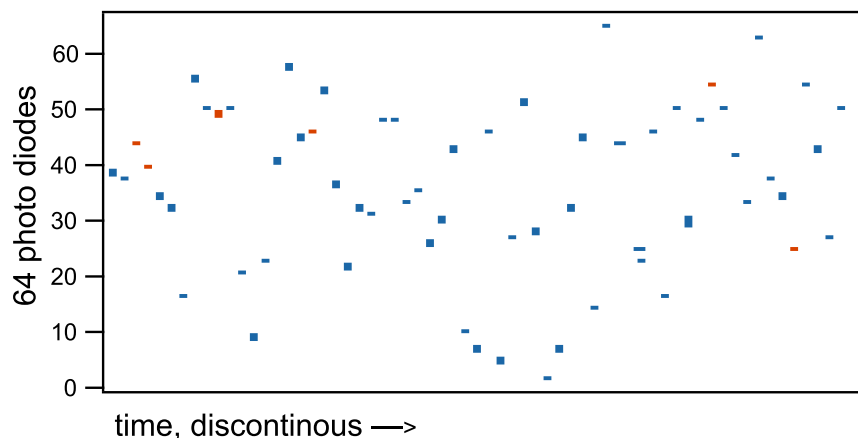


Abb. 4.14: Bilder der CIP grey scale Sonde, die in einer PSC-Wolke in etwa 30 Minuten detektiert wurden. Reconcile Flug #5, 25.01.2010. Die Farben der Pixel im Bild markieren die Graustufen der drei Schwellenwerte. Blau steht für die erste Graustufe bei 35% und rot für die zweite Graustufe bei 50%. Die dritte Graustufe für mehr als 65%-Abschattung kommt hier nicht vor.

Insgesamt hat die CIPgs je nach Flug zwischen 30 und 150 Bildereignisse detektiert, was eindeutig in PSCs mit großen  $\text{HNO}_3$ -haltigen Partikeln erfolgte. Das wird durch FSSP- sowie durch SIOUX-Messungen belegt. In der Abbildung 4.14 ist ein Beispiel mit der höchsten Dichte von solchen Bildereignissen im fünften RECONCILE-Flug (25.01.2010) dargestellt. Es wurden hierbei 62 Partikel in einer halben Stunde gemessen. Die Abbil-

dung zeigt nur schematisch, wie die Bilder im Speicherpuffer gespeichert wurden. Die Zeitachse zeigt die Reihenfolge der Messung, und zwischen den Bildern können beliebige Zeitabstände liegen. Nur zusammenhängende Pixel, oder Pixel in gleichen vertikalen Zeilen gehören zur gleichen Zeit.

Es stellt sich die Frage, ob man aus den Daten Partikelgrößen und Konzentrationen gewinnen kann. Hier sind folgende Faktoren von Bedeutung: Die Messfläche einer Optical Array Probe (OAP) wie der CIPgs-Sonde wächst quadratisch mit der Partikelgröße. Gleichzeitig ist die Größenbestimmung anhand eines oder weniger Pixel jenseits dessen, wofür das Instrument entwickelt wurde. Wenn man annimmt, dass es sich um Partikel mit einem Durchmesser von  $20\mu\text{m}$  handelt, ergibt sich nach der Beziehung für die Tiefenschärfe einer OAP (Gl. 4.5 mit  $Z_{max} = 3$ , Knollenberg 1970) eine Messfläche von  $0,88\text{mm} \times 0,96\text{mm} = 0,84\text{mm}^2$  ( $\text{DoF} \times 15\mu\text{m} \times 64$  Pixel). Das ist das Doppelte der Messfläche der FSSP-100. Für eine Abschätzung für Partikeldurchmesser von  $15\mu\text{m}$  halbiert sich die Messfläche fast, und entspricht damit ungefähr der der FSSP-100. Ein Vergleich der Anzahl von Bildereignissen mit den FSSP Daten in der Tabelle 4.3 zeigt, dass die Partikelzahlen für beide Abschätzungen vergleichbar sind. Sie korrelieren sogar je nach Flug mit den zwei vorgeschlagenen Grenzen für Partikeldurchmesser, oberhalb derer Partikel gezählt wurden. Wenn viele FSSP-100-Counts für Partikeldurchmesser größer  $20\mu\text{m}$  vorkommen, ist die Anzahl der CIPgs Bilder etwa drei Mal höher als der FSSP Daten. Hier scheint die Messfläche der CIPgs größer aus der Abschätzung zu sein, was mit nur leicht größeren Partikeln oder einer etwas höheren Tiefenschärfe in der 35%-Abschattungsstufe zu erklären wäre. Für Flüge, in denen erst oberhalb von  $15\mu\text{m}$  nennenswerte Partikelanzahlen von den FSSPs gemessen wurden, stimmt die Abschätzung der CIPgs-Messfläche ebenfalls gut, da man in diesem Fall einen kleineren Durchmesser in die Gl. 4.5 einsetzen müsste, z.B. wie vorhin  $15\mu\text{m}$ .

Mann muss berücksichtigen, dass die obige Diskussion sich teilweise auf die Partikel-Größenbestimmung der FSSPs bezieht, die auch von messtechnischen Aspekten der FSSPs, wie Partikelformen und Brechungsindizes abhängt. Die obige Unterscheidung zwischen  $15$  und  $20\mu\text{m}$  ist dennoch sehr eindeutig, auch wenn die absoluten Größenangaben fehlerbehaftet sein können.

$$\text{DoF} = \pm Z_{max} R^2 / \lambda \quad (4.5)$$

Aus den Daten, die in Abbildung 4.14 dargestellt sind (Flug am 25.01.2010), und der Messfläche ermittelt aus Gleichung 4.5 erhält man für die Partikelkonzentration  $NC =$

$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ . Das liegt nahe an der FSSP-100-Messung, wie man in der Abbildung A.29 erkennen kann. Dort liegt die schwarze Kurve für die Anzahlkonzentration der FSSP-100 für Partikeldurchmesser oberhalb von  $12,5 \mu\text{m}$  bei etwa  $10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ , und damit oberhalb der Abschätzung für CIPgs. Daher kann man behaupten, dass die Detektionsgrenze der CIPgs bei ungefähr  $15 \mu\text{m}$  lag, wobei dann aber die CIPgs auch deutlich größere Partikeldurchmesser detektiert hat.

Flight #	CIPgs Images	FSSP Dp > 20 $\mu\text{m}$	FSSP Dp > 15 $\mu\text{m}$
1	-	-	-
2	31	5*	20*
3	55	16	59
4	22	3	26
5	149	45	111

Tab. 4.3: Vergleich der Anzahl der CIPgs-Bilder mit der Anzahl der großen FSSP-100-gemessenen Partikeldurchmesser. \*FSSP-300-gemessene Partikelanzahl, die zur besseren Vergleichbarkeit entsprechend dem Unterschied im Messvolumen auf das FSSP-100-Niveau umgerechnet wurde.

Gerade in Anbetracht der kontrovers hohen Partikeldurchmesser anhand der FSSP-Messung, sind die CIPgs-“Bilder“ eine sehr willkommene unabhängige Bestätigung hoher Partikeldurchmesser, und zwar mit einer anderen optischen Messmethode. Partikeldurchmesser größer  $15\text{-}20 \mu\text{m}$  sind für PSCs (zumindest abgesehen von Eis-Partikeln) aus mehreren Gründen strittig, was im letzten Teil dieses Kapitels diskutiert wird.

Weiterhin detektierte die CIPgs-Sonde während der PSC-Flüge 6-Pixel-Bilder und insbesondere 3 Pixel-breite Bilder (also zwei Pixel in Flugrichtung) gerade in den Flügen, in denen FSSP-Partikeldurchmesser im Bereich von  $30 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Im dritten (22.01.2010) und fünften (25.01.2010) RECONCILE Flug gab es entsprechend eins und vier von solchen 3-Pixel-breiten Bildereignissen. Im fünften Flug gibt es sogar ein Bild, das aus 8 Pixeln besteht. Im gleichen Flug können zwei Bilder als Beugungsmuster eines Partikels gedeutet werden, da sie in gleichen Bildzeilen im Abstand von nur zwei Pixeln erscheinen (Abbildung 4.14). Eine Koinzidenz von zwei Partikeln, die so nah sein müssten, ist extrem unwahrscheinlich. In dem selben Flug finden sich in den FSSP-100 Daten zwei Ereignisse mit Partikeldurchmessern von  $36 \mu\text{m}$ . Insgesamt korrelieren auch die Zeitreihen der CIPgs und FSSP Messungen, soweit das die Zählstatistik erlaubt, sehr gut. Das kann man im Anhang in Abbildungen wie A.11 für jeden Messflug mit der CIPgs sehen.

## 4.4 Zusammenfassende Darstellung der Wolkenpartikel-Messungen

Für eine Diskussion der Ergebnisse haben sich im Lauf der Arbeit mit den RECONCILE-Daten einige Darstellungen der Messdaten herausgebildet, die eine praktische und vollständige Übersicht möglichst vieler Parameter beinhalten. Viele Grafiken beinhalten teilweise Messdaten anderer Instrumente oder abgeleitete Größen, die von Bedeutung sind. Eine möglichst standardisierte Auswahl einiger Grafiken für jeden Messflug befindet sich im Anhang, die allerdings nur eine enge Auswahl an atmosphärischen Größen wiedergibt.

### 4.4.1 Reconcile-Flüge

1. Da die Temperatur den wichtigsten Parameter darstellt, der die Bildung von PSC Wolken antreibt, wurde in den jeweils ersten Übersichtsgrafiken der Flugpfad des Forschungsflugzeugs mit der Lufttemperatur auf 50hPa gemeinsam abgebildet (Abbildung A.1,A.7,A.15,...). Die Temperaturverteilung stammt aus der offen zugänglichen ECMWF-Datenbank<sup>9</sup>. Das Druckniveau von 50hPa liegt etwas oberhalb der maximalen Flughöhe der Geophysica, ist aber das dem Flugniveau nächstgelegene verfügbare im ECMWF-Datensatz. Im Temperaturverlauf aller geographischen Grafiken zeigt sich sehr gut die Vortex-Dynamik. Der Kältepool entspricht dabei dem polaren Vortex. Eine andere für den Vortex charakteristische Größe (z.B. potentielle Vortizität) sieht qualitativ ähnlich aus.

Weitere Abbildungen beinhalten Zeitreihen der Messflüge. In allen Zeitreihen ist als schwarze Kurve die Flughöhe über Grund, bzw. das Flugprofil eingezeichnet. In allen Abbildungen wurden troposphärische Wolken, die manchmal beim Auf- und Abstieg der M-55 von den Partikelinstrumenten gemessen wurden, zur besseren Übersicht ausgelassen. Die Anzahldichten der Partikel in troposphärischen Wolken würden meistens weit außerhalb der für PSCs gewählten Achsenskalierung liegen.

2. In den Abbildungen wie 4.15 sind Anzahlkonzentrationen anhand der FSSP-Messungen zusammen mit einigen Temperaturen gezeigt. Falls FSSP-300-Daten vorhanden sind, ist zum Vergleich die Zeitreihe der Partikelkonzentration  $n_{15}$  des COPAS zusätzlich gezeigt. Diese Konzentration beinhaltet die Anzahl pro Kubikzentimeter der Partikel mit Durchmesser  $15\text{nm} < D_p < \approx 5\mu\text{m}$  (siehe Weigel et al. 2009). Der Verlauf der Zeitreihe der

---

<sup>9</sup>ERA-Interim Reanalyse, <http://data-portal.ecmwf.int/>



FSSP-300-Konzentration sollte folgendermaßen interpretiert werden: Da die überwiegende Anzahl der mit der FSSP-300 gemessenen Partikel im sub-mikrometer Bereich liegt, ist der Partikelanteil, der vom Messbereich der FSSP-300 erfasst wird, für den Verlauf der Gesamtkonzentration ausschlaggebend. Im Vergleich zur FSSP-300-Messung weist die Gesamtkonzentration der Hintergrund-Aerosolpartikel anhand der COPAS-Messung deutlich geringere Variabilität auf.

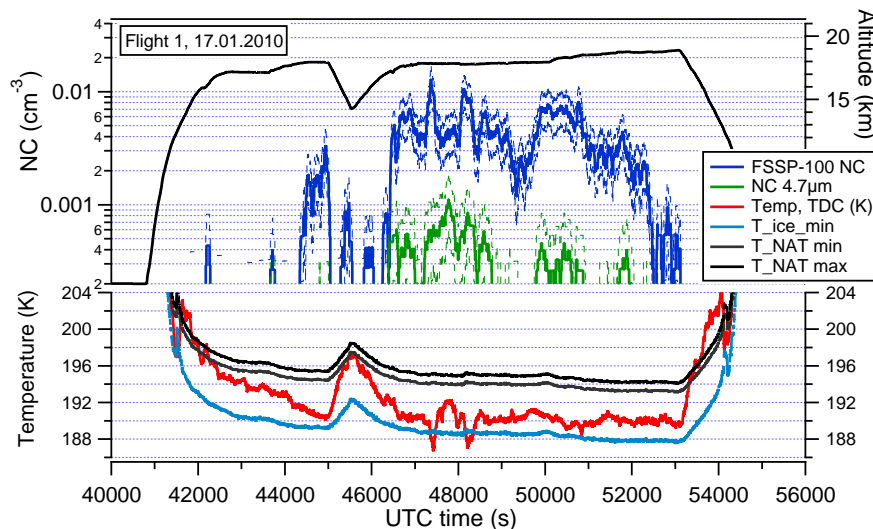


Abb. 4.15: RECONCILE Flug #1: Anzahldichten anhand der Messungen der FSSP-100-Sonde (NC, blau und grün). Gestrichelt markiert sind die Fehlerkurven, die den zählstatistischen Fehler und einen Fehler des Messvolumens von 20% beinhalten. Lufttemperatur (rot), NAT-Gleichgewichts-Temperatur  $T_{NAT}$  max/min (schwarz) und Frostpunkt  $T_{ice}$  (hellblau). Hier sind die Gasphase- $NO_y$ -Daten des SIOUX-Instruments nicht verfügbar, daher werden zwei  $NO_y$ -Werte von 5ppb ( $T_{NAT}$  min) und 10ppb ( $T_{NAT}$  max) angenommen. Zusätzlich wurde der Anteil von  $HNO_3$  am  $NO_y$  von 0,75 angenommen.

Für Partikeldurchmesser oberhalb von  $2\text{-}3\mu\text{m}$ , ist die FSSP-Zählstatistik gegenüber dem Submikrometer-Bereich um 3-4 Größenordnungen schlechter, so dass Einzelwerte der Zeitreihen mit über 100 oder 200 Sekunden gemittelt werden müssen und dabei immer noch einen statistischen Fehler von ca. 20% aufweisen. So können Fluktuationen der Konzentration, die man in vielen Abbildungen beobachten kann, teilweise statistischer Natur sein. Die Abbildungen zeigen oft mehrere Zeitreihen jeweils zur Anzahlkonzentration von Partikeln mit Durchmessern oberhalb einer bestimmten Größe - Beispielsweise die grüne Kurve für Anzahldichten der Partikel mit Durchmessern oberhalb von  $4,7\mu\text{m}$ . Man erkennt somit, dass in vielen Flugabschnitten der FSSP-100-Messung kleinere Partikel kaum gemessen wurden.

Neben der Anzahlkonzentration ist in der Abbildung 4.15 die Umgebungstemperatur angegeben. Parallel dazu sind Gleichgewichts- bzw. Existenz-Temperaturen von NAT- und Eis-Phasen (Frostpunkttemperatur) eingetragen. Die  $T_{NAT}$  wurde basierend auf den Ergebnissen der Labormessungen von (Hanson and Mauersberger, 1988) berechnet. Da in dieser Rechnung der Partialdruck von  $\text{HNO}_3$  eingeht, der anhand der SIOUX-Messung nicht immer verfügbar war, wurde für das Mischungsverhältnis der  $\text{HNO}_3$ -Gasphase eine obere und untere Grenze abgeschätzt. Für die obere Grenze sind 10ppm  $\text{NO}_y$  und untere 5ppb  $\text{NO}_y$  mit einem  $\text{HNO}_3$  Anteil von 75% (Wetzel et al., 2012) verwendet worden. Der Wasserdampfpartialdruck, der in die Berechnung von  $T_{NAT}$  und  $T_{ice}$  eingegangen ist, wurde durchgehend den Messdaten des FISH-Instruments entnommen<sup>10</sup>. Der Frostpunkt wurde mit der Parametrisierung von Marti and Mauersberger 1993b berechnet.

3. In den Abbildungen vom Typ A.11 sind Zeitreihen der CIPGs Bildereignisse anhand der Pixelanzahl pro Bild dargestellt. Da es sich dabei um eine recht überschaubare Anzahl von Bildern handelt, lassen sich die einzelnen Bildereignisse als Daten-Kreuze gut erkennen. Zum Vergleich ist in den gleichen Abbildungen die FSSP-Konzentration oberhalb einiger Partikeldurchmesser angegeben. Ebenso wurde für längere Zeitabschnitte die Konzentration der CIPGs-Messung abgeschätzt. Da, die Messfläche der CIPGs abhängig von Partikeldurchmesser ist, wurden für deren Berechnung zwei Durchmesser von 15 und  $20\mu\text{m}$  verwendet.

4. In den Grafiken vom Typ 4.16 sind die FSSP-gemessenen PSC-Partikel als einzelne schwarze Punkte dargestellt. Hier sind Datenpunkte maximaler Partikeldurchmesser ebenfalls selten und ergänzen gut die Zeitreihen der CIPGs-Bildereignisse. Die Ordinate der Abbildung ist der optische Partikeldurchmesser der FSSP-Messung. Neben den Partikel-Datenpunkten sind dort einige abgeleitete Durchmesser als durchgezogene Kurven eingezeichnet. Der geometrische Durchmesser hat nur für einen bestimmten Messbereich eines Partikel-Instruments Vergleichbarkeit. Der Volumen-gewichtete Durchmesser ist in dem Fall vom Messbereich weniger abhängig. Dort gehen einzelne Partikeldurchmesser  $Dp_i$  nach  $\sum Dp_i^4 / \sum Dp_i^3$  ein. Eine weitere Größe ist die Bin-Grenze, oberhalb derer 90% des Partikelvolumens enthalten sind: die Kurve heißt in der Legende der Abbildung „10% of Volume“.

<sup>10</sup>RECONCILE-Datenbank; Nicole Spelten, Martina Krämer, Forschungszentrum Jülich, 2012.

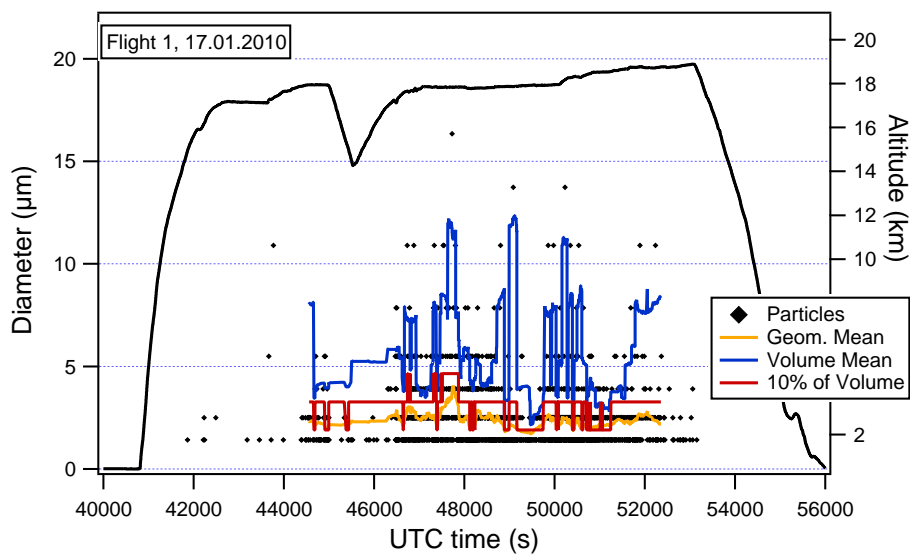


Abb. 4.16: RECONCILE Flug #1 am 17.01.2010: Partikeldurchmesser der FSSP-100-Messung und drei abgeleitete Durchmesser, die fortlaufend aus 50 Partikeln berechnet wurden. Geometrisches Mittel (gelb), volumen-gewichtetes Mittel (blau), Bin-Grenze unterhalb derer 10% des gemessenen Partikelvolumens liegen (rot).

Für die Berechnung der abgeleiteten Durchmesser wurden immer fortlaufend 50 Partikel zusammengefasst, um statistisch repräsentative Werte zu erhalten. Eine Mittelung mit fester Mittelungszeit wäre hierzu weniger flexibel gewesen. Alle Volumen-Berechnungen gehen immer von sphärischen Partikeln aus. Die daraus resultierenden Ergebnisse können als Referenzwerte betrachtet werden, wohl wissend, dass gerade große, feste Partikel ( $D_p > 10\mu\text{m}$ ) stark von der sphärischen Form abweichen können. Dabei muss man berücksichtigen, dass der Partikel-Größenbestimmung mittels FSSP auch die Annahme von sphärischen Partikeln zu Grunde lag. Auf die Partikelvolumen anhand der Annahme der Sphärizität wird in der Diskussion der Ergebnisse eingegangen (Abschnitt 4.6).

5. Ebenfalls mit der Annahme  $\text{Volumen} = \frac{4}{3}\pi R^3$  ( $R$  = Partikelradius) ist das Volumen der Partikelphase in den Abbildungen vom Typ A.13 als Zeitreihe berechnet worden. In die Rechnung sind ausschließlich Partikel mit Durchmessern oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  eingegangen. Diese Grenze wurde gezogen, um damit weitgehend nur feste,  $\text{HNO}_3$ -haltige Partikel zu betrachten, die zur Denitrifizierung der polaren Stratosphäre beitragen können. Der genaue Wert der unteren Grenze von  $1,9\mu\text{m}$  macht für das berechnete Volumen der Partikelphase einen geringen Unterschied aus, da dort entsprechend  $V \propto D_p^3$  maximale Partikelgrößen am stärksten eingehen.

Im weiteren Schritt wurde angenommen, dass Partikel mit Durchmessern oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  (bzw. das oben vorgestellte Volumen der Partikelphase) aus NAT bestehen. Mit der Dichte von NAT =  $1,62\text{g/cm}^3$  (Taesler et al., 1975) lässt sich abschätzen, wie viel  $\text{HNO}_3$  in der Partikelphase enthalten ist. Für den anschaulichen Vergleich wurde das Ergebnis in das Mischungsverhältnis in Einheiten von „parts per billion“ (ppb) bzw. nmol/mol umgerechnet. Dazu wurden entlang des Fluges gemessene Werte des Luftdrucks und der Lufttemperatur benutzt (Rechnungsweg im Anhang, Abschnitt C.2). Das bedeutet, die grüne Kurve in der Abbildung A.13 ist das Mischungsverhältnis von  $\text{HNO}_3$ , das beim Verdampfen der Partikel zusätzlich zur Gasphase der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) beitragen würde. Diese Werte lassen sich mit der in-situ Messung des SIOUX-Instruments, der MIPAS-Messung oder mit Modellergebnissen<sup>11</sup> vergleichen. Das Volumen der Partikelphase anhand der FSSP-300 Messung für Partikel mit Durchmessern unterhalb von  $1,9\mu\text{m}$  wird im Abschnitt 4.6 behandelt.

Zeitreihen der Partikelvolumina und der abgeleiteten  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnisse wurden über 500 Sekunden gemittelt<sup>12</sup>. Besonders lange Mittelungszeiten sind gerade für Volumen-Zeitreihen wegen  $V \propto Dp^3$  nötig, da ein relativ großer Anteil des Volumens in den seltenen, großen Partikel enthalten ist. Man erhält sonst Spitzen in den Zeitreihen, die von einzelnen großen Partikeln an statistisch zufälligen Stellen verursacht wurden.

6. Vollständigkeitshalber sind Werte der  $\text{NO}_y$ - (SIOUX) und Wasserdampf-Messung (FISH-Instrument) in der Abbildung A.6 aufgeführt.  $\text{NO}_y$ -Daten ( $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}_y^*$ ) sind eine Ausgabe des CLaMS-Modells<sup>13</sup> entlang des Flugpfades. Falls vorhanden, wurden auch in-situ Gasphasen-Messungen des SIOUX-Instruments aufgenommen. An der Unterscheidung von  $\text{NO}_y$  und  $\text{NO}_y^*$  anhand des CLaMS-Modells sieht man, dass das Modell Parametrisierungen für Nukleation und Sedimentation von  $\text{HNO}_3$ -haltigen Partikeln berücksichtigt.

#### 4.4.2 Essence-Flüge

Partikelmessdaten der ESSENCE-Kampagne wurden nach dem RECONCILE-Schema ausgewertet und in ähnlichen Abbildungen zusammengefasst. Während ESSENCE hat die CDP-Sonde durchgehend funktioniert. Da FSSP-100- und CDP-Sonden in ihren Messbe-

---

<sup>11</sup>in Modellen werden satellitengestützte Messungen assimiliert.

<sup>12</sup>Mittelungsmethode: „running average“, gleitendes Mittel.

<sup>13</sup>Jens-Uwe Groöf, Forschungszentrum Jülich und Groöf et al. 2013.

reichen bezüglich des Partikeldurchmessers ähnlich sind, wurden in einigen Abbildungen Messdaten beider Sonden zusammengefasst (Abbildung 4.17).

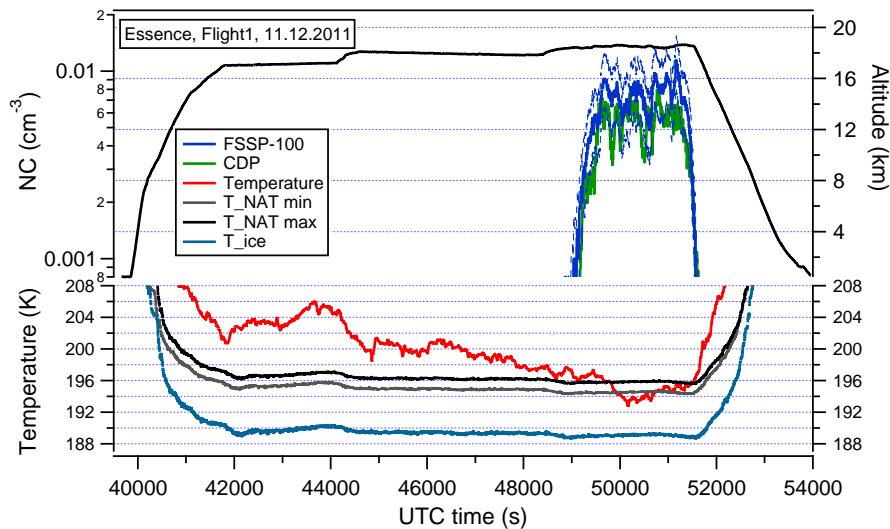


Abb. 4.17: CDP- und FSSP-100-Messungen des ESSENCE-Fluges am 11.12.2011: Anzahlkonzentrationen und Temperaturen.

Eine Neuerung für die ESSENCE-Abbildungen sind Verteilungen der Zeitintervalle zwischen den CDP-gemessenen Partikeln (Grundlagen in Abschnitt 2.5 und 3.2.2). Eine IPT-Verteilung<sup>14</sup> des gesamten PSC-Abschnitts des Fluges am 11.12.2011 ist in der Grafik 4.18 zu sehen. Eine entsprechende IPT-Verteilung für den zweiten ESSENCE-Flug am 16.12.2011 wird im Anhang in der Abbildung A.48 gezeigt. In beiden Verteilungen stellt man fest, dass zumindest innerhalb der begrenzten Zählstatistik bzw. des Messvolumens der CDP-Sonde, detektierte PSC-Partikel zufällig verteilt sind. Das spricht für die Robustheit der Messereignisse. Messartefakte, wie Doppelzählung der Partikel bzw. Rauschen würden anhand der erhöhten Anzahl von kurzen Intervallzeiten auffallen.

Die Zeitintervall-Verteilung folgt sehr gut der Poisson-Kurve, die mit einem einzigen Mittelwert der Partikelhäufigkeit im gesamten PCS-Abschnitt berechnet wurde. Anders formuliert: Entweder sind die großen PSC-Partikel entlang der Flugstrecke zufällig verteilt oder die Zählstatistik der Sonde reicht bei weitem nicht aus, eine räumlich feinskalige Struktur der PSC Wolke aufzulösen.

Vor diesem Hintergrund erscheinen Mittelungszeiten von 500 Sekunden und mehr nicht all zu groß. Damit sind beispielsweise drei Mittelungsintervalle im PSC-Abschnitt im ersten

<sup>14</sup>IPT: Inter Particle Time oder inter arrival time.

ESSENCE-Flug möglich, in denen sich die Größenverteilungen aber wenig unterscheiden.

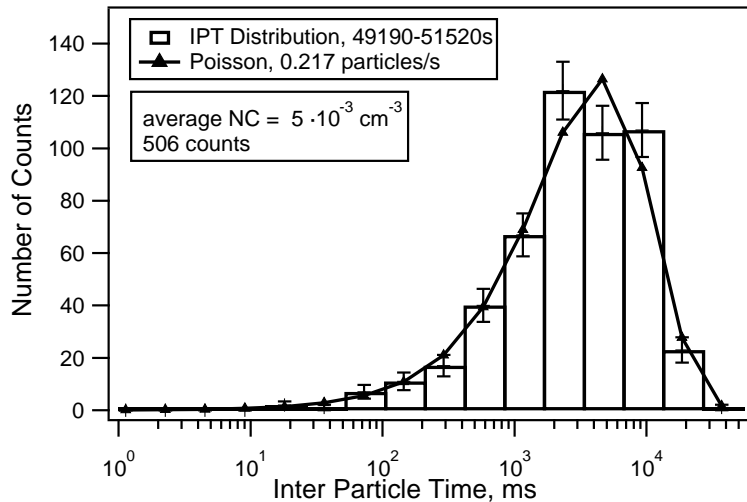


Abb. 4.18: Häufigkeitsverteilung der Partikel-Zeitabstände im PSC-Flugabschnitt, CDP-Messung während des Fluges am 11.12.2011.

Die Ergebnisse der CIPgs-Sonde waren während der ESSENCE-Flüge weniger konsistent als bei RECONCILE. Die Bildaufnahme war etwas verrauscht, besonders beim ersten Flug (11.12.2011). Beim zweiten Flug (16.12.2011) wurden im Vergleich zu den RECONCILE-Daten deutlich mehr Bildereignisse in PSCs detektiert - ca. 300 Bilder, was bezüglich der Partikelanzahl der FSSP-Messung die Erwartung um einen Faktor zwei übertrifft. Das zeigt, wie sensitiv das Messvolumen der ersten Abschattungsstufe der CIPgs auf instrumentelle Parameter wie optische Justage und Laser-Ausleuchtung des Fotodioden-Arrays reagiert. Möglicherweise ist auch in diesem Flug ein Teil der Partikelereignisse vom Rauschen verursacht.

#### 4.4.3 Vergleiche mit anderen Instrumenten

Eine einfache qualitative Vergleichsmöglichkeit bieten beispielsweise Daten des LiDAR-Instruments MAL. In der Abbildung A.9 ist die Messung des nach unten messenden LiDARs gezeigt. Man findet in dieser Abbildung Flugabschnitte mit geringer LiDAR-Rückstreuung, die sich mit geringen Anzahlkonzentrationen anhand der FSSP-300-Messung decken (siehe Abbildung A.8).

Eine übliche quantitative Vorgehensweise für Vergleiche der in-situ- mit Fernerkundungs-Messungen besteht darin, in-situ gemessene Spektren als Eingabe einer Vorwärtsrech-

nung der Licht-Rückstreuung mit LiDAR-Parametern zugrunde zu legen. Das heißt, aus der Partikelgrößenverteilung wird ein Messergebnis des LiDARs simuliert. Der zweite RECONCILE-Flug am 20.02.2010 wurde mit dem Ziel durchgeführt, einen synchronisierten Flug der M-55 Geophysica mit dem satelliten-gestützten LiDARs<sup>15</sup> durchzuführen. Der synchronisierte Flugabschnitt beider Messplattformen befindet sich entlang des kleinen Teilstücks am nördlichen Ende des dreieckförmigen Flugpfads (Abbildung A.7). Mit der in diesem Flugabschnitt gemessenen und gemittelten Größenverteilung (FSSP-300) wurde von M. Pitts<sup>16</sup> und L. Poole<sup>17</sup> eine Vorwärtsrechnung der Mie-Streuung durchgeführt, dessen Ergebnisse in der Abbildung A.10 zu finden sind. Die Übereinstimmung mit der LiDAR-Messung ist gut. Abgesehen von gezielt geplanten Flugrouten, lassen sich sehr selten CALIPSO-Trajektorien finden, die zeitlich und räumlich nah oder wenigstens stromaufwärts der Position einer in-situ PSC-Messungen liegen. Daher bleibt meistens nur die Option, Rückstreurechnungen anhand der in-situ-Messungen mit sehr vielen CALIPSO-LiDAR Messungen, die in einem Rückstreu-Depolarisation Phasendiagramm eingeordnet sind, zu vergleichen.

Die Messergebnisse von Infrarotspektrometern wie MIPAS oder CRISTA können nur mit Hilfe komplexer Strahlungsmodelle, in die Partikel-Größenverteilungen mit angenommenen Brechungsindizes und Formen der Partikel eingehen, interpretiert werden. Ein größeres Problem besteht darin, dass die angenommene Partikelform, die ebenfalls nicht unmittelbar aus einer FSSP-Messungen resultieren, auf solche Rechnungen und somit die Spektreninterpretation einen starken Einfluss haben. Man muss also unterschiedlichste Annahmen für Brechungsindizes und Partikelformen mehrerer Partikelmoden treffen, und zusätzlich Spektren um fehlende Partikel unterhalb des Messbereichs der FSSPs ergänzen. Möglicherweise kann mit solchen Methoden die Zusammensetzung und Morphologie von festen PSC-Partikeln aus einer Fülle an Erklärungsvorschlägen etwas eingeschränkt werden. CRISTA-Spektren schließen beispielsweise die Eis-Phase in FSSP-Größenverteilungen während RECONCILE aus<sup>18</sup>, die sich oberhalb der Flugzeugtrajektorie bei gegebenen Temperaturen durchaus hätte ausbilden können.

Sehr wichtige Messdaten sind mithilfe des vorwärts-gerichteten Einlasses des NOy-Instruments SIOUX gesammelt worden, die aber zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit nicht oder nur teilweise zur Verfügung standen. Mit einer Annahme über die Art der

---

<sup>15</sup>CALIOP (Cloud-Aerosol Lidar with Orthogonal Polarization) an Bord des CALIPSO-Satelliten

<sup>16</sup>NASA Langley Research Center, Hampton, Virginia, USA

<sup>17</sup>Science Systems and Applications, Incorporated, Hampton, Virginia, USA

<sup>18</sup>persönliche Kommunikation und Vortrag von Sabine Griebach, Forschungszentrum Jülich

Partikel, bzw. der chemischen Phase, in der das  $\text{HNO}_3$  gebunden war, lassen sich wie in Fahey et al. 2001 aus den  $\text{NO}_y$ -Messungen indirekt Partikelgrößenverteilungen gewinnen. Messdaten der Spurengase helfen „Aussagen über die Herkunft der Luftmassen zu treffen“, und diese Messdaten wurden zum Zwecke der Dateninterpretation in vorliegender Arbeit der RECONCILE-Datenbank entnommen.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit der Versuch unternommen, in den Wasserdampfmessungen der FISH- und FLASH-Instrumente Partikelsignaturen zu finden. Wasser aus der Partikelphase müsste in der Differenz beider Messungen sichtbar werden (siehe Abschnitt 4.2.1). Anhand der Partikelmessungen der FSSPs ergibt sich unter der Annahme einer NAT-Zusammensetzung ein Wassergehalt in NAT-Partikeln, das einem Mischungsverhältnis von bis zu 50-60ppb entspricht - dreifach höher als von  $\text{HNO}_3$ , wegen  $\text{NAT} = \text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Da der vorwärts gerichtete Einlass des FISH-Instruments Partikel mit einem Anreicherungs-Faktor (eng.: Enhancement-Faktor) von ca. 10 sammelt<sup>19</sup>, müsste der Unterschied beider Wasserdampfinstrumente bis zu 0,5ppmv betragen. Laut den Abbildungen A.49 und A.50, die mehrere  $\text{H}_2\text{O}$ -Zeitreihen beinhalten, ist die Genauigkeit der Wasserdampf-Instrumente nicht ausreichend, um Wasser aus den PSC-Partikeln nachzuweisen. Bei den höchsten FSSP-gemessenen Partikelvolumen im ersten ESSCENCE-Flug scheint zumindest visuell die Zeitreihe der Wasserdampfmessung des FISH-Instruments mit dem Partikelvolumen zu korrelieren (Abbildung A.41). Leider ist für diesen Fall der Vergleich mit der Messung der Gasphase vom Wasserdampf nicht möglich, da das FLASH-Instrument hier nicht zum Einsatz kam.

---

<sup>19</sup>persönliche Korrespondenz mit Martina Krämer, Forschungszentrum Jülich



## 4.5 Interpretation der Messdaten bezüglich der Wolkenphysik

Das Ausmaß der maximalen Temperaturabnahme und des zeitlichen Verlaufs der Lufttemperatur, inklusive der Kühlungsraten, wirken sich auf die Art und Menge nukleierender Partikel aus. Daher muss man einen Blick auf die meteorologische Entwicklung des polaren Vortex werfen, um Partikelmessungen besser einordnen zu können. Präzisere Aussagen über die Entstehung der in-situ gemessenen Partikel benötigen eine Kenntnis des Temperaturverlaufs, dem die Partikel im zeitlichen Vorfeld ausgesetzt waren. Dafür müssen modell-gerechnete Rückwärtstrajektorien der Partikel herangezogen werden.

Allgemein geht man davon aus, dass unterkühlte binäre oder ternäre (SBS, STS) Tröpfchen, die als Hintergrundaerosol in vergleichsweise hoher Anzahlkonzentration ( $10 \text{ cm}^{-3}$ ) vorhanden sind, als Nukleationskeime für weitere Partikelarten fungieren. Es wurden in den letzten zwei Jahrzehnten verschiedene Nukleationswege diskutiert, welche immer noch kontrovers diskutiert werden und Gegenstand aktueller Forschung sind (Peter 1997; Peter and Grooß 2012). Es ist beispielsweise von Voigt et al. 2005 vorgeschlagen, aber noch nicht genügend belegt worden, dass nanometergroße Teilchen meteoritischen oder anthropogenen Ursprungs für die Nukleation fester PSC-Partikel verantwortlich sind. Für einen Beleg sind unter anderem, den stratosphärischen Bedingungen möglichst nahe Labormessungen nötig.

Es wurde anfangs angenommen, dass feste  $\text{HNO}_3$ -haltige Partikel (Dihydrat: NAD, Trihydrat: NAT, oder allgemein NAX) nur auf Eis-Partikeln bzw. homogen gefrierenden STS Partikeln nukleieren. Das scheint der Fall zu sein, wenn zuvor tiefe Temperaturen Eis-Nukleation ermöglicht haben, wie das beispielsweise in Schwerewellen geschieht (Voigt et al., 2003). Später zeigten Messungen, dass NAT Partikel nukleiert sein mussten, ohne dass die Temperaturen entlang der Rückwärtstrajektorien der Partikel oder Luftmassen unter den Frostpunkt gesunken waren (Voigt et al., 2005). Ein Schwachpunkt dieser Argumentation besteht darin, dass kleinskalige Temperaturänderungen und Schwerewellen von atmosphärischen Modellen nicht simuliert werden können. Inzwischen ist durch LiDAR-Messungen belegt, dass feste NAT-Partikel, ohne den Weg über die Eis-Phase zu nehmen, weiträumig und regelmäßig in stratosphärischen Wintern entstehen (Pitts et al., 2011).

Neuerdings deuten Modellrechnungen im Vergleich mit winterübergreifenden satellitengestützten LiDAR-Messungen darauf hin, dass feste Einschlüsse in SBS/STS-Partikeln, zusammen mit kleinskaligen Temperaturfluktuationen, die von Modellrechnungen nicht

wiedergegeben werden können, eine entscheidende Rolle bei der Nukleation von sowohl Eis- als auch NAT-Partikeln spielen (Engel, 2013). Dieser Nukleationsweg wird Immersionsgefrieren genannt. Eine andere für feste PSC-Partikel denkbare Nukleationsart heißt Depositionsgefrieren. Dabei kondensieren die benötigten Moleküle unmittelbar aus der Gasphase an der Oberfläche fester Nukleationskeime und bringen diese zum Anwachsen.

#### **4.5.1 Meteorologie im Winter 2009/2010**

Eine ausführliche Übersicht über die Meteorologie des polaren Winters in der Stratosphäre 2009/2010 ist in Dörnbrack et al. 2012 gegeben. Der Artikel geht auf die Entwicklung der PSCs ein, basierend auf LiDAR Messungen an Bord des CALIPSO-Satelliten, die wiederum in Pitts et al. 2011 detailliert beschrieben werden. Anhand der LiDAR Messungen wird in Pitts et al. 2011 behauptet, dass die Ausdehnung und Häufigkeit der PSCs während des RECONCILE-Winters größer als in den drei vorangegangenen Winter zusammen war. Das spiegelt sich in der Analyse der stratosphärischen Temperaturen der arktischen Winter von 1989 bis 2009 wieder, die hier in der Abbildung 4.19 aus Dörnbrack et al. 2012 zitiert wird. Die polare Stratosphäre war im Winter 2009/2010 zeitweise überdurchschnittlich kalt - dargestellt als rote Kurve in der Grafik. In von Hobe et al. 2013 findet man eine entsprechende Abbildung für das Druckniveau bei 30hPa. In dieser Höhe wird der Frostpunkt um einen größeren Betrag und für eine längere Dauer als auf dem 50hPa Druckniveau unterschritten.

In der Publikation von Pitts et al. 2011 wird der kalte stratosphärische Winterabschnitt anhand der LiDAR-basierten Klassifikation der beobachteten PSCs und unter Zuhilfenahme der ECMWF-Temperaturverteilungen in vier Zeitphasen unterteilt. In der ersten Phase (15.-30. Dezember 2009) wurden ausschließlich STS- und NAT-Mischungen detektiert. In der zweiten Phase (31. Dezember –14. Januar) fielen die Temperaturen so weit, dass zumindest in Schwerewellen Eisbildung auftrat. Auch die Beobachtung der NAT-Partikelphase (Mix-2 und Mix-2enh) nahm dabei zu. In der dritten und kältesten Phase (15.–21. Januar) fiel die Temperatur auf synoptischer Skala unter  $T_{ice}$ , was eine häufige Beobachtung der Eis-Partikelphase von CALIPSO zur Folge hatte. Diese kälteste Phase fiel mit den ersten Flugzeugmessungen des RECONCILE-Projekts zusammen. In der Flughöhe der M-55 Geophysica wurde der Frostpunkt nur gelegentlich für kurze Dauer unterschritten oder auf dem maximalen Flugniveau fast erreicht. Nach dem 21. Januar (vierter Abschnitt) traten Temperaturen unter  $T_{ice}$  räumlich begrenzt auf. In den folgenden

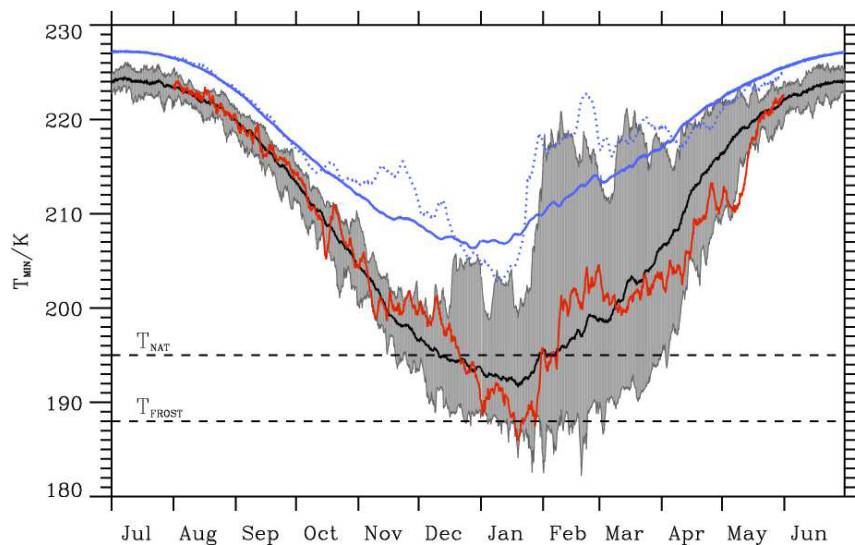


Abb. 4.19: Aus Dörnbrack et al. 2012: Der graue Bereich markiert den Umfang der minimalen Temperatur im Zeitraum von 1989 bis 2009 nördlich von  $65^{\circ}\text{N}$  auf dem Drucklevel von 50hPa. Schwarze Kurve: 20-jähriger Mittelwert der Temperatur nördlich von  $65^{\circ}\text{N}$ . Rote Kurve: minimale Temperatur im Winter 2009/2010 nördlich von  $65^{\circ}\text{N}$ . Blaue Kurve: klimatologischer Temperaturmittelwert zwischen 1989 und 2009 nördliche von  $50^{\circ}\text{N}$ . Blaue gestrichelte Kurve: entsprechender Mittelwert für den Winter 2009/2010.

Tagen stiegen Temperaturen im Vortex stetig. Am 28. Januar wurden keine PCSs mehr beobachtet und der Vortex hatte sich nahezu aufgelöst.

In der Grafik 4.20 sind exemplarisch Temperaturfelder der Arktis aus ECMWF Reanalysen für das Druckniveau von 30 hPa dargestellt. Dieses Druckniveau liegt zwar weit oberhalb der in-situ Messungen, könnte aber nah bei der Höhe liegen, in der aufgrund der deutlich niedrigeren Temperaturen große Eis- oder NAT-Partikel (ca.  $20\mu\text{m}$ ) entstehen, und genügend Zeit und Fallhöhe zum Anwachsen haben. Diese Partikel sedimentieren anschließend so weit, dass sie in Flughöhen der Geophysica angetroffen werden können.

Die dunkelste blaue Farbe am linken Rand der Farbskala in Abbildung 4.20 ist so gewählt, dass sie Temperaturen unterhalb von 188K darstellt. Dieser Wert entspricht ungefähr dem Frostpunkt bei stratosphärischen Mischungsverhältnissen von Wasserdampf. Die vier Beispiele wurden für folgende Zeitpunkte (2010) ausgewählt:

10. Januar - eine Woche vor dem ersten Messflug ( $T_{min} = 186,5\text{K}$ ).
17. Januar - erster Messflug ( $T_{min} = 182,9\text{K}$ ).
25. Januar - letzter Messflug, bei dem PCSs gemessen wurden ( $T_{min} = 184,4\text{K}$ ).
28. Januar - Auflösen des Vortex und Ende der PSC-Phase ( $T_{min} = 190,8\text{K}$ ).

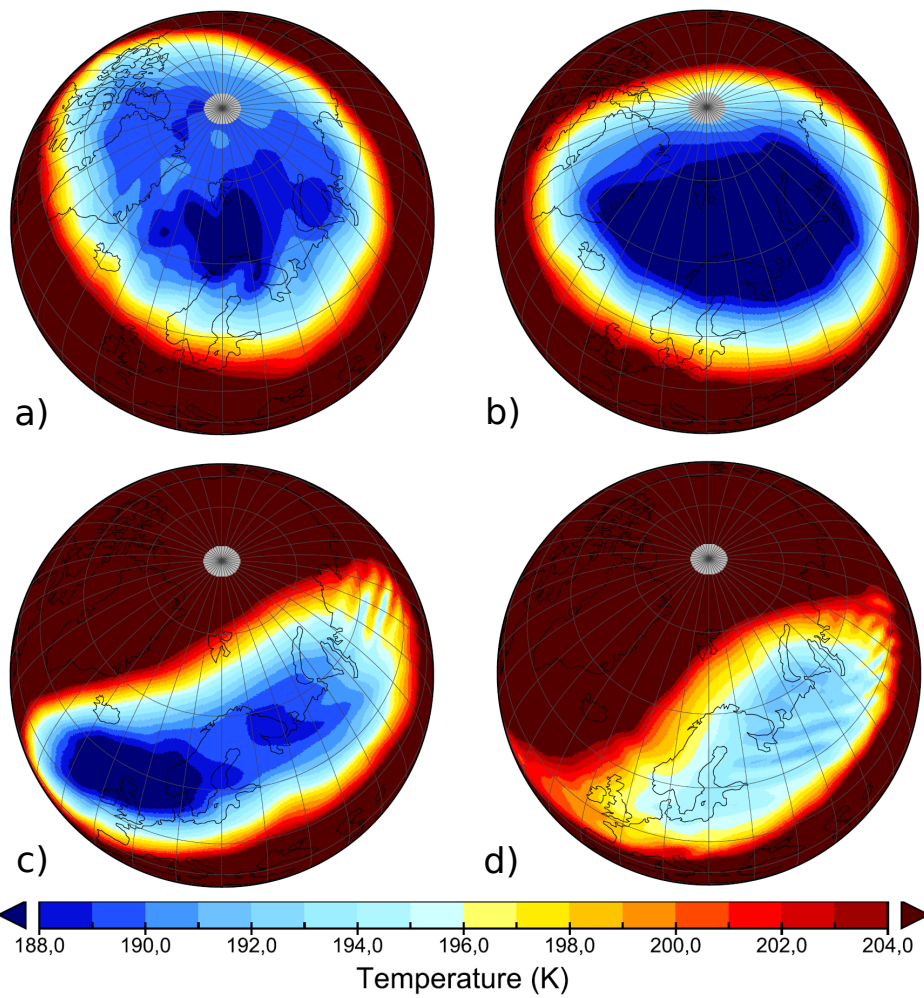


Abb. 4.20: ERA Interim Daten, Temperatur auf 30hPa während RECONCILE zu folgenden Zeitpunkten im Januar 2010: a) 10. Januar 00:00 b) 17. Januar 12:00 c) 25. Januar 12:00 d) 28. Januar 18:00 UTC.

Man stellt fest, dass Temperaturen unter  $T_{ice}$  bis zum letzten PSC-Flug der RECONCILE-Kampagne zumindest in größeren Höhen erreicht wurden. Genauere Aussagen über die Entstehung von den größten FSSP-gemessenen Partikeln werden modellierte Rückwärts-trajektorien der Partikel liefern. Schwierigkeiten bereitet dabei die Bestimmung der Fallgeschwindigkeiten (Sedimentation) der Partikel, die empfindlich von den Annahmen über die Dichte und Form der Partikel abhängen. In der Tabelle 4.4 sind exemplarisch Sedimentationsgeschwindigkeiten für sphärische Partikel für die Dichte von NAT ( $1,62\text{g/cm}^3$ ) und Eis ( $0,92\text{g/cm}^3$ ) angegeben.

Particle Radius ( $\mu\text{m}$ )	Settling Velocity (cm/s)	
	NAT	Ice
1	0,01	0,005
2	0,23	0,13
3	0,44	0,24
4	0,71	0,39
5	0,92	0,51
6	1,3	0,72
7	1,7	0,96
8	2,2	1,24
9	2,8	1,55
10	3,4	1,9
11	4,1	2,3
12	4,6	2,6
13	5,4	3,0
14	6,2	3,5
15	7,1	4,0

Tab. 4.4: Sedimentationsgeschwindigkeit für sphärische NAT und Eis-Partikel in Abhängigkeit vom Partikelradius. Die Rechnung wurde mit dem AtmoFunc-Programm von Prof. Stephan Borrmann durchgeführt. Folgende Parameter wurden benutzt: Luftdruck: 30hPa, Lufttemperatur 190K, Dichte der Partikel:  $1,62\text{g/cm}^3$ .

## 4.5.2 Meteorologie während der ESSENCE-Kampagne

Entsprechend der Abbildung 4.19 ist das Temperaturverhalten für den Winter 2011/2012, in dem die ESSENCE-Kampagne stattfand, in der Abbildung 4.21 gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass einige Tage vor dem Messflug am 11. Dezember auf dem Druckniveau von 50hPa die Lufttemperatur unterhalb von  $T_{NAT}$  fiel und auf dem Druckniveau 30hPa der Frostpunkt unterschritten wurde.

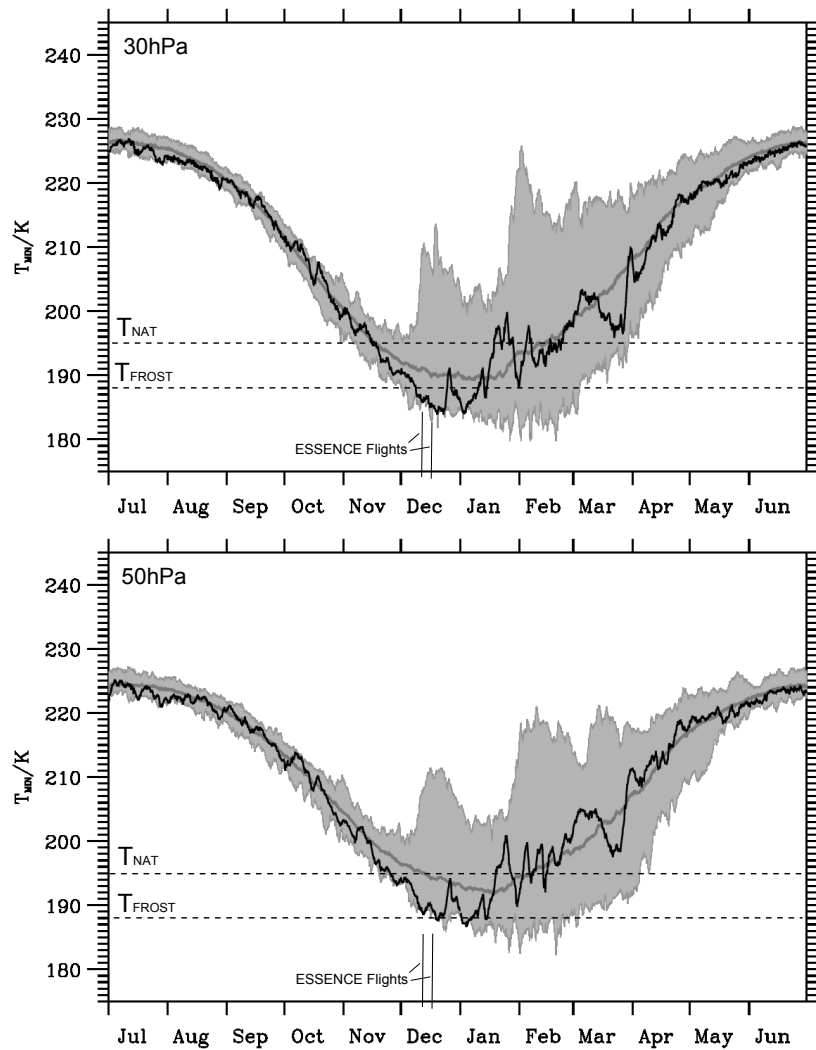


Abb. 4.21: Der graue Bereich markiert den Umfang der minimalen Temperatur im Zeitraum von 1989 bis 2012 nördlich von  $65^{\circ}\text{N}$  auf den Druckniveaus von 30hPa und 50hPa. Durchgezogene graue Kurve: 20-jähriger Mittelwert der Temperatur nördlich von  $65^{\circ}\text{N}$ . Schwarze Kurve: minimale Temperatur im Winter 2011/2012 nördlich von  $65^{\circ}\text{N}$ . Quelle: persönliche Mitteilung von Andreas Dörnbrack, DLR, 2013. Zusätzlich sind die Zeitpunkte der beiden ESSENCE-Flüge markiert.

Analog zu der Grafik 4.20 auf der vorangegangenen Seite zeigt die Abbildung 4.22 einige Temperaturverteilungen im Umfeld der ESSENCE-Kampagne. Der polare Vortex hat sich etwa eine Woche vor dem ersten Messflug geformt und erreichte erst ein paar Tage vor dem Flug weiträumig Temperaturen, bei denen feste PSC-Partikel existieren können. Die vier Temperaturverteilungen sind für folgende Tage ausgewählt worden:

- a) 4. Dezember - eine Woche vor dem ersten Messflug ( $T_{min} = 189,7\text{K}$ ).
- b) 8. Dezember - erste Reanalyse mit Temperaturen unter 188K ( $T_{min} = 187,1\text{K}$ ).
- c) 11. Dezember - erster ESSENCE-Messflug ( $T_{min} = 185,8\text{K}$ ).
- d) 16. Dezember - zweiter ESSENCE-Messflug ( $T_{min} = 185,7\text{K}$ ).

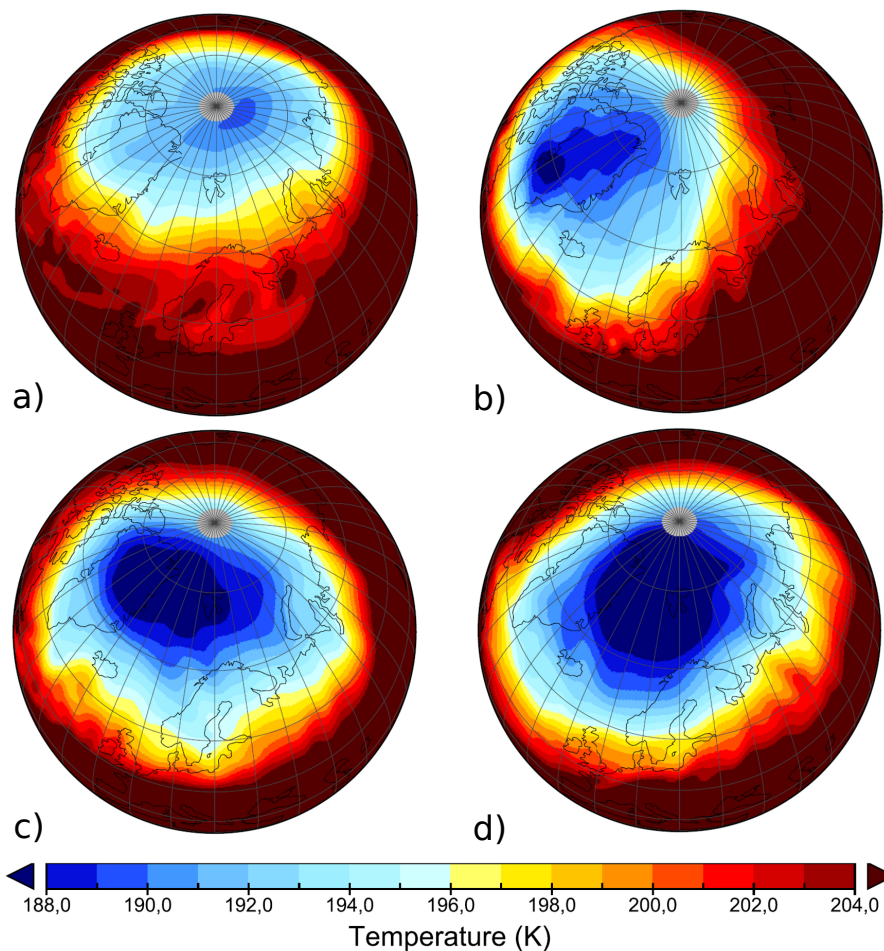


Abb. 4.22: ERA Interim Daten, Temperatur auf 30hPa während der ESSENCE Kampagne zu folgenden Zeitpunkten im Dezember 2011: a) 4. Dezember 00:00 b) 8. Dezember 18:00 c) 11. Dezember 12:00 d) 16. Dezember 18:00 UTC.

## 4.6 Diskussion der in-situ Messungen

Während RECONCILE gemessene polare Stratosphärenwolken lassen sich repräsentativ anhand einiger typischer Größenverteilungen darstellen. Diese zeigen über einige Messflüge hinweg Ähnlichkeiten untereinander und unterscheiden sich neben der Partikelanzahldichte hauptsächlich in den maximalen Partikeldurchmessern.

Die sondierten PSCs scheinen abschnittsweise auf der Längenskala von vielen Kilometern (bis einigen 100km) hinsichtlich der Partikelkonzentration homogen zu sein. Auf der anderen Seite, kann die geringe Zählstatistik der Sonden feinere räumliche Variabilitäten der Partikelkonzentration innerhalb der Wolken nicht auflösen. Man kann in den Zeitreihen der Partikel-Anzahldichten, insbesondere für Partikeldurchmesser oberhalb von einem Mikrometer (FSSP-100 Daten), wellenartige Strukturen erkennen (z.B. Abbildung A.22 und A.28). Man kann vermuten, dass diese Variabilitäten durch Temperaturschwankungen verursacht wurden, die durch sich bis in die Stratosphäre ausbreitende Schwerewellen ausgelöst worden sind. Entlang der Bewegung der Luftmasse ist damit stromabwärts nach dem Auftreten der Schwerewellen, nach Stunden/Tagen eine erhöhte Anzahl der in Temperaturminima angewachsenen Partikel sichtbar. Die räumliche Länge der gemessene Wellenzüge beträgt 35-60km, was etwa in der Größenordnung der polaren Schwerewellen liegt, zumal man nicht davon ausgehen kann, dass der Flugpfad senkrecht zu den Wellenfronten lag. Nach Schilling et al. 1999 wurden in der gleichen Region beispielsweise Schwerewellen mit der Wellenlänge von 8-20km gemessen. Aufgrund der geringen Zählstatistik dieser Partikelmessung<sup>20</sup> und aus Mangel an einer guten Korrelation zwischen Temperatur- und Druck-Schwankungen wurde dieser Zusammenhang nicht näher untersucht.

### 4.6.1 Nachweis der STS-Partikelmode

Signifikantere Unterschiede in Partikelanzahldichten und Größenverteilungen sind in den verschiedenen Flughöhen unterschiedlicher Lufttemperatur beobachtet worden. Ein gutes Beispiel stellt hierfür die Abbildung 4.23 dar - es werden zwei Größenverteilungen aus dem Messflug am 25.01.2010, aus zwei unterschiedlichen Flughöhen dargestellt. Gegen Ende des stratosphärischen Messfluges stieg das Forschungsflugzeug auf die maximale Flughöhe. Gleichzeitig stieg anhand der FSSP-100-Messung die Anzahl der Partikel unterhalb von  $3,3\mu\text{m}$  im Durchmesser um das Vielfache, ohne dass sich die Anzahl von grö-

---

<sup>20</sup>ein Wellenberg in der Zeitreihe besteht aus ca. 10-40 Partikeln, und alleine der Zählstatistische Fehler beträgt damit  $\pm 15-30\%$



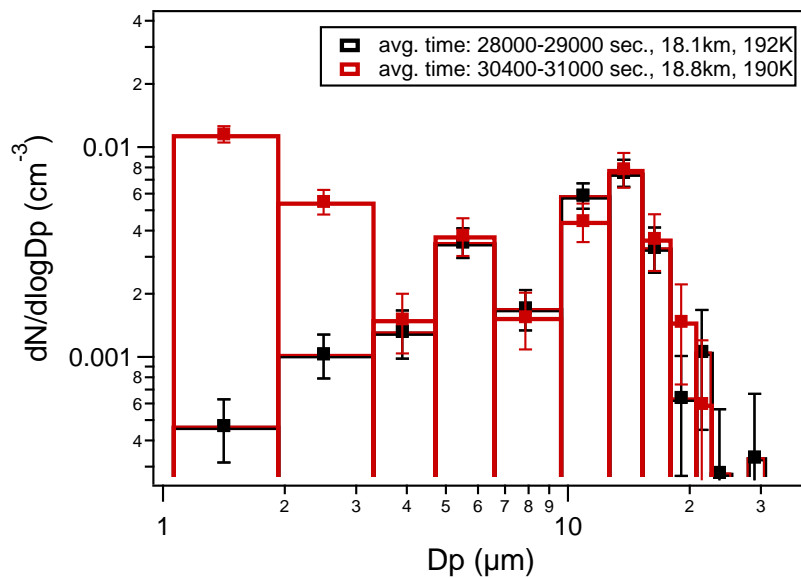


Abb. 4.23: Größenverteilungen aus zwei benachbarten Flugabschnitten mit unterschiedlicher Flughöhe und Umgebungstemperatur. Flug #5 am 25.01.2010, FSSP-100-Daten. Fehlerbalken beinhalten nur den zählstatistischen Fehler.

ßeren Partikeln signifikant änderte. Gleiches Verhalten kann auch gegen Ende vom Flug am 24.01.2010 beobachtet werden (siehe Abbildungen A.22 und A.28). Zunächst könnte man vermuten, dass in dem höheren Fluglevel neue, feste PSC-Partikel nukleiert sein könnten oder zum Messzeitpunkt noch nukleieren.

Es stellte sich heraus, dass nicht die Flughöhe, sondern maßgeblich die Umgebungstemperatur mit der Partikelanzahl in dem ersten, und teils zweitem FSSP-100 Größen-Bin antikorreliert. Diese Antikorrelation lässt sich auch in Flugabschnitten mit konstanter Flughöhe beobachten. In der Abbildung A.3 beobachtet man unterschiedliches Verhalten von Anzahldichten für FSSP-100-gemessene Partikeldurchmesser oberhalb von  $1,05\mu\text{m}$  (blau) und  $4,7\mu\text{m}$  (grün). Beim Durchfliegen von Luftmassen mit niedrigerer Lufttemperatur (z.B. kurzer Temperaturabfall in der Zeitreihe, Abbildung A.3), steigt die Anzahlkonzentration in der FSSP-100-Messung, aber nur auf Kosten der kleinen Partikel im ersten Größen-Bins.

Dank der FSSP-300-Messung, die submikrometer-große Partikel erfasst, kann man an den gleichen Minimalwerten der Lufttemperatur ebenfalls starke Anstiege der Anzahldichten von Submikrometer-Partikeln beobachten. Deutliche Beispiele dafür sind zwei Temperaturtiefs zwischen 47000-49000 UTC Sekunden im Flug am 17.01.2010 (Abbildung A.3) und ein Temperaturminimum um 38700 UTC Sekunden im Flug am 20.01.2010. Der Ver-

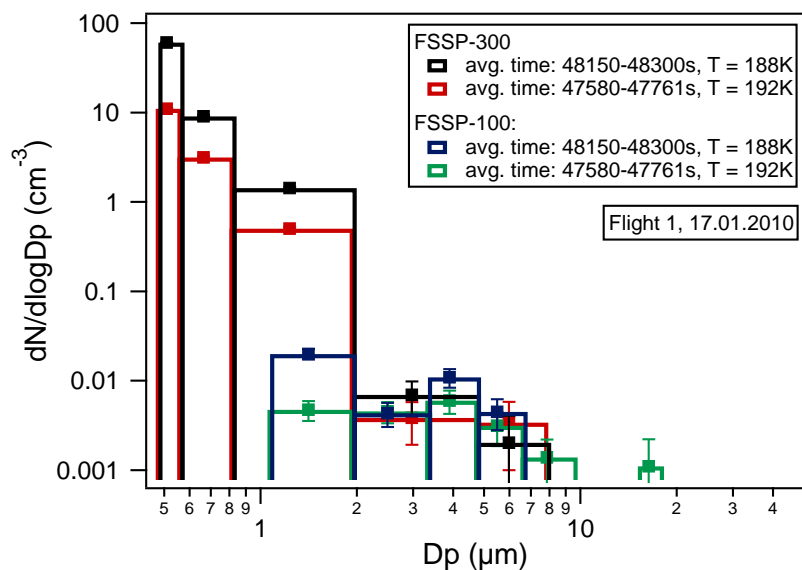


Abb. 4.24: Größenverteilungen beider FSSPs aus benachbarten Flugabschnitten mit unterschiedlicher Temperatur. Flug #1 am 17.01.2010. Fehlerbalken beinhalten nur den zählstatistischen Fehler.

gleich von beiden FSSP-Messungen im ersten Flug am 17.01.2010 (Abbildung 4.24) zeigt, dass die Variabilität der Partikelanzahl im ersten Größen-Bin der FSSP-100 mit der Partikelmode zusammenhängt, die nur in der FSSP-300-Messung gut erfasst wurde. Diese Partikelmode enthält etwa 1000 Mal mehr Partikel, als die gesamte Partikelmessung oberhalb von  $2\mu\text{m}$ .

In der Literatur werden Submikrometer große PSC-Partikel bzw. Hintergrundaerosolpartikel als unterkühlte binäre (SBS bzw. Sulfat-Aerosol) oder ternäre Lösungströpfchen (STS, Schwefelsäure/Salpetersäure/Wasser) interpretiert. In Carslaw et al. 1995 wird das Verhalten dieses chemischen Systems bezüglich der Zusammensetzung der Tröpfchen je nach Temperatur und Verfügbarkeit der beteiligten Stoffe theoretisch beschrieben. Unterhalb von 192-193K und für stratosphärische Partialdrücke von Wasser und Salpetersäure wachsen die Schwefelsäure-Wasser-Lösungströpfchen weitgehend durch die Aufnahme von Salpetersäure. Modellrechnungen für eine STS-Partikelmode wurden von Peter 1997 durchgeführt. In diesen Rechnungen wird eine feste, für polare Stratosphäre typische Anzahldichte der Sulfataerosol-Partikel vorgegeben. Weiter wird im thermodynamischen Gleichgewicht für eine sinkende Temperatur und vorgegebene Startwerte der Mischungsverhältnisse beteiligter Gase, die Größe und Zusammensetzung der Tröpfchen berechnet. Darauf basierend wurden in Peter 1997 für drei  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen Volumina der STS-Partikelphase berechnet. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.25 als schwarze durchgezogene Kurven dargestellt. In Messungen von Dye et al. 1992 mit einem FSSP-

300 wurde anhand von dieser Volumen-Temperatur Darstellung belegt, dass es sich bei der dort gemessenen Partikelmode um STS handelt.

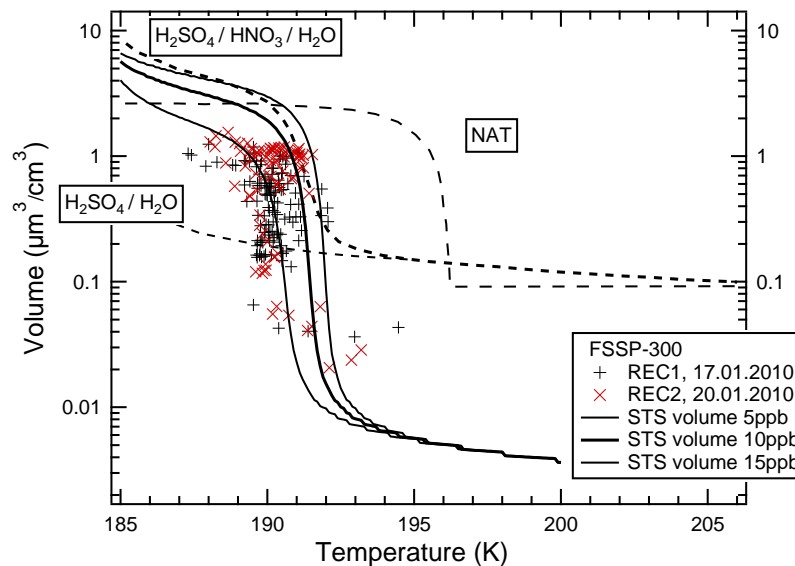


Abb. 4.25: Volumen der Partikelphase anhand der FSSP-Messungen während RECONCILE für Partikelgrößen unterhalb von  $1,9\mu\text{m}$  im Durchmesser, dargestellt nach dem Schema aus Peter 1997. Schwarze durchgezogene Kurven sind aktuelle Rechnungen für eine FSSP-300-Detektionsgrenze von  $0,46\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser. Gestrichelt: Werte aus Peter 1997 für eine Detektionsgrenze von  $0,3\mu\text{m}$ . Es sind FSSP-300 Messungen aus ausgewählten Zeitintervallen aus den Flügen am 17. und 20. Januar herangezogen worden. Drei durchgezogene schwarze Kurven sind Rechnungen für Annahmen zum Volumen-Mischungsverhältnisse von  $\text{HNO}_3$  von jeweils 5, 10 und 15ppbv.

In Anlehnung an die Arbeit von Peter 1997 wurden die während RECONCILE erlangten FSSP-300-Messungen als Partikelvolumen im Zusammenhang mit der Umgebungstemperatur untersucht. Für die Abbildung 4.25 sind dafür FSSP-300-Daten aus zwei Flugabschnitten ausgewählt worden: von 46990 bis 53360 UTC Sekunden vom Flug am 17.01.2010 und von 35513 bis 40062 vom Flug am 20.01.2010. Datenpunkte sind hierbei Mittelwerte aus 50-Sekunden-Intervallen. Mit Hinblick auf STS-Partikel wurden Partikeldurchmesser oberhalb von  $2\mu\text{m}$  ausgeschlossen, denn es ist nicht zu erwarten, dass STS-Partikel in nennenswerter Anzahl über diese Größe hinauswachsen. Partikel, die beispielsweise aus NAT bestehen, und die anhand der FSSP-Daten Durchmesser von weit über  $2\mu\text{m}$  erreichen, würden andernfalls sehr stark zum Partikelvolumen beitragen. Diese großen Partikel sedimentieren vergleichsweise schnell aus höher liegenden Luftschichten und haben Wachstumszeiten in der Größenordnung von Stunden/Tagen (z.B. Fueglista-

ler et al. 2002; Müller and Peter 1992). Daher müssen die Eigenschaften größerer Partikel nicht unbedingt mit den Eigenschaften der Luftschicht gut korrelieren, in der sie gemessen wurden.

Man beachte weiterhin, dass den modellierten Partikelvolumen in der Abbildung 4.25 (schwarze durchgezogene oder gestrichelte Kurven) nicht die gesamte Partikelmode beinhaltet. In der Rechnung wurde der Messbereich bzw. die untere Detektionsgrenze der bei RECONCILE verwendeten FSSP-300-Sonde berücksichtigt, so dass nur das Partikelvolumen oberhalb der Detektionsgrenze vom FSSP-300 eingerechnet wurde<sup>21</sup>. In der ursprünglichen Rechnung (Peter, 1997) wurde eine Detektionsgrenze von  $0,3\mu\text{m}$  und zusätzlich andere Parameter der Lognormalverteilung der STS-Mode benutzt. Gestrichelte Kurven/Rechnungen für NAT-Partikel oder reine Schwefelsäure-Wasser Tröpfchen wurden in der Abbildung 4.25 aus Peter 1997 unverändert übernommen. Zur besseren Darstellung, wurden in der Abbildung 4.25 Fehlerbalken an Datenpunkten weggelassen. Diese sind für die gleiche Grafik im Anhang in der Abbildung A.52 enthalten. Die Fehlerangaben für das Volumen beinhalten einen zählstatistischen Fehler ( $\propto \sqrt{N}$ ) und einen zusätzlichen Fehler von 30% (10% Fehler für die Größenbestimmung der Partikel). Für die Temperaturmessung ist ein Fehler mit  $\pm 1\text{K}$  angegeben worden. Ebenfalls im Anhang sind FSSP-300-Messdaten zu Partikelvolumen aus dem dritten Flug am 22.01.2010 zu finden (Abbildung A.51).

Generell kann man anhand der Abbildungen folgern, dass die Messdaten der FSSP-300-Sonde die theoretische Vorhersage für STS-Partikel gut wiedergeben und die Interpretation der gemessenen Partikelmode als STS unterstützen. Eine Einschränkung der Übereinstimmung besteht darin, dass die Zeitintervalle für die Abbildung hauptsächlich mit dem Hinblick auf einen möglichst breiten Temperaturbereich ausgewählt wurden. Idealerweise, wie es beispielsweise von Dye et al. 1992 durchgeführt wurde, sollten die Messdaten nur innerhalb von Luftmassen mit konstanter potentieller Temperatur oder konstantem Tracer (z.B.  $\text{N}_2\text{O}$ ) betrachtet werden. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, Daten innerhalb eines schmalen Wertebereichs der Mischungsverhältnisse beteiligter Spurengase (Wasserdampf und Salpetersäure) auszuwerten. In den ersten RECONCILE Flügen lässt sich das nur mit einer starken Einschränkung des Temperaturbereichs durchführen, was andererseits den Vergleich mit dem theoretischen Kurvenverlauf schwieriger macht. Temperaturwerte oberhalb von 192K stammen aus Flugabstiegen mit bis zu 1.5km niedrigerer Flughöhe - gegenüber dem vorher konstanten Fluglevel. Verständlicherweise weichen da-

---

<sup>21</sup>Partikelvolumen wurden von Beiping Luo (ETH Zürich) berechnet, mit  $n = 9.135/\text{cm}^3$  und Parametern der Lognormal-Verteilung  $r_{mode} = 0.0677$ ,  $\sigma = 1.6$

durch die Parameter der STS-Mode von den in der Modellrechnung verwendeten ab. Die Ozon-Konzentration kann hier als Tracer verstanden werden. Entlang des ausgewerteten Flugabschnitts im Flug am 17.01.2010 liegt das Mischungsverhältnis von Ozon, gemessen durch das FOZAN-Instrument, meist im engen Bereich zwischen 2,2-2,5ppmv und nur im Flugabstieg (bei über 192K) fällt die Konzentration auf 1,5ppm. Im Datensatz vom Flug am 20.01.2010 entsprechend zwischen 2,3-2,6ppm und bis 2,0ppm im Flugabstieg.

Weitere Ursachen für das Abweichen der Datenpunkte von der theoretischen Kurve für Temperaturen oberhalb von 192K könnten zum einen im gewissen Fehler der Detektionsgrenze der FSSP-300 liegen (Kap. 4.3.2), worauf das Niveau der theoretischen Kurve sehr sensitiv reagiert (siehe die ursprüngliche Kurve in Peter 1997 für  $0,3\mu\text{m}$ ). Zum anderen ist es denkbar, dass auch im Größenbereich der STS Mode nicht STS-Partikel (z.B. NAT) gemessen wurden, die etwas zum Partikelvolumen (bis 196K) beitragen. Weiterhin wird in den theoretischen Kurven eine mögliche Partitionierung des verfügbaren  $\text{HNO}_3$  in verschiedene Partikelarten, z.B. in NAT nicht berücksichtigt. Im Unterschied zu den Messungen von Dye et al. 1992 wurden während RECONCILE nie reine STS-Wolken von den FSSPs vermessen - in allen Messflügen sind gleichzeitig größere PSC-Partikel (z.B. NAT) vorhanden. Im Lichte der diskutierten Einschränkungen erscheinen die gemessenen Partikel in Relation zu der Modellierung (Abbildung 4.25) mit hoher Wahrscheinlichkeit als STS-Partikel beschreibbar zu sein. Der zuletzt beschriebene Aspekt beeinflusst das STS-Volumen dennoch nicht so stark, da das  $\text{HNO}_3$  für NAT-Partikel aufgrund der schnelleren Sedimentation größtenteils aus höher liegenden Luftschichten stammt.

Da das Volumen der STS-Mode stark vom  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnis abhängt (siehe Kurven für 5, 10 und 15ppbv in der Abbildung 4.25), könnte man unter Berücksichtigung der verfügbaren  $\text{HNO}_3$ -Menge die Streuung der Datenpunkte vermindern, in dem man das Partikelvolumen gegen  $T-T_{\text{NAT}}$  aufträgt. Dabei würde man das Fehlen einer Definition der STS-Gleichgewichtstemperatur umgehen und die Tatsache ausnutzen, dass  $T_{\text{NAT}}$  auch proportional zur Konzentration des  $\text{HNO}_3$  ist. Für die genaue Berechnung von  $T_{\text{NAT}}$  hätte man die  $\text{NO}_y$ -Messung des SIOUX-Instruments heranziehen müssen, das in den drei RECONCILE-Flügen am 17., 20. und 22. Januar nicht funktioniert hat.

Aufbauend auf dem letzten Abschnitt lässt sich das Verhalten der Zeitreihen der FSSP-300-gemessene Anzahldichte anschaulich interpretieren: Die Partikelanzahl wird fast vollständig von der STS-Mode bestimmt und zwar von dem Anteil der STS-Mode, die in den Messbereich der FSSP-300-Sonde je nach kurzzeitiger Temperaturvorgeschichte hineinwächst. Bei den niedrigsten Temperaturwerten um 188-189K liegt die STS-Mode fast vollständig im Messbereich der FSSP-300, so dass die FSSP-gemessene Anzahldichte fast

die mit COPAS gemessene Aerosolanzahlkonzentration erreicht. Man kann bei von vollständiger Aktivierung aller vorhandenen Hintergrundaerosolteilchen in PSC Partikel sprechen, welche auch in Borrmann et al. 2000b beobachtet wurde. Die COPAS-Messung der Anzahlkonzentration erfasst dabei die gesamte STS-Partikelmode. Auf die gleiche Weise lässt sich der Anstieg der Anzahldichte im ersten Größen-Bin der FSSP-100 bei tiefen Temperaturen erklären - die rechte Flanke der STS-Partikelmode wächst über ca.  $1\mu\text{m}$  im Partikeldurchmesser und wird von der FSSP-100 erfasst. In der Größenverteilung in der Abbildung 4.23 beobachtet man in einer relativ niedrigen Temperatur, dass auch die Partikelanzahl im zweiten Größen-Bin der FSSP-100 oberhalb von  $2\mu\text{m}$  zunimmt. Es lässt sich spekulieren, ob dabei nur STS-Partikel, oder eventuell schon darauf nukleierte und angewachsene NAT-Partikel (oder NAD), gemessen wurden.

#### **4.6.2 Konsequenzen aus der Messung fester, $\text{HNO}_3$ -haltiger PSC-Partikel**

Entsprechend dem Schema der Abbildung 4.25 wurden in der Abbildung 4.26 Volumewerte für Partikeldurchmesser oberhalb von  $2\mu\text{m}$  eingezeichnet. In diesem Fall wurden zusammenhängende PSC-Messabschnitte für jeden Flug in Zeitintervallen von 500 Sekunden ausgewertet. So gemittelte Partikelvolumen sind in den Grafiken als ausgefüllte Datenpunkte dargestellt. Man stellt fest, dass diese Datenpunkte meist klar ins Schema für NAT-Partikel passen, teilweise mit unerwartet hohen Werten der Partikelvolumen. Insbesondere in den Messflügen vom 22. und 25. Januar ergeben sich vergleichsweise hohe Volumen der Partikelphase, die im ersten ESSENCE-Flug noch um ungefähr das Doppelte übertroffen werden.

Bei den ESSENCE-Daten fällt weiterhin auf, dass einige Datenpunkte eine Temperatur besitzen, die oberhalb der NAT-Gleichgewichtstemperatur liegt. Anhand der Zeitreihen der Messungen sieht man zwar, dass PSCs nur dann gemessen wurden, wenn sich die Umgebungstemperatur  $T_{\text{NAT}}$  näherte und diese anschließend unterschritt. Aus der Erfahrungen während der RECONCILE-Kampagne mit den Instrumenten UCSE und TDC zur Bestimmung der Lufttemperatur ist bekannt, dass die Messungen der beiden Instrumente während eines Fluges zu einander einen Drift aufweisen, was zu einer Differenz von 1-2K führt. In der Abbildung A.54 ist dieses Verhalten für den Flug am 25.01.2010 gezeigt, welches für alle RECONCILE-Flüge repräsentativ ist. Während ESSENCE war nur die UCSE-Temperaturmessung verfügbar, die anschließend in der Auswertung verwendet wurde. Die TDC-Temperaturmessung wurde allgemein als genauer angenommen. Man

kann also davon ausgehen, dass die Lage von  $T_{NAT}$  gegenüber der Temperatur der Datenpunkte die NAT-Zusammensetzung der Partikel ( $D_p > 2\mu\text{m}$ ) stark unterstützt. An vielen Zeitreihen, und insbesondere bei ESSENCE-Daten, beobachtet man, dass das Vorkommen dieser PSC-Partikel genau oberhalb der Gleichgewichtstemperatur von NAT aufhört. Da beispielsweise die Gleichgewichtstemperatur von NAD etwa zwei Grad niedriger als von NAT ist (Worsnop et al., 1993), sprechen ESSENCE-Messungen eher gegen eine NAD-Zusammensetzung der Partikel.

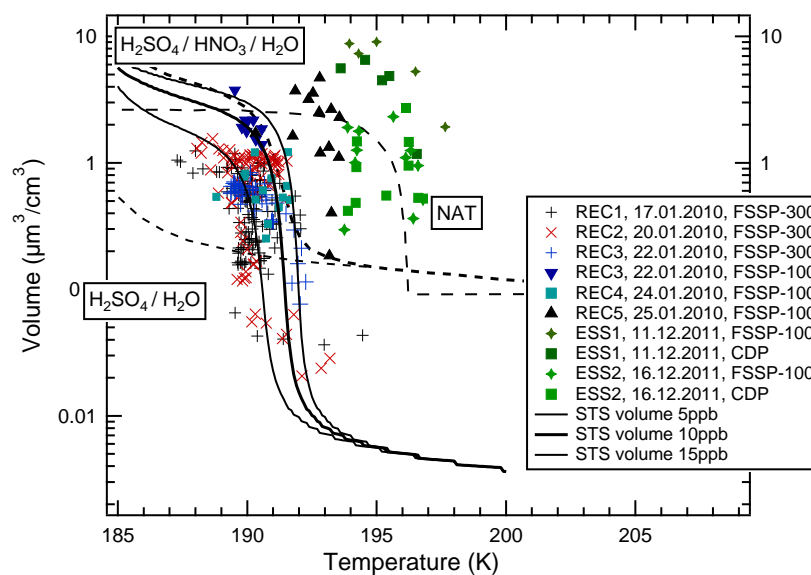


Abb. 4.26: Volumen der Partikelphase unterhalb und oberhalb (ausgefüllte Datenpunkte) von  $1,9\mu\text{m}$  Durchmesser. Unterhalb von  $1,9\mu\text{m}$  wurden Daten in 50-Sekunden-Intervallen gemittelt. Oberhalb mit 500 Sekunden. Gelistet sind Daten der 5 RECONCILE- (REC X) und zwei ESSENCE-Flüge (ESS1, ESS2).

Die Detektion großer NAT-Partikel leicht oberhalb von  $T_{NAT}$  ist kein Widerspruch, falls diese Partikel gerade während des Verdampfens in einer untersättigten Schicht gemessen wurden. Das Verdampfen der NAT-Partikel kann je nach Untersättigung Stunden dauern, zumal das Verdampfen die Untersättigung für von oben nachfolgende Partikel verringert. Damit lassen sich einige PSC-Zeitserien der RECONCILE-Flüge wie folgt interpretieren: In Zeit-/Flugabschnitten, in denen die Anzahldichte der PSC-Partikel schnell gegen Null geht, stellt man fest, dass die Umgebungstemperatur dort immer noch 1-2K unterhalb der NAT-Temperatur liegt. Gleichzeitig beobachtet man an diesen Stellen anhand der  $\text{NO}_y$ -Messungen von SIOUX - sofern vorliegend - einen Anstieg im  $\text{NO}_y$ -Mischungsverhältnis (Abbildungen A.22, A.26 und A.28, A.32). Es ist naheliegend, dass diese Anstiege mit der der Messung vorausgegangenen Re-Nitrifizierung der Luftschicht, bzw. mit den zuvor

verdampften NAT-Partikel zusammenhängen, und  $T_{NAT}$  dort dadurch angehoben wurde. Denkbar ist, dass PSC-Felder aufgrund anderer Ursachen, wie Lee-Wellen entlang der Messpfades einfach räumlich begrenzt sind.

Die während RECONCILE und insbesondere während ESSENCE gemessenen Partikelvolumen übertreffen bisherige Messungen, die man in der Literatur findet. In Brooks et al. 2003 beträgt das maximale Partikelvolumen ca.  $3\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ . Bei Dye et al. 1992 findet man ebenfalls hohe Werte ( $6\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ ), allerdings wird dabei ausschließlich die STS-Partikelmode behandelt. Außerdem wurden in Dye et al. 1992, legt man die hohe Anzahl an Datenpunkte in den Abbildungen zugrunde, wahrscheinlich relativ kurze Mittelungszeiten benutzt, so dass einzelne Datenpunkte große Fehler aufweisen<sup>22</sup>.

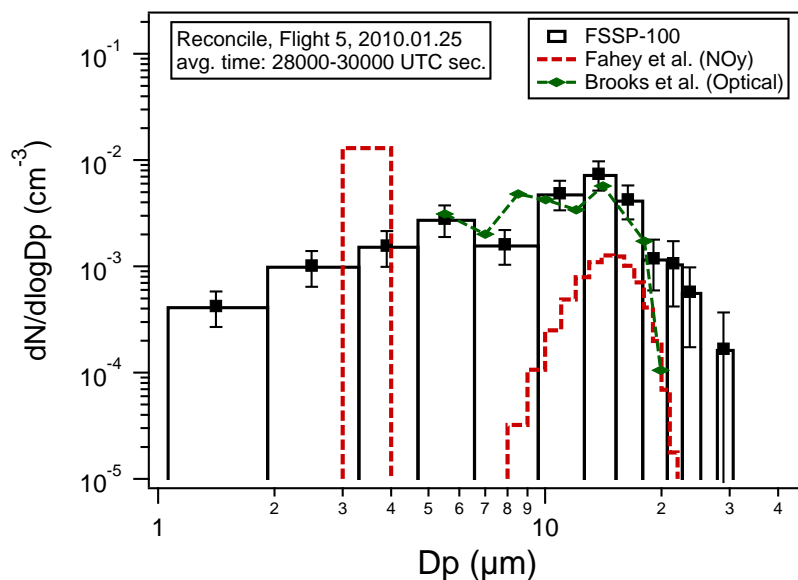


Abb. 4.27: Größenverteilung anhand der FSSP-100-Daten von RECONCILE, Flug #5 vom 25.01.2010, im Vergleich zu einer Messung der SAGE-III Kampagne, 1999/2000: aus NO<sub>y</sub> abgeleitete Größenverteilung Fahey et al. (2001) (rote Kurve). Optische Messung, MASP-Instrument Brooks et al. (2003) (grüne Kurve).

Maximale Partikelvolumen resultierten bei RECONCILE- und ESSENCE-Messungen aus der Partikelmode um  $10\text{-}15\mu\text{m}$ , die in den Abbildungen 4.27 und 4.28 zu sehen sind. In den Größenverteilungen findet man Werte für Partikeldurchmesser bis über  $30\mu\text{m}$ . Zum Vergleich sind in den beiden Grafiken Größenverteilungen eingezeichnet, die während der SAGE III-Kampagne an Bord des ER-2 Forschungsflugzeugs mithilfe zweier unterschiedlicher Messmethoden simultan gewonnen wurde. Zum einen ist dort eine Größenverteilung

<sup>22</sup>Es ist zu berücksichtigen, dass diese Daten mit einer FSSP-300 gesammelt wurden, die ein relativ kleines Messvolumen hat.



des optischen Partikelspektrometer MASP (Brooks et al., 2003) dargestellt. Ähnlich zur FSSP-Technik, wird beim MASP-Instrument die Partikelgröße anhand der Vorwärts- (30-60°) und zusätzlich anhand der Rückstreuung (120-150°) basierend auf der Mie-Theorie bestimmt. Bei der zweiten Messmethode handelt es sich um die vorwärts-gerichteten NOy-Messung, aus der unter der Annahme der NAT-Zusammensetzung eine Größenverteilung gewonnen wurde (Fahey et al., 2001). Hierbei wurden die Durchmesser einzelner Partikel aus der Höhe der kurzzeitigen (einige Sekunden) Peaks der NOy-Zeitreihe gewonnen. Zusätzlich wurde für die so gewonnene Größenverteilung mittels einer Monte-Carlo-Simulation eine Korrektur für Koinzidenzfehler durchgeführt (wie z.B. in Lance et al. 2010). Hierbei wurde in Fahey et al. 2001 Partikelwachstum entlang von Rückwärtstrajektorien simuliert - das Ergebnis schließt sphärische NAT-Partikel mit Durchmessern größer als  $18\mu\text{m}$  aus. Der Partikelgröße sind aufgrund der Fallgeschwindigkeit von Partikeln, zum Wachstum benötigter Zeit und Fallhöhe, und durch Mischungsverhältnisse benötigter Stoffe entlang der Trajektorie, die zusätzlich unterhalb von  $T_{NAT}$  verlaufen soll, Grenzen gesetzt.

Ausgehend von drei Koordinaten des ersten ESSENCE-Fluges im PSC-Flugabschnitt, sind Rückwärtstrajektorien<sup>23</sup> der Partikel berechnet worden. Nach dieser Modellrechnung können NAT-Partikel auf maximal  $16\mu\text{m}$  im Durchmesser anwachsen. Gleichzeitig wurde hier eine um 10% verringerte Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel angenommen.

Nach den Simulationen, wie in Fahey et al. 2001 und Fueglistaler et al. 2002 durchgeführt, werden für das Anwachsen der NAT-Partikel auf ca.  $20\mu\text{m}$  etwa vier Tage benötigt. Daher benötigen in dieser Arbeit ausgewertete Messungen mit (optischen) Partikeldurchmessern größer  $20\mu\text{m}$  plausible Erklärungen. Immerhin sind selbst in der Auswertung von Fahey et al. 2001 Daten im Größen-Bin zwischen  $21\text{-}22\mu\text{m}$  enthalten. Die Auswertung von Brooks et al. 2003 bietet maximale Partikeldurchmesser von  $19,9\mu\text{m}$ . Auch in Dye et al. 1992 findet man in Größenverteilungen der PSCs Werte im  $20\mu\text{m}$ -Größen-Bin, die dort aber nicht weiter diskutiert werden.

In den SAGE-III-Publikationen ist ein großer Unterschied zwischen optischer und chemischer Partikelmessung auffallend: Die optische Partikelzählung übertrifft die aus der NOy-Messung abgeleitete Anzahldichte um ungefähr einen Faktor vier (Abbildung 4.27). Dieser Unterschied in der Anzahlkonzentration wird in den Publikationen nicht erklärt, wengleich die Partikel-Größenbestimmung aus NOy-Daten unter der NAT-Annahme gut zur optischen Messung passt und beide Größenverteilungen ähnlich aussehen. Ein entspre-

---

<sup>23</sup>persönliche Korrespondenz mit Beiping Luo, ETH Zürich

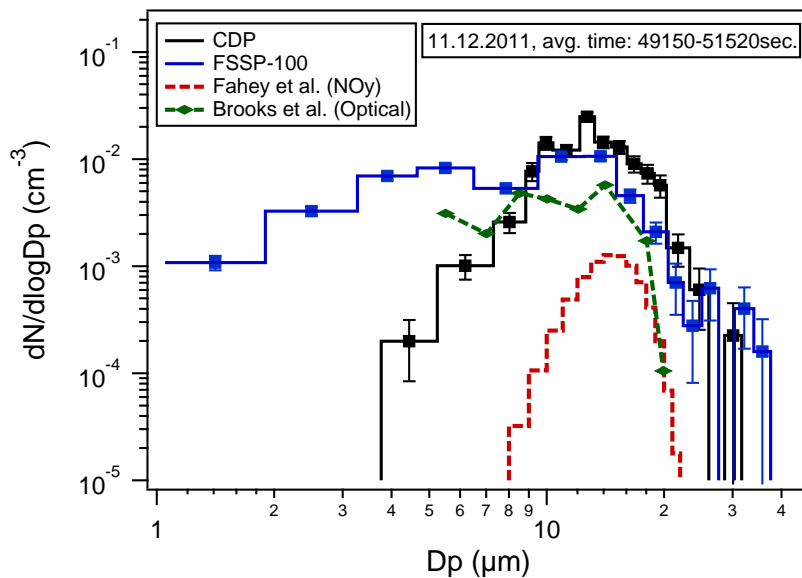


Abb. 4.28: ESSENCE, Flug #1, 11.12.2011: Größenverteilung anhand der FSSP-100- und CDP-Messung mit Größenverteilungen aus Fahey et al. (2001): NOy-Ableitung (rote Kurve) und Brooks et al. (2003) optische Messung (grüne Kurve).

chender Vergleich der FSSP-Ergebnisse mit der NOy-Messung bei RECONCILE-Daten wird durchgeführt, sobald SIOUX-Daten verfügbar sind. Die Partikel-Größenverteilung vom ersten ESSENCE-Flug ähnelt vielen Messungen der RECONCILE-Kampagne, übertrifft dabei die höchsten Anzahldichten der Flüge am 22. und 25. Januar 2010 um ungefähr einen Faktor zwei. Gleichzeitig zur Partikelmode um  $12\text{-}14\mu\text{m}$  ist in vielen FSSP-100-gemessenen Größenverteilungen eine leichte Erhöhung zwischen  $4$  und  $7\mu\text{m}$  zu beobachten.

Insgesamt wurden während RECONCILE und ESSENCE PSC-Größenverteilungen wie in Abbildung 4.27 und 4.28 dargestellt, im großem Umfang und von mehreren Instrumenten (FSSP-100/300, CDP, CIPgs, SIOUX) gemessen, so dass diese Daten nicht als Messartefakte interpretiert werden können. Auch die Größenbestimmung der Partikeln oberhalb von  $20\mu\text{m}$  kann nicht völlig widerlegt werden, da diesbezüglich mehrere Instrumente, und insbesondere die CIPgs-Sonde, wie im Abschnitt 4.3.4 beschrieben, Messdaten in guter Korrelation zu einander aufweisen.

Zeitabstände der PSC-Partikel folgen der Poisson-Verteilung, was dafür spricht, dass es sich bei den relativ seltenen Messsignalen um die Detektion realer Ereignisse und nicht etwas um ein Messartefakt handelt. Vom Rauschen verursachte Messpulse, die möglicherweise auch zufällig verteilt sein könnten, können ausgeschlossen werden, da dabei

verfälschte Messungen auch und vorwiegend im unteren Größen-Messbereich der Sonden vorkommen sollten, was in vielen Messungen nicht beobachtet werden kann. Gleichzeitig sind Koinzidenzen der Partikel in den Messvolumina der Sonden, die größere Partikel vor-täuschen könnten, bei gemessenen niedrigen PSC-Konzentrationen völlig ausgeschlossen.

	Flug #	Datum	FSSP-100/300	CDP	CLaMS gas-NOy / NOy*	SIOUX gas-NOy
RECONCILE	1	17. Jan. 2010	0.5 ppbv	-	17 / 8 ppbv	-
	2	20. Jan. 2010	12 ppbv	-	11 / 8 ppbv	-
	3	22. Jan. 2010	13 ppbv	-	7 / 10 ppbv	-
	4	24. Jan. 2010	5 ppbv	-	6 / 8 ppbv	6-8 ppbv
	5	25. Jan. 2010	17 ppbv	-	3 / 8 ppbv	6-7 ppbv
ESSENCE	1	11.Dec.2011	35 ppbv	25 ppbv	-	-
	2	16 Dec.2011	7 ppbv	8 ppbv	-	-

Tab. 4.5: Maximale Werte der Mischungsverhältnisse von  $\text{HNO}_3$ , die sich aus dem Volumen der Partikelphase unter Annahme von einer NAT-Partikelzusammensetzung und für sphärische Partikelform ergeben. Zum Vergleich sind die Werte des Mischungsverhältnisses von Gas-NOy anhand des CLaMS-Modells und der SIOUX-Messung angegeben.

Neben den Einschränkungen, die Partikeltrajektorien für die maximale Partikelgröße auflegen, ist auch die Anzahldichte dieser Partikel bzw. das resultierende Partikelvolumen des Hydrats von der stratosphärischen Konzentration von  $\text{HNO}_3$  begrenzt. Mit der Annahme einer NAT-Zusammensetzung und Sphärizität der Partikel wurde für alle Flüge der Gehalt an Salpetersäure in der Partikelphase berechnet und als Gas-Mischungsverhältnis in ppbv ausgedrückt. Der Rechnungsweg dazu ist im Anhang im Abschnitt C.2 dargestellt. In der Tabelle 4.5 sind auf diese Weise berechnete maximale Werte für jeweils jeden PSC-Flug aufgelistet. Maximale Mischungsverhältnisse von Salpetersäure unter den hier diskutierten stratosphärischen Bedingungen überschreiten selten Werte von 15ppb. Selbst Werte oberhalb von 10ppb sind dabei nur in renitriifizierten Luftschichten zu finden, die eben beim Verdampfen der  $\text{HNO}_3$ -haltigen Partikel entstehen.

Die MIPAS-Messung während der RECONCILE-Kampagne, hier anhand der Abbildung 4.30 illustriert, bietet die Möglichkeit, den maximalen Beitrag der PSC-Partikel zur Renitriifizierung mit einer unabhängigen Messmethode einzugrenzen. Der allerhöchste Beitrag zur Renitriifizierung, den man der Abbildung 4.30 entnehmen kann, ist 9ppbv an  $\text{HNO}_3$ .

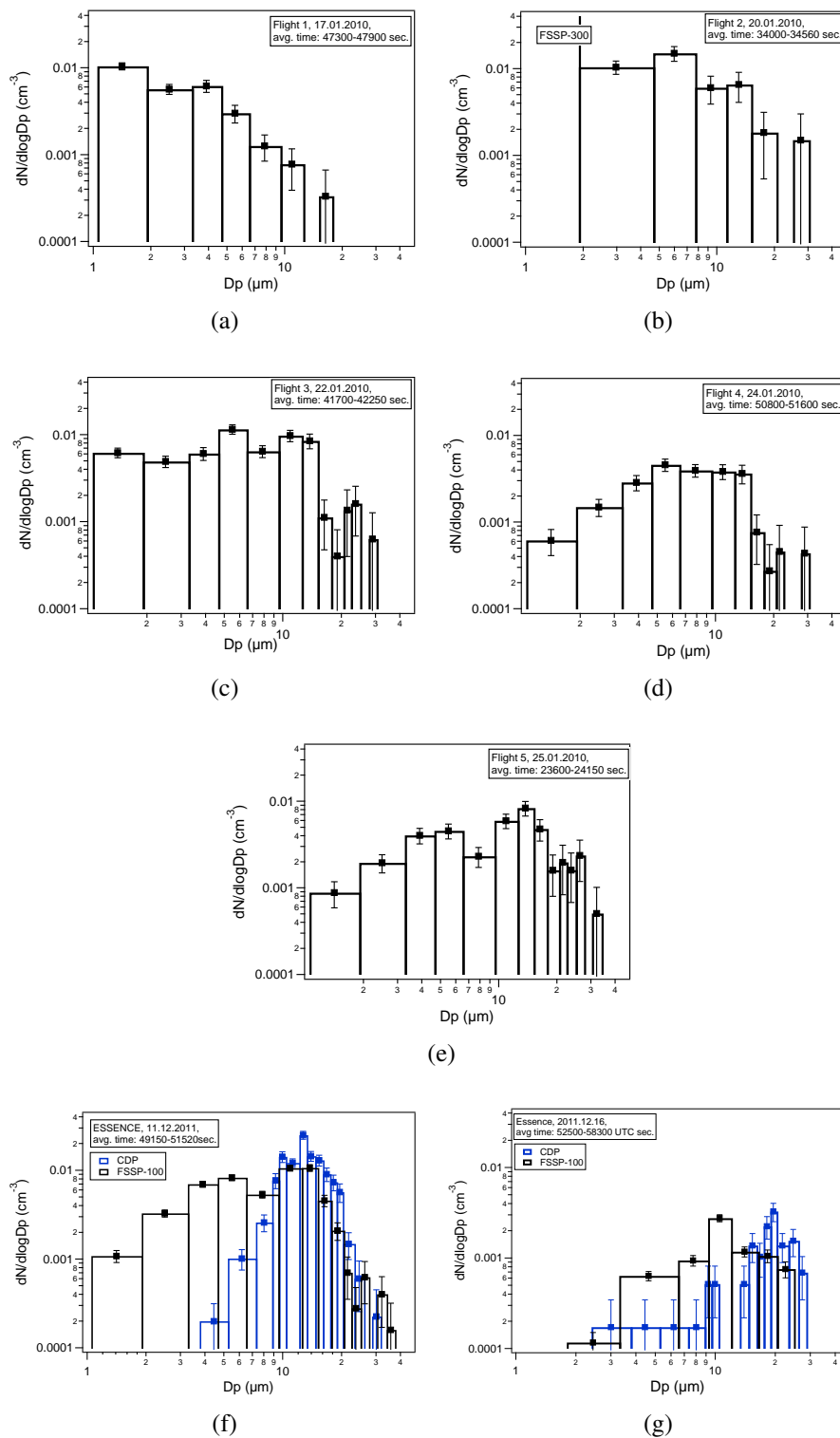


Abb. 4.29: PSC-Größenverteilungen für jeweils jeden Flug an Zeitintervallen mit dem maximalen Partikelvolumen, das für Partikeldurchmesser oberhalb von  $2\mu\text{m}$  berechnet wurden. Die Zeitpunkte entsprechen den Einträgen der Tabelle 4.5.

Hierbei muss der Abstand nach der Renitrifizierung (grüne Punkte, max 16ppb) zu üblichen  $\text{HNO}_3$ -Vertikalprofilen (ca. 7ppb) betrachtet werden. Man bedenke, dass die Werte in der Tabelle 4.5 dagegen nur den Gehalt der NAT-Partikelphase beinhalten. Die  $\text{NO}_y$ -Gasphase, wie es in SIOUX-Messungen beobachtet werden kann (Abbildung A.26, A.32), unterschreitet nicht 2-4ppbv  $\text{HNO}_3$ . Auch ist der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der STS-Partikel in den Werten der Tabelle nicht berücksichtigt. Daher stellen viele Partikelmessungen der optischen Spektrometer einen Widerspruch dar, da deren Partikelvolumen zu unrealistisch hohen  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnissen führen. Für die Zeitintervalle, an welchen die Werte für die Tabelle 4.5 abgelesen wurden, sind in der Abbildung 4.29 exemplarisch Größenverteilungen der PSCs oberhalb von  $1\mu\text{m}$  in Durchmesser angegeben.

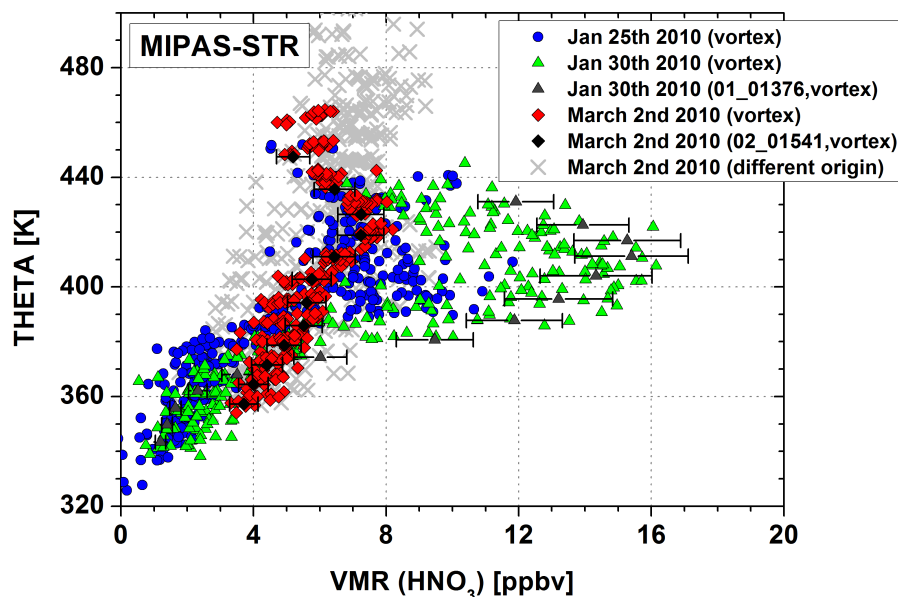


Abb. 4.30: Mischungsverhältnisse (VMR - Volume Mixing Ratio) des  $\text{HNO}_3$ , die aus MIPAS-Messungen gewonnen wurden, aufgetragen gegen die potenzielle Temperatur. Es wurden mehrere Messzeitpunkte im Verlauf der Vortex-Entwicklung zwischen dem 25. Januar und 2. März 2010 farblich unterschieden. An den grünen Datenpunkten (30.01.2010) wird die Renitrifizierung der Luftschicht im Vortex zwischen 360 und 440K deutlich sichtbar. Quelle: persönliche Kommunikation mit Wolfgang Woiwode, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.

Man kann argumentieren, dass  $\text{HNO}_3$ -Werte, die aus der in-situ Partikelmessung abgeleitet sind, Werte der MIPAS-Messung mit ihrer fernerkundenden räumlichen Mittelung übertreffen können. Andererseits können in MIPAS-Messungen oder generell in  $\text{NO}_y$ -Messungen Beiträge mehrerer Renitrifizierungs-Vorgänge zusammengefasst sein und im

Mittel ist der Beitrag zur Re-Nitrifizierung weitaus geringer als 9ppbv an  $\text{HNO}_3$ . Gleichzeitig sind Partikelspektrometer-Messungen über lange Zeitintervalle gemittelt und übersteigen dabei immer noch oft 9ppbv (siehe Abbildungen A.13, A.19, A.31).

Spätestens der erste ESSENCE-Flug, mit aus der Partikelphase abgeleiteten Werten von über 25ppbv an  $\text{HNO}_3$  zeigt, dass Partikelvolumen bzw. der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der Partikelphase systematisch in allen Auswertungen überschätzt wird. Die ESSENCE-Messung ist für die folgende Diskussion exemplarisch, da man dort klar sieht, dass der Widerspruch nicht durch einfache Messfehler in der Anzahlkonzentration oder Partikelgröße erklärt werden kann. Man kann erwarten, dass eine genauere Abschätzung der  $\text{HNO}_3$ -Diskrepanz aus den SIOUX-Messungen (Gesamt-NOy: Gas- plus Partikel-Phase) für Flüge am 24. und 25. Januar 2010 abgeleitet werden kann, sobald diese Messdaten ausgewertet zur Verfügung stehen. Im Folgenden werden einige Erklärungsversuche zur Überschätzung des Partikelvolumens diskutiert.

Da Partikeldurchmesser mit der dritten Potenz in die Berechnung der Partikelvolumen eingehen, ist gerade die Größenbestimmung der größten von den FSSP- und CDP-Sonden gemessenen PSC-Partikel zu hinterfragen. Gegenüber bisherigen Messungen, die man in der Literatur findet, kann ein Teil des höheren Partikel- $\text{HNO}_3$ -Gehalts durch das Vorhandensein der Partikel mit Durchmessern oberhalb von 22 und bis zu  $35\mu\text{m}$  erklärt werden. Im Falle der Messungen am 11.12.2011 trugen zusätzlich höhere Anzahlkonzentrationen dieser großen PSC-Partikel zu unerwartet hohen Partikelvolumen bei. Andererseits, beim Testen der Abhängigkeit des maximalen Partikelvolumens von der Präsenz großer Partikeldurchmesser im Spektrum, kommt man zu folgenden Ergebnissen: Unter Ausschluss der Partikel mit Durchmessern oberhalb von  $20\mu\text{m}$  in der FSSP-100-Größenverteilung, wie in der Abbildung 4.28 dargestellt, verringert sich das gesamte Partikelvolumen um nur 22%.

### **Hypothese der Asphärizität**

Eine naheliegende Hypothese zur Erklärung des unerwartet hohen Partikelvolumens besteht in der Vermutung, dass große  $\text{HNO}_3$ -haltige Partikel aufgrund einer Asphärizität gegenüber ihrem volumen-äquivalenten Durchmesser in der Größe überschätzt werden. Man muss beachten, dass man bei FSSP- oder CDP-Messungen nur von optischen Durchmessern im Sinne der Mie-Rechnung spricht, die für sphärische Partikel hergeleitet wurde. Für ein asphärisches Partikel ist die Bestimmung dessen Größe mittels FSSP von der Orientierung des Partikels während des Durchquerens des Messvolumens abhängig.

In Borrmann et al. 2000a sind für über alle Raumrichtungen zufällig orientierte, asphärische Partikel die gemittelten Streuquerschnitte für Parameter einer FSSP-Messung berechnet worden. Dabei sind mit der T-Matrix-Methode Streuquerschnitte für Aspekt-Verhältnisse der Ellipsoide von bis zu 1:2 (oder 0,5) berechnet worden. Die Mittelung über alle Orientierungen folgt sehr gut der gewöhnlichen Mie-Kurve (sphärische Partikel), die für die Kalibration der Partikelspektrometer verwendet wurde. In den Ergebnissen der T-Matrix-Rechnung wurden volumen-äquivalente Durchmesser als Parameter benutzt, so dass auch für die Volumenberechnung anhand der Größenbestimmung mittels der T-Matrix-Methode im arithmetischen Mittel passende Durchmesser gelten. Allerdings haben Streuquerschnitte der Partikel abhängig von ihrer Orientierung im Messvolumen eine starke Variabilität, so dass im Endeffekt gemessene Größenverteilungen verbreitert werden. Das führt zu einer Überschätzung im gesamten Partikelvolumen. Partikel-Orientierungen, die gegenüber ihrem Volumen-äquivalenten Durchmesser-Mittelwert mit einem überschätzten Durchmesser gemessen werden, überwiegen in der Volumenberechnung, wegen  $V \propto D^3$ . Dennoch hält sich dieser Effekt, wie im Folgenden gezeigt, in Grenzen.

Falls Partikel, die mit der Form eines Rotationsellipsoids näherungsweise beschrieben werden können, eine stärkere Asphärizität besitzen, gelten die Ergebnisse der Rechnung aus Borrmann et al. 2000a nicht. Man kann dann abschätzen, wie groß der maximale Volumen-Fehler ist, wenn die optische Größenbestimmung im Mittel der großen Halbachse eines Rotationsellipsoids entspricht oder zumindest mit dieser skaliert. Das Volumen eines Rotationsellipsoids wird nach der Formel  $V_{prolat} = 4/3 \pi a b^2$  für prolate (zigarrenförmige) und  $V_{oblat} = 4/3 \pi a^2 b$  für oblate (abgeplattete) berechnet, wobei  $a$  die große und  $b$  die kleine Halbachse des Rotationsellipsoids bezeichnen. Im Fall eines prolaten Partikels ist das Volumen, anders ausgedrückt gleich

$$V_{prolat} = 4/3 \pi a b^2 = \frac{4}{3} \pi \frac{a^3}{R^2}, \quad (4.6)$$

mit dem Aspektverhältnis  $R = a/b$  und  $R > 1$ . Gegenüber einem sphärischen Partikel und mit einer Größenbestimmung, bei der optisch gemessene Radius eher der großen Halbachse  $a$  entspricht, verringert sich das Partikelvolumen mit  $R^2$ . Für eine oblate Partikelform folgt mit gleicher Abschätzung eine Skalierung mit  $R$ , da  $V_{oblat} = 4/3 \pi b^3/R$ , mit  $R$  ebenfalls als  $R > 1$  definiert. Man kann also, aus der letzten Abschätzung folgern, dass eine starke Asphärizität zusammen mit einer maximal fehlerhaften Größenbestimmung zu

sehr großen Überschätzung des Partikelvolumens führt. Z.B. mit  $R = 3$ , maximal um den Faktor 9 (prolat) oder Faktor 3 (oblat).

Auch ohne die exakte Kenntnis der Partikelformen und entsprechender Streuquerschnitte je nach Orientierung, kann man testweise ausrechnen, um wie viel sich das gesamte Partikelvolumen maximal verringert, wenn man im Grenzfall die Partikelmode auf eine einzige Partikelgröße am Maximum der Partikelmode reduziert. Für den Fall der CDP-Größenverteilung vom ersten ESSENCE-Flug erhält man eine Verringerung des Partikelvolumens um nur 26% und nicht beispielsweise um einen Faktor 2. In dieser Rechnung wurden nur Partikel ab dem Durchmesser von  $8\mu\text{m}$  betrachtet. Ansonsten würde die Volumen-Korrektur noch geringer ausfallen. Dass sich dieser Effekt hier nur auf eine Verfälschung um 20-30% beschränkt, veranschaulicht die deutlich schmaler aussehende lineare Darstellung der betrachteten Größenverteilung. Diese ist in der Abbildung 4.31 für die gleiche Größenverteilung der CDP-Messung gezeigt, wie man sie in der logarithmischen Darstellung in 4.28 findet. Zusätzlich kann man berücksichtigen, dass die gewöhnliche Instrument-bedingte spektrale Verbreiterung einer CDP-Messung (siehe Kapitel 3.3.3) zu einer leichten Unterschätzung (5-10%) des Gesamtvolumens führt. Man beachte: die berechnete Korrektur ist ein maximaler Wert, der sich auf eine monodisperse Größenverteilung bezieht - dagegen sieht die (volumen-äquivalente) Partikelmode von Fahey et al. 2001 nicht monodispers aus und unterscheidet sich in ihrer Breite wenig von der optischen Messung. Leider fehlt an dieser Stelle das Ergebnis der zeitgleichen SIOUX-Messung, aus dem man die volumen-äquivalente Breite der Verteilung erhalten würde.

Falls die Annahme der Asphärizität mit der resultierenden starken Spektrum-Verbreiterung stimmt, liegt das Maximum der Partikelmode (siehe Abbildung 4.31) und somit alle realen Partikeldurchmesser unterhalb des maximalen volumen-äquivalenten Partikeldurchmessers von  $16\mu\text{m}$ , das mit den Rückwärtstrajektorien (von Beiping Luo) für NAT-Partikel vereinbar ist. Größere Partikeldurchmesser im Spektrum wären demnach nur Partikel, die in Orientierungen gemessen wurden, die im FSSP-Instrument deutlich höhere Streuquerschnitte ausweisen.

Wenn sich mehrere Messfehler ungünstig in die gleiche Richtung auswirken, so dass das gesamte Partikelvolumen überschätzt wird, kann man folgende Fehlerangaben addieren: ca. 20% für die Spektrum-Verbreiterung; ca. 30% für den mittleren Fehler der Größenbestimmung, falls dieser ca. 10% beträgt; 20% für den Fehler der Messvolumens - davon ca. 10% für die Messfläche und ca. 10% für die wahre Luftgeschwindigkeit (TAS). Man erhält somit bei Fehlerfortpflanzung (Addition aller Fehlerarten) im Extremfall um 70% erhöhte Werte des gesamten Partikelvolumens bzw. des  $\text{HNO}_3$ -Gehalts.



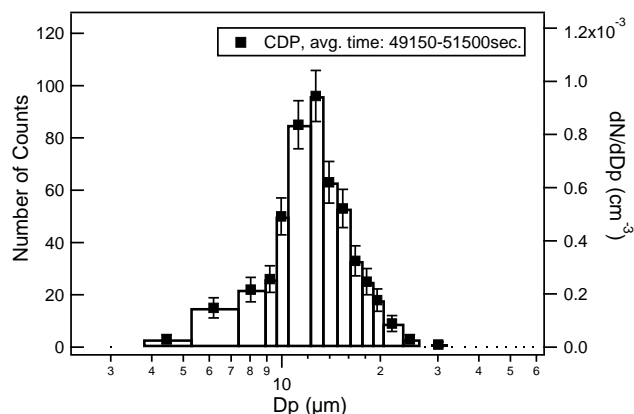


Abb. 4.31: ESSENCE-Flug am 11.12.2011: PSC-Größenverteilung anhand der CDP-Messung in linearer Darstellung.

Dieser Fehlerabschätzung kann man zum Teil entgegenhalten, dass bei der ESSENCE-Auswertung eine CDP-Messfläche von  $0,27\text{mm}^2$  benutzt wurde (anhand der Kalibration), was an der oberen Grenze möglicher Werte liegt (siehe Kapitel 3.3.1). Es ist plausibler zu denken, dass sich die reale Messfläche im Flug eher verringert - z.B. durch thermische Deformation der Sonden-Mechanik (und damit der Optik), da diese Außentemperaturen bis  $-85^\circ\text{C}$  ausgesetzt sind. Für eine hohe Messfläche, wie  $0,27\text{mm}^2$ , muss die Optik der Sonde optimal justiert sein. Durch eine geringere Messfläche während des Fluges würde die Detektionsoptik weniger Partikel wahrnehmen als im Labor. Eine Unterschätzung der Strömungsgeschwindigkeit (TAS, true air speed) um ca. 10% oder 17m/s, was eine Überschätzung der Partikelkonzentration bewirken würde, erscheint hingegen eher unwahrscheinlich.

Man kann aus den obigen Abschätzungen schließen, dass bekannte Messfehler der FSSP-Technik nicht ausreichen, um den  $\text{HNO}_3$  Gehalt unter der Annahme einer NAT-Zusammensetzung, der um einen Faktor 2 bis 3 zu hoch erscheint, zu erklären. Eine solche Erklärung wäre für die Messung vom 11. Dezember 2011 allerdings zwingend erforderlich. Dennoch kann die Hypothese der Asphärizität der Partikel einige Widersprüche beseitigen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel wird verringert, so dass für das Partikelwachstum mehr Zeit und Fallhöhe verfügbar sind. Anhand der MIPAS-Messungen kann der Höhenunterschied und der zeitliche Abstand von de- und renitrierten Luftschichten ermittelt werden: diese Ergebnisse können nur mit gegenüber der sphärischen Partikelform reduzierter Fallgeschwindigkeit der Partikel mit FSSP-Messungen in Übereinstimmung gebracht werden<sup>24</sup>.

<sup>24</sup>Vortrag und Wolfgang Woiwode, Karlsruher Institut für Technologie.

Auch sind FSSP-Messungen mit Durchmessern der PSC-Partikel um  $30\mu\text{m}$  möglicherweise tatsächlich nur auf den Messfehler wegen der Asphärizität der Partikel zurück zu führen. Dabei erscheinen optische Partikeldurchmesser von  $30\mu\text{m}$  auch mit Hinblick auf die Messung von Fahey et al. 2001 nicht unverhältnismäßig groß. Man beachte, dass in der Ableitung von Partikeldurchmessern aus den Spitzen der NOy-Zeitreihe eine sphärische Partikelform angenommen wurde. Das heißt, dass man in dieser Methode Volumen-äquivalente Durchmesser betrachtet, die in der Größenverteilung von Fahey et al. 2001 bis zu  $21\text{-}22\mu\text{m}$  betrogen. Es erscheint plausibel, dass ein  $21\mu\text{m}$ -Volumen-äquivalentes, NAT-Plättchen bis zu  $30\text{-}35\mu\text{m}$  im Querschnitt messen kann, wenn es in bestimmter Orientierung das Messvolumen der FSSP- oder der CIP-Sonde passiert.

Eventuell kann die Asphärizität der Partikel den Unterschied in der Anzahldichte zwischen der optischen (Brooks et al. 2003) und der NOy-abgeleiteten (Fahey et al. 2001) Partikelzählung erklären. Für das Ermitteln der Partikelkonzentration anhand der von einem Instrument-Einlass subisokinetisch beprobter Luftmenge, ist die Kenntnis des Enhancement-Faktors notwendig. Dieser beschreibt einen Partikel-größenabhängigen Faktor, um den Partikel aufgrund ihrer Trägheit, gegenüber der Gasphase vermehrt vom Instrument-Einlass eingesaugt werden. In der Ableitung des Enhancement-Faktors wird allgemein Sphärizität angenommen. Asphärische Partikel würden dagegen größere aerodynamische Durchmesser besitzen, was sich in einem niedrigeren Enhancement-Faktor und einer geringeren Partikelkonzentration niederschlagen würde.

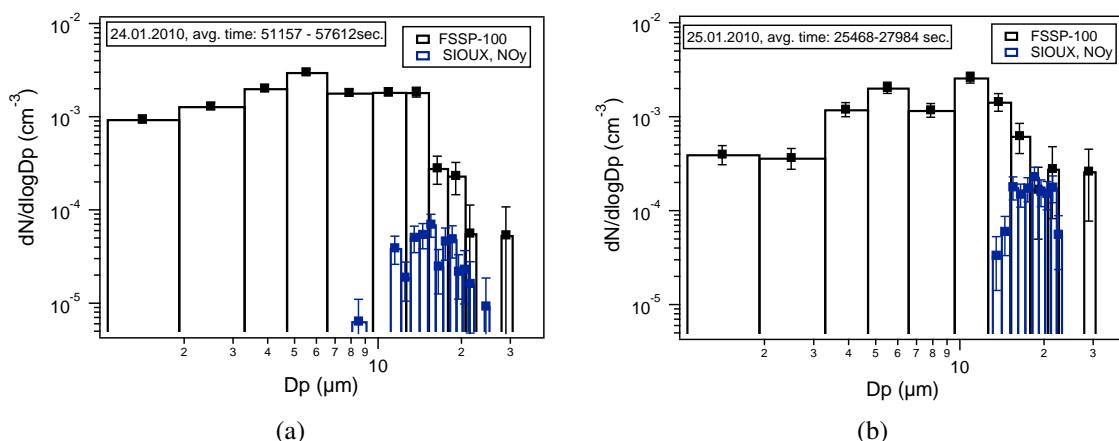


Abb. 4.32: Größenverteilungen anhand der FSSP-100-Messung, überlagert mit Größenverteilungen, die aus der Einzelpeak-Analyse der NOy-Zeitreihe des SIOUX-Instruments gewonnen wurden. Gezeigt sind Zeitabschnitte mit vergleichbar niedrigen Partikelkonzentrationen aus dem Flug am 24. Januar (a) und 25. Januar (b).

Qualitativ sieht man in der Zeitreihe der SIOUX-Messung (Abbildung A.53)<sup>25</sup>, dass große HNO<sub>3</sub>-haltige Partikel in hoher Anzahl gemessen wurden, was sich mehrmals in NOy-Konzentrationen jenseits der Sättigung des SIOUX-Sensors widerspiegelt. Die vorläufige Auswertung der NOy-Zeitreihe des SIOUX-Instruments beschränkt sich daher auf zwei Messabschnitte mit einer vergleichsweise niedrigen Konzentration der großen HNO<sub>3</sub>-haltigen Partikel ( $NC < 0,5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-3}$ ). Die Abbildung zeigt die Ergebnisse der Einzelpeak-Analyse, mittels welcher die Größen der Partikel ermittelt wurden. Dabei wurden die Partikeldurchmesser anhand der Höhe und der Fläche der Peaks im NOy-Messsignal bestimmt. Als Annahmen werden in dieser Analyse die Partikelzusammensetzung bzw. der HNO<sub>3</sub>-Anteil und Dichte von NAT und eine bekannte Zeitkonstante des Instruments benutzt. Kritischer Parameter für die Bestimmung der Partikelkonzentration aus der NOy-Messung ist der Enhancement-Faktor, der für das Erstellen der Größenverteilungen der Abbildung 4.6.2 zunächst als Größenunabhängig angenommen wurde. Möglicherweise stimmt dieser Faktor für Partikeldurchmesser um 20 μm und fällt für kleinere Partikel deutlich geringer aus, was die zunehmende Diskrepanz hin zu kleineren Partikeln im Vergleich zur FSSP-100-Messung erklärt.

Die Sensitivität der Einzelpeak-Analyse steigt mit dem Volumen der einzelnen Partikel, also mit  $Dp^3$ . Aus diesem Grund lassen sich mit dieser Methode keine Partikeldurchmesser unterhalb von ca. 8 μm bestimmen. Eine Monte-Carlo-Simulation, wie die im Fahey et al. 2001 durchgeführt wurde, wird diese Sensitivität etwas verbessern und die Analyse in Messabschnitten mit höherer Partikelkonzentration erlauben. Immerhin findet man an den Beispielen wie in der Abbildung 4.6.2 einige Partikelereignisse, die sphärischen NAT-Durchmessern von mehr als 20 μm entsprechen. Der größte NOy-Peak resultiert dabei zu einem Durchmesser von 23,5 μm, vorausgesetzt es handelt sich nicht um zwei Koinzidente Partikel. Als Fazit kann man folgern, dass die SIOUX-Messung Volumen-äquivalente Partikeldurchmesser von bis zu 22-23,5 μm bestätigt.

### **Hypothese der NAT-Beschichtung auf Eis**

Ein weiteres Indiz für die Präsenz fester, kristalliner PSC-Partikel mit Durchmessern bis 30 μm liefert eine Publikation von Goodman et al. 1997. Das von Goodman et al. 1997 vorgestellte Messprinzip basiert auf Abdrücken, die von im Flug impaktierenden PSC-Partikeln auf beschichteten Glasplättchen hinterlassen werden. Mikroskopaufnahmen der Abdrücke sind in der Grafik 4.33 gezeigt. In der Publikation wird davon ausgegangen,

---

<sup>25</sup>aus einem Quicklook der Messkampagne

dass in den Abbildungen dargestellte Abdrücke von Eispartikeln stammten, auch wenn diese 2-4 Grad oberhalb vom Frostpunkt gesammelt wurden. Da gleichzeitig die chemische Analyse der Abdrücke auf NO<sub>y</sub>-Verbindungen hindeutet, wird in Goodman et al. 1997 vermutet, dass die Eispartikel eine äußere Schicht aus NAT gehabt haben könnten. Diese Schicht hat das Verdampfen der Partikel bis zum Messzeitpunkt in Eis-untersättigter Luft verzögert.

Dass es sich bei Messungen mit unrealistisch hohen Volumen der Partikelphase bezüglich des HNO<sub>3</sub>-Gehalts, um mit NAT beschichtete Eispartikel handeln könnte, stellt eine weitere Hypothese zur Erklärung der RECONCILE- und ESSENCE-Messungen dar. Diese PSC-Partikelart wurde auch in früheren Publikationen vorgeschlagen, wobei aber Labormessungen (Biermann et al., 1998) gezeigt haben, dass eine NAT-Schicht auf einem Eis-Substrat, nicht verhindert, dass das Eis verdampft. Diese Labormessungen wurden auf flächigen Substraten und nicht auf Partikeln durchgeführt, daher ist die Übertragbarkeit dieser Laborstudie auf reale Bedingungen kritisch zu betrachten.

Falls ein Teil eines großen HNO<sub>3</sub>-haltigen PSC-Partikels aus Eis besteht, wird die benötigte Menge des kondensierten HNO<sub>3</sub> verringert. Weiterhin hat Eis eine deutlich geringere Dichte als HNO<sub>3</sub> (0,92g/cm<sup>3</sup> gegen 1,62g/cm<sup>3</sup>). Damit würde sich auch die Sedimentationsgeschwindigkeit eines solchen Mischpartikels gegenüber einem reinen massiven NAT-Partikel etwas verringern (NAT hat eine relativ hohe Dichte von 1,62g/cm<sup>3</sup>). Auch der Brechungsindex von NAT, als Annahme für die Größenkalibration der FSSP-Messung, resultiert in größeren Partikeldurchmessern, als das beim Benutzen des Brechungsindex von Eis der Fall wäre (siehe Abbildung 4.13). Reine Eis-Partikel sind dennoch bei allen in dieser Arbeit diskutierten Messungen ausgeschlossen, da die Umgebungstemperatur während der Messungen stets oberhalb von  $T_{ice}$  lag. Dies mag in höheren Höhen, aus denen die herunterfallenden Partikel kommen nicht so sein.

Folgende Erklärung der Messungen wurde bis heute nicht in der Literatur diskutiert: Das Eis aus NAT-beschichteten Eis-Partikel verdampft, sobald Partikel in Eis-untersättigter Luft fallen. Verbleibende NAT-Schichten bestehen danach als Schalen bis zur NAT-Gleichgewichttemperatur weiter. Falls es sich in den Fällen der ESSENCE- oder RECONCILE-Messungen (wie auch bei Goodman et al. 1997) zum Teil um solche Partikel handelt, kann das reale NAT-Volumen der Partikel noch geringer ausfallen. Mit dieser Hypothese sind die höchsten Unterschiede zwischen dem scheinbar hohen Partikelvolumen, dem HNO<sub>3</sub>-Gehalt und der Fallgeschwindigkeit der Partikel erklärbar. Allerdings muss auch gezeigt werden, dass Rückwärtstrajektorien dieser Partikel in Regionen mit der Umgebungstemperatur unterhalb der Frosttemperatur verlaufen.

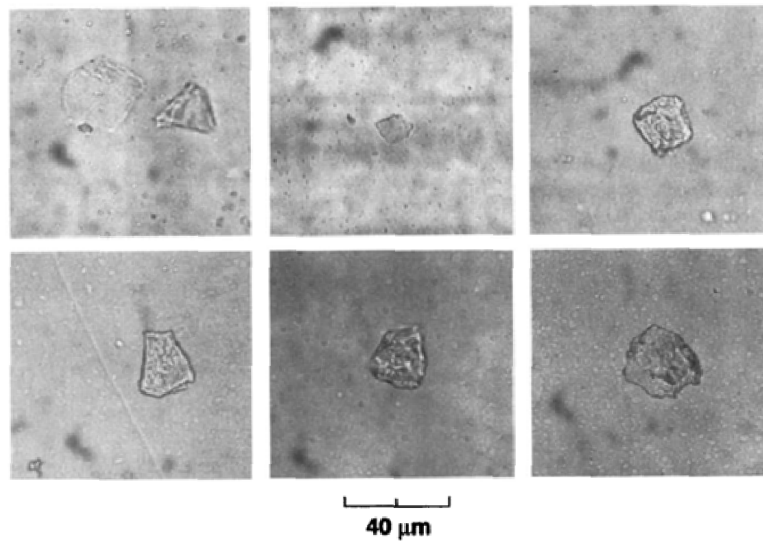


Abb. 4.33: Mikroskop-Aufnahmen der Partikel-Replika (Abdrücke), die auf einem Formvar-Impaktor in antarktischen PSCs 1994 gesammelt wurden. Abbildung aus Goodman et al. (1997). Die Messung, bzw. das Sammeln der Partikel erfolgte bei Umgebungstemperaturen zwischen 190 und 192K, also oberhalb von  $T_{ice}$ .

Von den Messflügen mit hohen Partikelvolumen (22. und 25. Januar 2010, 11. Dez. 2011) kann in Rückwärtstrajektorien<sup>26</sup> der Partikel zumindest für den Flug am 11. Dezember 2011 (erster ESSENCE-Flug) die Bildung von Eispartikeln nicht ausgeschlossen werden. Für diesen Fall, ausgehend von den Koordinaten der PSC-Messung zwischen 49500-51300UT Sekunden werden entlang der Rückwärtstrajektorien Umgebungstemperaturen unterhalb von 188K auf einem Drucklevel von 30hPa (laut ECMWF-Daten) erreicht, falls gleichzeitig eine hohe Sedimentationsgeschwindigkeit angenommen wird, die für Partikel mit Radien von ca.  $9\mu\text{m}$  gelten würde (Tabelle 4.4). Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist dabei von der unbekanntem Partikelform und Partikeldichte abhängig. Anhand der Ergebnisse aus Müller and Peter 1992 und einiger Rechenbeispiele des AtmoFunc-Programms<sup>27</sup> wurden als eine Schätzung 100m Fallhöhe pro Stunde benutzt (2,8cm/s). Mit dieser Fallgeschwindigkeit muss sich ein Partikel etwa 20 Stunden vor der Messung, wie anhand der grünen Kurve in der Abbildung 4.34 dargestellt, im Eisübersättigten Gebiet über der Ostküste von Grönland, auf 30hPa befunden haben.

Möglicherweise sind dort aufgrund von Lee-Wellen, die durch orographische Gegebenheiten hervorgerufen wurden, gegenüber dem ECMWF-Model auf feinerer räumli-

<sup>26</sup>vorläufige Rechnungen mit dem HYSPLIT-Model (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), [http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_info.php](http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php)

<sup>27</sup>Programmsammlung von Prof. Stephan Borrmann, persönliche Mitteilung

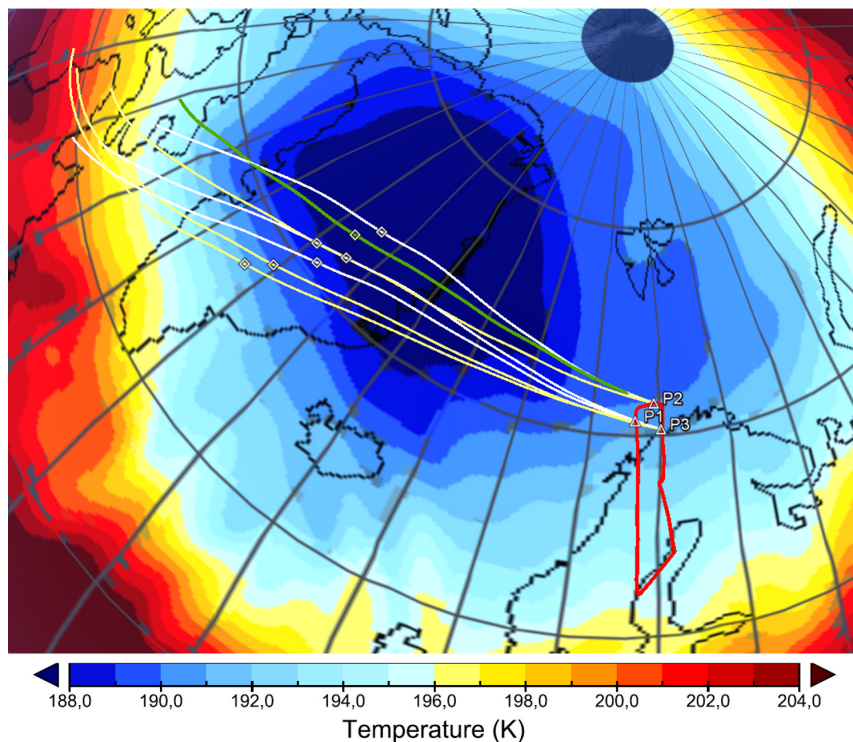


Abb. 4.34: Temperatur auf dem 30hPa Druckniveau am 10. Dezember 2011, um 12 Uhr UTC. Ein-gezeichnet sind Rückwärtstrajektorien, ausgehend von drei Koordinaten der PSC-Messung am 11.12.2010 um 14 Uhr UT sind als Linien dargestellt. Trajektorien der Luftpakete ohne Sedimentation - weiße Linien. Trajektorien startend von einer Höhe von 20,5km - gelbe Linien. Sedimentation wurde mit schrittweiser Steigerung der Höhe um 100m pro Stunde (grüner Kurve) für 16 Stunden berücksichtigt. Weiße Punkte auf jeweils jeder der Trajektorien markieren den Zeitpunkt für den die Temperaturverteilung dargestellt ist.

cher/zeitlicher Skala noch tiefere Umgebungstemperaturen entstanden. Da Eis-Partikel im Vergleich zu NAT nur wenige Minuten und nicht Tage oder Stunden zum Anwachsen auf angenommene Durchmesser brauchen, erscheinen 20 Stunden für die Deposition einer NAT-Schicht auf dem Partikel als plausibel. Zum Vergleich benötigen reine NAT-Partikel, wie in Fahey et al. 2001; Fueglistaler et al. 2002 vorgerechnet, etwa vier Tage zum Anwachsen auf Durchmesser von  $20\mu\text{m}$ . Kritisch gegenüber der Belastbarkeit der HYSPLIT-Resultate soll erwähnt werden, dass es Trajektoiren liefert, anhand derer die Luftmassen 48 Stunden und mehr vor dem RECONCILE-Flug sogar Temperaturen oberhalb von  $T_{NAT}$  ausgesetzt waren.

Solange die Form (und die genaue Zusammensetzung) der in diesem Abschnitt diskutierten Partikel, nicht in weiteren Messungen geklärt ist, kann auch eine stärkere Asphärizität der NAT-Partikel ( $> 1:2$ ) nicht ausgeschlossen werden. NAD Partikel, wie sie beispiels-

---

weise in der AIDA-Wolkenkammer erzeugt wurden (Wagner et al., 2005), hatten Seitenverhältnisse von mehr als 1:5. Für solche Partikel würden die Ergebnisse aus Borrmann et al. 2000a nicht mehr gelten, so dass über alle Orientierungen gemittelte Streuquerschnitte stärker von der Größenkalibration anhand der Mie-Rechnung abweichen. In Borrmann et al. 2000a werden Aspektverhältnisse von maximal 1:2 verwendet.

Als Fazit wird aus der obigen Diskussion gefolgert: RECONCILE-Messungen der Partikelmode um 10-15 $\mu\text{m}$  können durchaus als moderat asphärische NAT-Partikel interpretiert werden. Eine Korrektur des Partikelvolumens um 30-50% nach unten kann mit der spektralen Verbreiterung der NAT-Mode durch die Asphärizität der Partikel, und durch einige geringe Messfehler erklärt werden. Die Asphärizität der Partikel passt besser zu anderen indirekten Hinweisen, wie der Fallgeschwindigkeiten der Partikel, die aus MIPAS-Messergebnissen resultieren. Für die Erklärung der ESSENCE-Messung am 11.12.2010 reichen mit hoher Wahrscheinlichkeit das Modell reiner massiver NAT-Partikel nicht mehr aus. Gleichzeitig erscheint der Weg über ähnlich große Eispartikel, auf denen sich NAT-Schichten bildeten, aufgrund der dazu passenden Meteorologie sehr interessant. Dahingehend kann auch die Messung von Goodman et al. 1997 interpretiert werden. Mit der Hilfe von präziseren Rückwärtstrajektorien sollte diese Hypothese weiter untersucht werden. Alternativ kann eine stärkere Asphärizität der Partikel, die die Größenbestimmung aller optischen Instrumente insgesamt stark beeinflusst, nicht ausgeschlossen werden. Andererseits sprechen Vergleiche der Sedimentationsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Partikelformen<sup>28</sup> für plattenförmige, und eher gegen stark asphärische nadelförmige Partikel.

---

<sup>28</sup>Wolfgang Woiwode, Vortrag am 26.02.2013 in Budapest(Woiwode et al., 2013)





# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 PSC-Messungen der RECONCILE- und ESSENCE-Kampagnen

#### 5.1.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein Datensatz entstanden, der neue Einsichten in die Mikrophysik der polaren stratosphärischen Wolken (PSC) liefert. Die gesamte flugzeuggestützte Messzeit innerhalb der PSCs in den polaren Wintern 2009/2010 und 2011/2012 summiert sich auf etwa 13 Stunden, was einer Messstrecke von etwa 8.000km entspricht. In den ersten fünf RECONCILE-Flügen (Januar 2010) wurden dabei oberhalb von 18km Flughöhe fast durchgehend PSC-Felder detektiert, die dementsprechend synoptische Ausdehnungen hatten. Die häufige Entstehung der stratosphärischen Wolken hing mit der überdurchschnittlich kalten arktischen Stratosphäre im Winter 2009/2010 zusammen. Dadurch sind neben der weit verbreiteten PSC-Partikelart vom Typ Ia (STS), auch sehr zahlreiche PSCs vom Typ Ib und Typ II entstanden.

Die sub-mikrometer Partikel der STS-Partikelmode wurden klar anhand der FSSP-300-Messung nachgewiesen. Feste PSC-Partikel wurden in unerwartet hoher Anzahl und mit unerwartet großen Partikeldurchmessern in allen Messflügen detektiert. Partikel mit bis zu  $25\mu\text{m}$  im Durchmesser, die in der Publikation von Fahey et al. 2001 als NAT-Rocks bezeichnet wurden, scheinen aufgrund der neuen umfangreichen Messungen eine weit verbreitete Eigenschaft der PSCs zu sein. Diese Partikel spielen bei der De-nitrifizierung der Stratosphäre eine entscheidende Rolle, und es besteht daher der Wunsch, diese Parti-

kelphase so zu verstehen, dass sie auf eine mikrophysikalische Art in Computermodellen parametrisiert werden kann. Man beachte, dass sich, obwohl satelliten-gestützte LiDAR-Messungen PSCs sehr weiträumig detektieren, aus solchen Messungen meistens keine Daten zu sehr geringen Anzahldichten von großen PSC-Partikeln ableiten lassen. Ähnliches gilt für andere fernerkundende Instrumente. Daher sind durch in-situ Messungen, wie in dieser Arbeit, neue Erkenntnisse in diesem Partikel-Größenbereich möglich.

Da die Diskussion um die Beschaffenheit dieser Partikel noch nicht abgeschlossen ist, werden diese Partikel (NAT-Rocks) in dieser Arbeit oft als feste  $\text{HNO}_3$ -haltige Partikel bezeichnet. Dabei stellt das Salpetersäure-Trihydrat (NAT) wegen seiner vergleichsweise hohen Stabilität unter stratosphärischen Temperaturen, die wahrscheinlichste Phase dar, die in meisten Rechnungen dieser Arbeit auch angenommen wurde. Auch die Umgebungstemperatur entlang der Messflüge unterstützt diese Annahme. Im Widerspruch dazu stehen gemessene Partikelvolumen, die sich zu unerwartet hohen Mischungsverhältnissen der Salpetersäure summieren. Daher bleibt neben der Form und der Entstehungsgeschichte auch die genaue Zusammensetzung der Partikel offen. Die Partikelmoden mit optischen Partikeldurchmessern von ca. 3 bis  $35\mu\text{m}$  beinhalten dabei möglicherweise unterschiedliche Partikelarten. Zwar lässt sich der  $\text{HNO}_3$ -Widerspruch durch unterschiedliche Hypothesen und Messfehler (oder eine Kombination davon) erklären. Für die endgültige Antwort werden neue in-situ Messungen durch Instrumenten, die weitere Eigenschaften der Partikel ermitteln, benötigt. Ein Teil der offenen Fragen kann möglicherweise durch Modellierung und Labormessungen beantwortet werden - der Datensatz dieser Arbeit bietet dazu eine Fülle an Partikelgrößenverteilungen.

Konkret haben die neuen FSSP- und CDP-Messungen gezeigt, dass NAT Partikel hochwahrscheinlich eine stark asphärische Form haben müssen. Über die Stärke der Asphärität und die genaue Form der Partikel kann aktuell nur spekuliert werden. Gleichzeitig zeigten ESSENCE-Messungen, dass auf Eispartikeln gewachsene NAT-Schichten denkbar sind. Auch wenn die NAT-Beschichtung das Eis nicht vom Verdampfen schützt, ist es denkbar, dass die NAT-Schalen ohne die Eiseinschlüsse bestehen bleiben. Die letzte Hypothese würde eine bislang unentdeckte Partikelart der polaren Stratosphärenwolken darstellen.

### **5.1.2 Nächste Schritte der Forschung**

Einen bedeutenden Beitrag wird der Vergleich mit den  $\text{NO}_y$ -Messungen des SIOUX-Instruments liefern. Sobald aus diesen Daten Partikel-Größenverteilungen ermittelt sind,

wird ein Vergleich mit den FSSP-Daten einige Aussagen des vorangegangenen Kapitels stärker eingrenzen. Zum einen lassen sich dann unmittelbar volumen-äquivalente Partikelgrößen vergleichen. Zum zweiten wird man aus der NO<sub>y</sub>-ermittelten Größenverteilung den HNO<sub>3</sub>-Gehalt in der Partikelphase abschätzen können, und das mit den Ergebnissen der optischen Partikelmessung vergleichen. Zusätzlich lässt sich einfach anhand der Zeitreihe der NO<sub>y</sub>-Messung (ebenfalls vorwärts gerichteter Einlass) auch ohne die Gewinnung einer Größenverteilung, der HNO<sub>3</sub>-Gehalt der Partikelphase bestimmen. Dies kann für eine untere und obere Grenze des Enhancement-Faktors durchgeführt werden. Möglicherweise wird selbst eine solche Abschätzung die FSSP-Ergebnisse stärker in ihrer Interpretation eingrenzen.

Ein weites Forschungsfeld bieten Modellrechnungen der Rückwärtstrajektorien für in-situ gemessene Partikel. Hier müssen diverse Parameterbereiche durchgespielt werden. Dazu zählen unterschiedliche Annahmen für Partikeldichte, Partikelform und somit ihre Sedimentations-Geschwindigkeit. Da es nicht bekannt ist, welchen Anteil an der FSSP-Größenbestimmung die Asphärizität der Partikel ausmacht, sollten hier auch unterschiedliche Partikeldurchmesser getestet werden. Auch dieser Aspekt wird von den Größenverteilungen anhand der SIOUX-Auswertung profitieren.

Falls über die Asphärizität der Partikel und ihre Form nähere Hinweise vorliegen, die sich vor allem in einer starken Asphärizität äußert, sollte eine Modellrechnung, z.B. mit Hilfe der T-Matrix-Methode für die Lichtstreuung an diesen Partikeln durchgeführt werden. Entscheidend ist dabei, wie stark der Streuquerschnitt je nach Partikelorientierung im Laserstrahl variiert, und wie stark die Größenbestimmung von über alle Partikelorientierungen gemittelte Streuquerschnitte von der Mie-Rechnung abweicht. Idealerweise sollten die Ergebnisse der Streurechnung nicht über die Orientierung gemittelt werden. Denkbar ist z.B. eine Look-up-Tabelle, die im Sinne einer Monte-Carlo-Simulation für zufällige Partikelorientierungen und Durchmesser abgefragt wird. Die Annahmen der Partikelparameter werden dann solange variiert, bis das Ergebnis am besten zur FSSP-gemessenen Größenverteilung passt. Ein einfacherer Weg die Ergebnisse zu Streuquerschnitten anzuwenden, wäre die Berechnung unterschiedlich gewichteter Partikeldurchmesser, z.B. des volumen-äquivalenten Durchmesser, der sich bei einer Mie-kalibrierten-Messung ergibt. Daraus ließe sich dann eine Korrektur der FSSP-Messungen ableiten.

Da neue in-situ Messungen in PSCs mit einem großen finanziellen und organisatorischen Aufwand verbunden sind, und möglicherweise nicht so schnell wieder zustande kommen, muss sich die PSC-Forschung auf Labormessungen konzentrieren. Immerhin können manche Fragen, z.B. zur Schalenhypothese nur in Labormessungen beantwortet werden. Ei-

ner der Aspekte, der ausgiebig in Wolkenkammern untersucht werden kann, ist der Einfluss bzw. die Voraussetzung unterschiedlichster Kondensationskerne für die NAT/NAD-Nukleation.

Interessanterweise konnten bis jetzt keine NAT-Partikel in Wolkenkammer erzeugt werden. In mehreren Versuchen an der AIDA-Wolkenkammer sind nadelförmige NAD-Partikel erzeugt worden (Wagner et al., 2005). Auch neue Messungen an der AIDA-Wolkenkammer während der ASCONA-Kampagne (Dezember 2012) zeigten, dass zumindest die Dihydrat-Form der Salpetersäure (NAD,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Art) nadelförmige Partikel mit Aspektverhältnissen von ca. 1:5 bildet<sup>1</sup>. Die NAD-Zusammensetzung wurde dort mittels der Infrarotspektrometrie bestimmt. Bei fernerkundenden Infrarotmessungen bleibt ein klarer NAT/NAD Nachweis bis heute aus. Einziger in-situ Nachweis der NAT-Zusammensetzung beruht auf der in-situ Messung des molaren Verhältnisses von H<sub>2</sub>O zu HNO<sub>3</sub> mit Hilfe der Massenspektrometrie (Voigt et al., 2000). Allerdings kann man der Publikation keine Partikel-Größenverteilungen entnehmen, so dass nicht klar ist, ob Partikel mit  $D_p > 10\text{-}15\mu\text{m}$  auch ein molares Verhältnis von 1:3 (NAT) gehabt hätten. Daher ist es wünschenswert, wenn in zukünftigen Labor oder in-situ Messungen optische Partikelzählung (FSSP) mit der Einzelpartikel-Massenspektrometrie kombiniert wird. Mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie würde man beispielsweise hypothetische NAT-beschichtete Eispartikel von reinen NAT-Partikeln unterscheiden.

Man muss eingestehen, dass während der RECONCILE/ESSENCE-Messungen Messinstrumente gefehlt haben, mit deren Hilfe die Morphologie der Partikel näher untersucht werden konnte. Messmethoden, die dazu in Frage kommen und bei zukünftigen stratosphärischen Messungen zum Einsatz kommen sollten, werden im Folgenden kurz erwähnt. Digitale Inline Holographie, wie sie zurzeit von Jacob Fugal in der Arbeitsgruppe entwickelt wird (Fugal et al., 2004), könnte Partikel mit  $D_p > 5\text{-}10$  in ihrer Struktur auflösen. Ein optisches Instrument wie SID3 (Small Ice Detector, Kaye et al. 2008), was in der Vorwärtsrichtung Streumuster bildgebend aufzeichnet, kann schon für Partikel ab etwa  $1\text{-}2\mu\text{m}$  Aussagen über die Partikelform inklusive des Aspektverhältnisses liefern. Gewöhnliche Mikroskopische Bildaufnahme der Partikel (z.B. Cloud Particle Imager, CPI<sup>2</sup>, Lawson et al. 1998) ist auf  $D_p > 25\mu\text{m}$  und geringe Tiefenschärfe/Messvolumen limitiert. In dieser Beziehung hat die Holographie ihren größten Vorteil, da gleichzeitig zu einer höheren Bildauflösung keine großen Abstriche beim Messvolumen gemacht werden. Und gerade

---

<sup>1</sup>persönliche Kommunikation mit Martin Schnaiter, KIT, 2012.

<sup>2</sup>Instrument-Hersteller: SPEC inc (Boulder, Colorado)

die Messungen in PSCs mit Anzahlkonzentrationen um  $10^{-5}$ - $10^{-3}$   $\text{cm}^{-3}$  verlangen nach einem hohen Messvolumen.

Eine preiswerte aber dennoch strukturauflösende Messtechnik basiert auf dem Impaktieren der Partikel auf beschichteten, formbaren Substraten, wie das in Goodman et al. 1997 angewandt wurde. Beim VIPS-Instrument (Video Ice Particle Sampler, McFarquhar and Heymsfield 1997) ist eine ähnliche Technik im Form eines laufendes Bandes, auf dem Partikel impaktieren und anschließend von einer Mikroskop-Kamera erfasst werden, implementiert. Diese Techniken implizieren allerdings andere Probleme, die z.B. mit dem Aufprall bei hohen Geschwindigkeiten verbunden sind. Offene Fragen, die durch die Unkenntnis der Partikelform in dieser Arbeit entstehen, könnten mit der oben beschriebenen Instrumentierung direkter beantwortet werden.

Die Wunschliste für die Instrumentierung lässt sich leicht fortsetzen - eine Messung des gesamten NO<sub>y</sub>-Gehalts mit einem isokinetischen Lufteinlass würde die Unsicherheit des partikelabhängigen Enhancement-Faktors eliminieren. Dies würde das Gesamt-NO<sub>y</sub> in der Partikelphase sehr eindeutig beschränken.

## 5.2 Messtechnik der Wolkenpektrometer

### 5.2.1 Ergebnisse der Kalibration und Instrument-Charakterisierung

Zur Charakterisierung der FSSP/CDP-Sonden wurde im Laufe dieser Arbeit erfolgreich ein monodisperser Tröpfchengenerator aufgebaut und betrieben. Damit konnten die Messflächen aller FSSP-Sonden, zu den die CDP-Sonde zählt, erneut, genau und wiederholbar vermessen werden. Bei den FSSP-Messflächen ergaben sich gegenüber den alten Werten Korrekturen der Flächen von bis zu 30% (FSSP-100) und 50% (FSSP-300). Die Messfläche der CDP-Sonde kann nach Erfahrungen dieser Arbeit mindestens zwischen  $0,22\text{mm}^2$  und  $0,27\text{mm}^2$  variieren. Im ungünstigen Fall kann eine Unkenntnis der genauen Messfläche zu einem Fehler für Partikelkonzentration von 30% führen. Falls zur Flugmessung keine zeitnahe Vermessung der CDP-Messfläche vorliegt, sollte ein Mittelwert von  $0,25\text{mm}^2$  angenommen werden. Damit ist nicht ausgeschlossen, dass die Sonde während einer Messung stärker de-justiert war, und die Messfläche weniger als z.B.  $0,2\text{mm}^2$  betrug. Eine schlechte Justage kann in diesem Fall mit geringem Aufwand mit der rotierenden Lochblende überprüft werden. Je nachdem wie unsymmetrisch die Größenbestimmung quer zur optischen Achse aussieht, kann man die Justage der CDP schnell beurteilen.

Generell sollten erneute Vermessungen der Messflächen nach Hersteller-Reparaturen oder nach Neujustagen der Optik durchgeführt werden. Insbesondere in Hersteller-Upgrades können Änderungen in der Messelektronik verborgen sein, die eine Beurteilung der optischen Justage nicht aufzeigen.

Die Kalibration der Größenbestimmung wurde ebenfalls am Tröpfchengenerator zumindest für Tropfendurchmesser von  $35\mu\text{m}$  zufriedenstellend durchgeführt. Damit wird der gesamte, für die in-situ Messungen von PSCs relevante Größenbereich präzise erfasst. Die Genauigkeit dieser Kalibration wurde mit etwa 5% abgeschätzt. Auch hier soll der Tröpfchengenerator die einfachere Methode mit Testpartikeln (Glas-Sphären definierter Größe) nicht ausschließen. Auf einer Mess-Kampagne kann damit zumindest die einwandfreie Funktion der Größenbestimmung schnell überprüft werden. Allgemein scheinen die Justage und Kalibration der CDP relativ robust und dauerhaft zu sein, was zu den Vorteilen des kompakten Aufbaus des Messkopfes gezählt werden kann.

Die spektrale Verbreiterung der CDP ist gegenüber dem, was für klassische FSSPs bekannt ist, deutlich geringer. Die Messung ist so gut, dass man auf eine korrigierende Inversion der Größenverteilungen verzichten kann. Stattdessen reicht es, diverse abgeleitete Parameter

und Bin-Grenzen zu korrigieren. Die mittleren Partikeldurchmesser müssten dabei um etwa 3,5% und das Partikelvolumens entsprechend um 10% nach unten korrigiert werden. Unter Zuhilfenahme des Hilfsmesskanals zur Anzahl der mit dem DoF-Kriterium verworfenen Partikel, und der Einzelpartikeldaten, konnten einige weitere Aspekte der CDP-Messung untersucht werden. Dazu zählen der Einfluss von Partikelkoinzidenzen und die Charakterisierung der unteren Detektionsgrenze der CDP. Ein Fehler im Partikelvolumen von 10%, der durch Beeinflussung der Größenbestimmung durch Partikelkoinzidenzen entsteht, wird bei Anzahlkonzentrationen von ca.  $200\text{cm}^{-3}$  erreicht. Der deutlich stärkere Messfehler, der die gesamte Partikelzählung durch Totzeit-Verluste betrifft, wird bei ca.  $2000\text{-}3000\text{cm}^{-3}$  erreicht. Trotzdem ist die CDP-Sonde unter solchen Partikelkonzentrationen eindeutig überfordert, da dabei fast jedes Messereignis in seiner Größenbestimmung von koinzidenten Partikeln beeinflusst wird. Für eine Messkampagne in dichten troposphärischen Wolken, sollten Modifikationen, wie z.B. die Verkleinerung der Fläche der größenbestimmenden Fotodiode erwogen werden.

## 5.2.2 Weiterentwicklung der Kalibrationsmethoden

Wie in Abschnitten zum Aufbau des Tröpfchengenerators besprochen, kann der Größenbereich erzeugter Tröpfchen mit einer Strömungsröhre, innerhalb derer die Tropfen, umströmt von trockener Luft, schnell schrumpfen, nach unten erweitert werden. Damit wären Tröpfchendurchmesser von mindestens  $7\mu\text{m}$  im Durchmesser möglich. Diese Tropfengröße würde die Größenkalibration und die Messflächen-Vermessung auf eine solidere Basis stellen. Bis jetzt dienen dazu nur theoretische, wenn auch recht plausible Annahmen über die Funktionsweise der Messtechnik.

Eine weitere Verbesserung der Messflächen-Vermessung kann durch eine automatisierte Ansteuerung der Positionierung des monodispersen Tropfenstrahls gelingen. Die mechanische Positionierung ist schon vorhanden und aufgebaut, wurde in dieser Arbeit aber noch nicht angewandt.

Eine offene und dringende Frage bleibt die Temperaturabhängigkeit der Laserleistung mit der zugehörigen Kontrolle am „Dump-Spot-Monitor“. Zur Klärung dieser Abhängigkeit sollten Experimente mit einer auf mindestens  $-25^\circ\text{C}$  gekühlten CDP-Sonde durchgeführt werden. Gleichzeitig muss die Größe der Testpartikel konstant bleiben und überprüfbar sein. Selbst wenn der Einfluss der Laserleistung auf die Partikelgröße bei 10% liegt, führt das zu einer Überschätzung des Partikelvolumens um 30%. Als erster experimenteller An-

satz wird eine Partikelsimulation mit einer auf einer rotierenden Disk befestigten Glasfaser vorgeschlagen.

Ein weiteres Vorhaben, das in der Zukunft angegangen werden kann, ist das Testen der CIP-Sonden am Tröpfchengenerator. Dazu ist eine schnellere Geschwindigkeit der Tropfen, wie sie eine Strömungsröhre ermöglichen wird, eine Voraussetzung. Auf diese Weise könnte der Cut-off im unteren Messbereich der CIPgs (und der mono CIP) genauer und vor allem für unterschiedliche Einstellungen der Abschattungsstufen angegeben werden. Davon könnte die Interpretation der Messdaten, wie sie beispielsweise im RECONCILE-Abschnitt zu CIPgs-Messungen 4.3.4 diskutiert werden, stark profitieren.



## 5.3 Auswertung der Wolkenpartikel-Daten

### 5.3.1 Neue Hilfsprogramme in der Auswertung der FSSP/CDP-Daten

Für das schnelle Ausführen vieler Datenauswertungen, die in diese Arbeit eingeflossen sind, wurden viele Hilfsprogramme neu geschrieben oder in der vorhandenen FSSP-Datenauswertung angepasst. Dazu zählt z.B. das schnelle Erstellen von Zeitreihen mit sämtlichen instrumentellen Parametern, um die fehlerfreie Funktion der Sonde nach einem Flug zeitnah diagnostizieren zu können. Die Datenaufnahme und generell die Elektronik der CCP-Sonde hat mehrere Reparaturen und Upgrades beim Hersteller durchlaufen, was wiederholt kleine aber zahlreiche Modifikationen in der Datenauswertung erforderte.

Zum ersten Mal wurde innerhalb der Arbeitsgruppe die Möglichkeit der Einzelpartikel-daten einer FSSP-Messung am Beispiel der CDP-Sonde ausgenutzt. Dazu wurden Programme geschrieben, die Messereignisse in Verteilungen der Intervallzeiten einsortieren und grafisch, zusammen mit der Poisson-Verteilung darstellen. Die Einzelpartikeldaten erlaubten z.B. ein räumliches Mittelungseffekt bei Detektieren einer bi-modalen Größenverteilung auszuschließen. Es wurden einige Mittelungsroutinen geschrieben, die speziell auf sehr niedrige Anzahlkonzentrationen der PSC-Messungen ausgelegt wurden.

### 5.3.2 Weiterentwicklung der Datenauswertung

Ein größeres Vorhaben, das zukünftig für die Datenauswertung der CDP-Sonde umgesetzt werden könnte, ist eine Monte-Carlo-Simulation, die alle Aspekte der CDP-Messung berücksichtigt. Das ist vor allen bei der Charakterisierung der Wolkenmessung mit sehr hohen Anzahlkonzentrationen um  $10^3 \text{cm}^{-3}$  nicht zu vermeiden. Die Simulation kann alle Messeffekte berücksichtigen. Jedes Simulations-Partikel wird an einer zufälligen Stelle auf der Messfläche eingeführt - das berücksichtigt die spektrale Verbreiterung. Zusätzlich kann im Fall der Asphärizität das Testpartikel zufällig orientiert sein, wobei ein entsprechender Streuquerschnitt abgerufen werden muss - das wird die spektrale Verbreiterung aufgrund der Asphärizität einbeziehen. Das nächste Simulations-Partikel wird nach einer zufälligen Zeit, entsprechend der Poisson-Wahrscheinlichkeit eingeführt und mit der Signalamplitude überlagert. Das berücksichtigt wiederum Partikelkoinzidenzen. In der Praxis müssten dann Parameter der Simulation solange optimiert werden, bis das simulierte Spektrum dem gemessenen möglichst nahe kommt.

Des Weiteren kann die maximale Zeitauflösung der Histogramm-Daten der CDP von 10Hz in der Datenauswertung umgesetzt werden, und zwar so, dass diese mit Einzelpartikel-Daten verglichen werden können. Dies wird für die Charakterisierung der Wolken auf einer feineren räumlichen Skala von Vorteil sein.

Ein eigenständiges Projekt kann das Ausloten von Möglichkeiten der Graustufen-Fähigkeit der CIPgs der CCP-Sonde werden. Mittels der höchsten Abschattungsstufe kann z.B. die Messfläche der CIPgs zum Teil präziser definiert werden. Andererseits sollte die Möglichkeiten der 3 Graustufen nicht überbewertet werden - die erste Graustufe ist oft verrauscht. Diese Stufe kann in einigen Fällen aufzeigen, dass nah liegende aber nicht zusammenhängende Bilder/Pixel der 50%-Abschattung in Wirklichkeit zu einem Beugungsmuster gehören. Bisher konnten auch diese Messereignisse zum Teil anhand der Intervallzeiten-Verteilung als ein „Shattering“-Messartefakt entfernt werden (Frey, 2011). Die Charakterisierung der Graustufen-Funktion der CCP-CIP kann auch vom monodispersen Tröpfchengenerator profitieren.

### **5.3.3 Verbesserungen an der CCP/CDP-Sonde**

In diversen Labor-, Boden- oder Flugmessungen wurden viele „Kinderkrankheiten“ der CCP während dieser Arbeit entdeckt und behoben. Die CCP wurde beispielsweise vor den Geophysica-Messflügen in einer Druckkammer getestet. Damit wurde überprüft, ob die Messelektronik (vor allem der PC zur Datenaufnahme) bei einer sehr geringen Luftdichte bei einem Luftdruck von 50hPa nicht überhitzt.

Vor dem Hintergrund aufgetretener Fehlfunktionen der CCP-Sonde muss zugegeben werden, dass der Hersteller die CCP-Sonde nur bis zu einer Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  spezifiziert. Die maximale Geschwindigkeit ist mit 200m/s und die maximale Flughöhe (und somit der Luftdruck) mit 6km angegeben. Bei Messflügen in der Stratosphäre oder selbst während der Flugmessungen in Cirrus-Wolken werden die Grenzen dieses Spezifikationsbereichs weit überschritten. Die Temperatur-Stabilisierung und Isolierung der CDP-Sonde, vor allem in dem Messkopf sollte zukünftig verbessert werden. Die Messungen in der Stratosphäre legen nahe, dass die Sensitivität der Partikelmessung im unteren Größenbereich abnimmt. Man beobachtet, dass selbst mit verbesserter Elektronik, die Probleme unter niedrigen Außentemperaturen beheben soll, Partikel erst ab einem Durchmesser von  $6-7\mu\text{m}$  detektiert werden.

Neben den Hersteller-Reparaturen wurde die CCP-Sonde umfangreich innerhalb der Arbeitsgruppe modifiziert. Einige Modifikationen dienen der Zuverlässigkeit der Sonde. Es wurden beispielsweise Tiefpass-Filter in die Stromversorgung eingebaut. Es wurde ein besserer Zugang zu den Anschlüssen und Sicherungen diverser Heizungen im Instrument geschaffen - dies ermöglicht ein schnelles Anpassen der Sonde an unterschiedliche Messplattformen und verbessert nebenbei die Fehlersuche. Viele Modifikationen an der Sonde wurden durch strenge Zulassungsvorgaben für Flugzeuge erzwungen. Dazu wurden die z.B. die Verkabelung an die Stromstärken in ihren Querschnitten angepasst. Ein gutes Beispiel für eine Modifikation, die aus einer Zulassung resultierte, ist die Verstärkung der Befestigung des CDP-Messkopfes. Nach einem Messversuch am DLR, bei dem Schwingungen des CDP-Messkopfes untersucht wurden, wurde die Befestigung des CDP-Messkopfes am CIPgs mit einer Manschette um die Verstrebung zusätzlich verstärkt (siehe Abbildung 1.1).

Nach solchen Modifikationen wurde die CCP-Sonde unter anderem auf einer zweimotorigen Propellermaschine, Partenavia der Enviscope GmbH, und in der AIDA-Wolkenkammer getestet - dort wurde die CCP-Sonde bis dato bei zwei Messkampagnen eingesetzt: HOLO-06 im Januar-Februar 2011 und ASCONA - im Dezember 2012.

CCP-Messungen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, stammen aus mehreren flugzeuggestützten Messkampagnen: RECONCILE-Testkampagne auf der M-55 Geophysica - Oktober 2009, RECONCILE-Kampagne - Januar-März 2010, Testflüge auf der Partenavia - Dezember 2010, DENCHAR-Kampagne auf dem Learjet von Enviscope/GFD - Mai 2011, ESSENCE-Kampagne auf der M-55 Geophysica - Dezember 2011, VERDI-Kampagne auf der Polar 5 (DC-3) des Alfred Wegener Instituts, - Mai 2012.

Die FSSP-Messtechnik, wie sie im CDP umgesetzt wurde, hat immer noch grundlegendes Verbesserungspotential. Wünschenswert wäre z.B. die Erhöhung der Zählrate, die die Aufnahme der Einzelpartikeldaten verarbeiten kann. Aktuell ist dies bei der CDP auf 256 Ereignisse pro Sekunde beschränkt. Denkbar ist auch eine Datenaufnahme der Pulshöhen des qualifizierenden Signals - damit sind Korrekturen denkbar, die die Positionsabhängigkeit der Größenbestimmung und eindeutige Partikelkoinzidenzen herausrechnen. Eine FSSP könnte auch ohne einen Strahlteiler gebaut werden. Falls an Stelle der zwei Fotodioden hinter dem Stahlteiler ein Mehrfachfeld an Fotodioden eingesetzt wird. Dabei würde die Summe oder die Differenz von Signalen einiger Fotodioden das qualifizierende oder das größenbestimmende Signal bilden. Der Verzicht auf den Strahlteiler würde den Einfluss der Polarisierungseffekte auf die Messung reduzieren. Weiterhin wären damit mehrere simultane Messvolumen-Kriterien definierbar. Ein übliches Messvolumen in dem die Grö-

ßenbestimmung genau ist, und ein vielfach größeres Messvolumen in dem auf Kosten der Genauigkeit der Größenbestimmung eine viel bessere Zählstatistik erreicht wird.

Als Fazit kann man für diese Arbeit festhalten, dass eine CCP-Sonde zum ersten Mal erfolgreich in PSCs eingesetzt wurde und zusammen mit zwei FSSP-Sonden der größte Datensatz zu in-situ Messungen in PSCs entstanden ist.

# **Anhang A**

## **Abbildungen zu den Messflügen**

## A.1 RECONCILE-Kampagne

### A.1.1 RECONCILE, Flug 1 am 17.01.2010

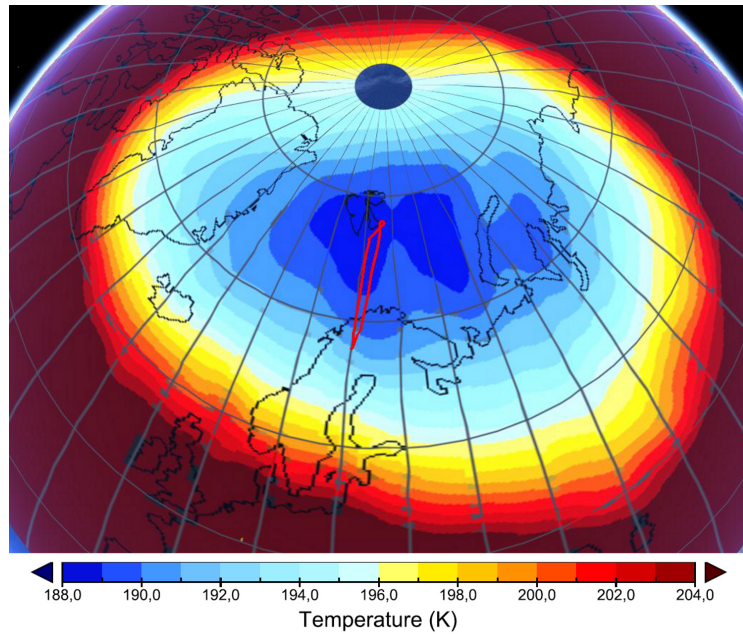


Abb. A.1: RECONCILE, Flug #1. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

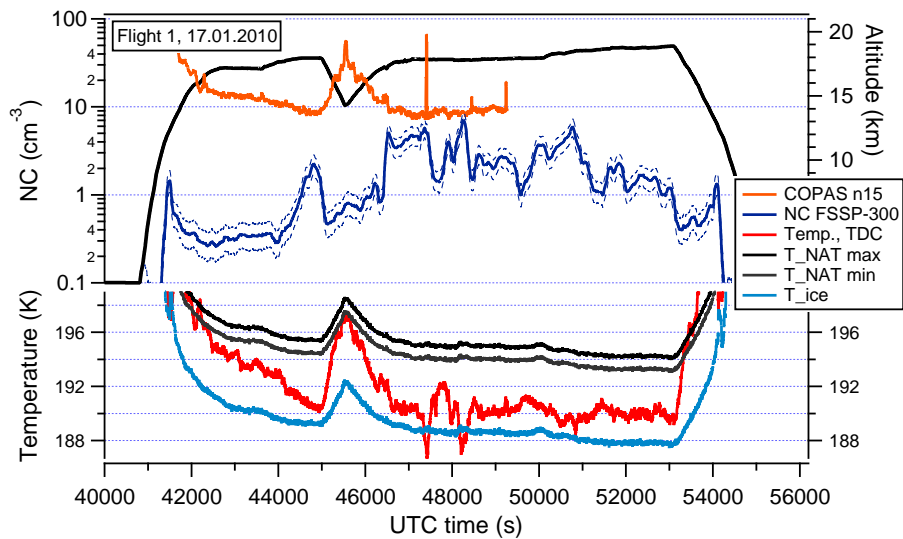


Abb. A.2: FSSP-300: Anzahlkonzentration (blau) mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{NAT}$  (schwarz),  $T_{ICE}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.

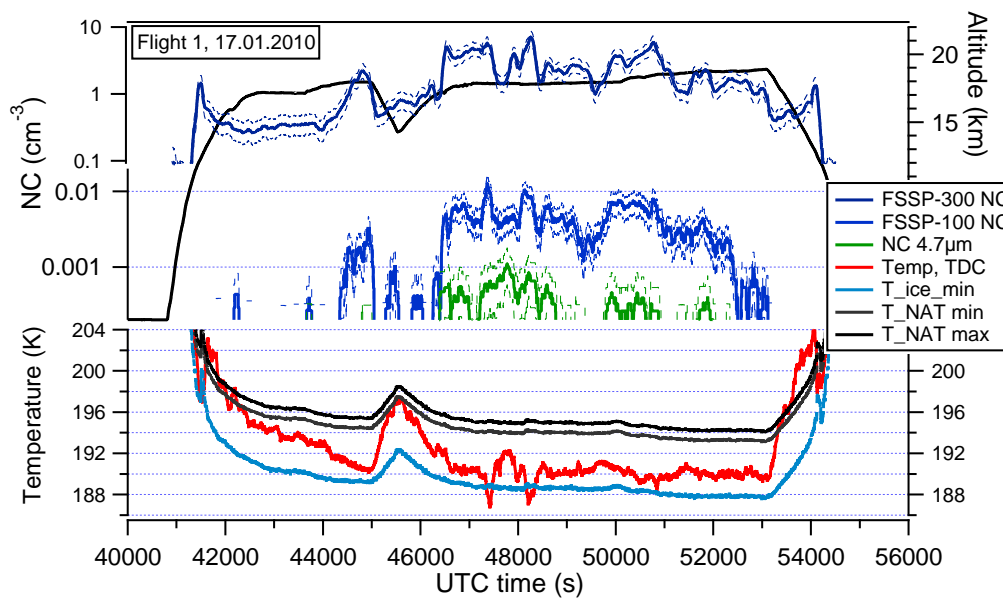


Abb. A.3: FSSP-300 und FSSP-100: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{NAT}$  (schwarz),  $T_{ICE}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven zeigen den zählstatistischen Fehler, der zusätzlich einen Fehler für das Messvolumen von 20% beinhaltet.

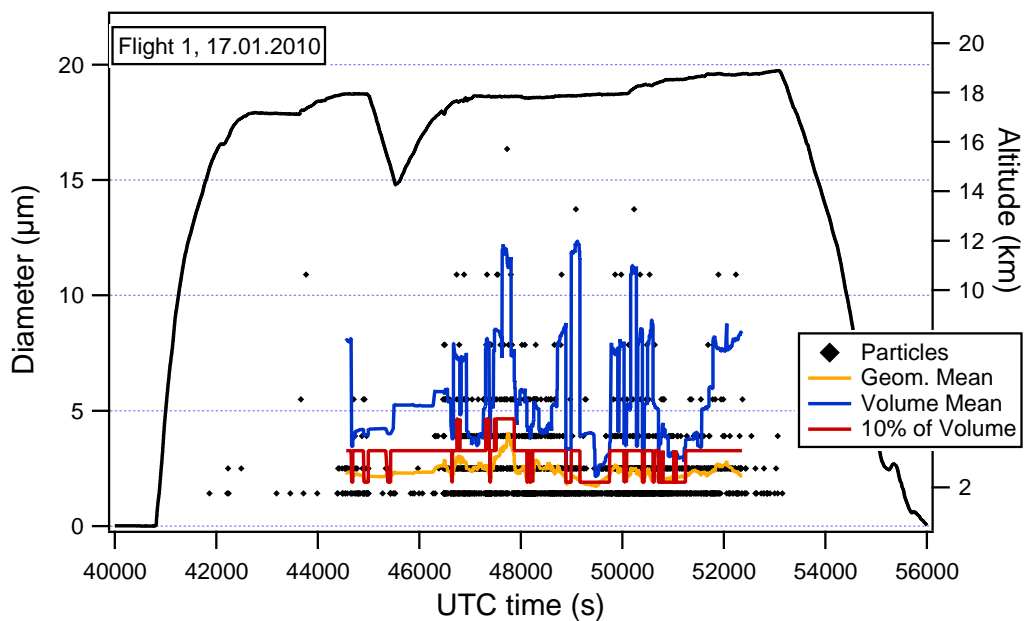


Abb. A.4: FSSP-100: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus abgeleitete mittlere Durchmesser: geometrischer Mittel (gelb), Volumen-gewichtet (blau). Durchmesser, der 10% des Volumens einschließt (rot).

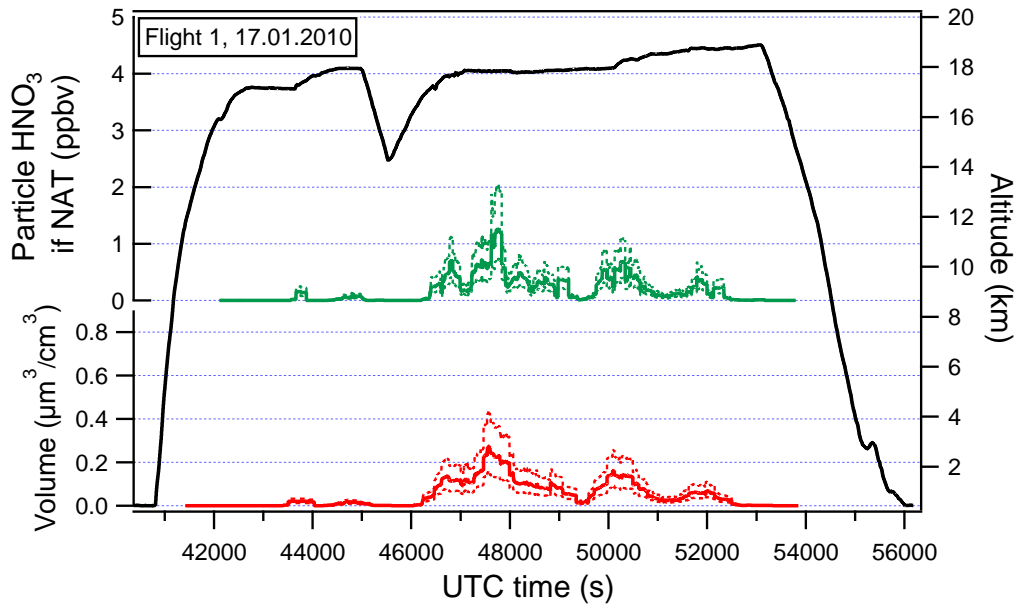


Abb. A.5: FSSP-100: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

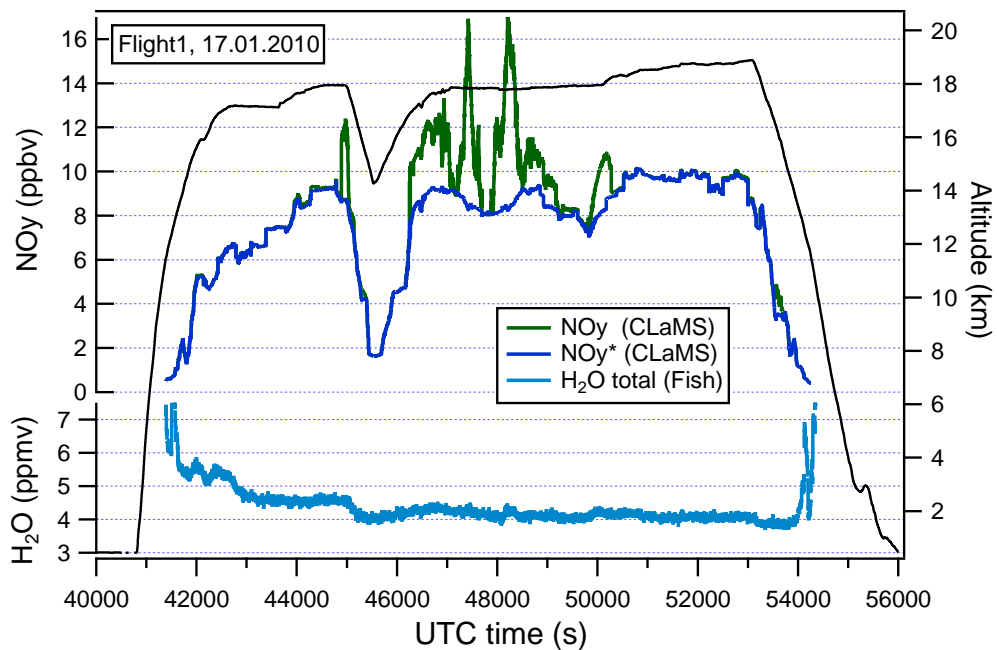


Abb. A.6: Mischungsverhältnisse von:  $\text{NO}_y$  (CLaMS-Modell-Ausgabe entlang des Flugpfades), Wasserdampf (FISH-Instrument).



## A.1.2 RECONCILE, Flug 2 am 20.01.2010

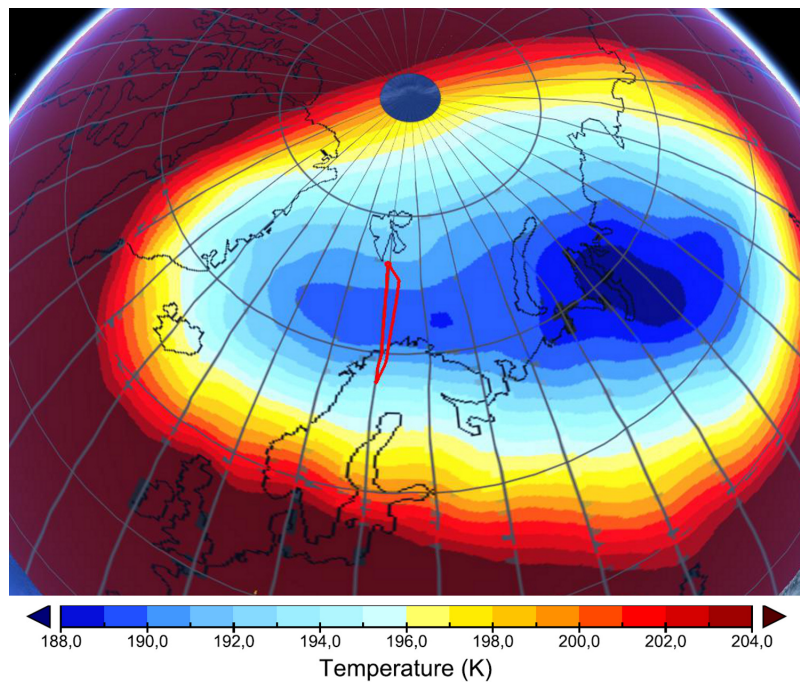


Abb. A.7: Flug #2. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

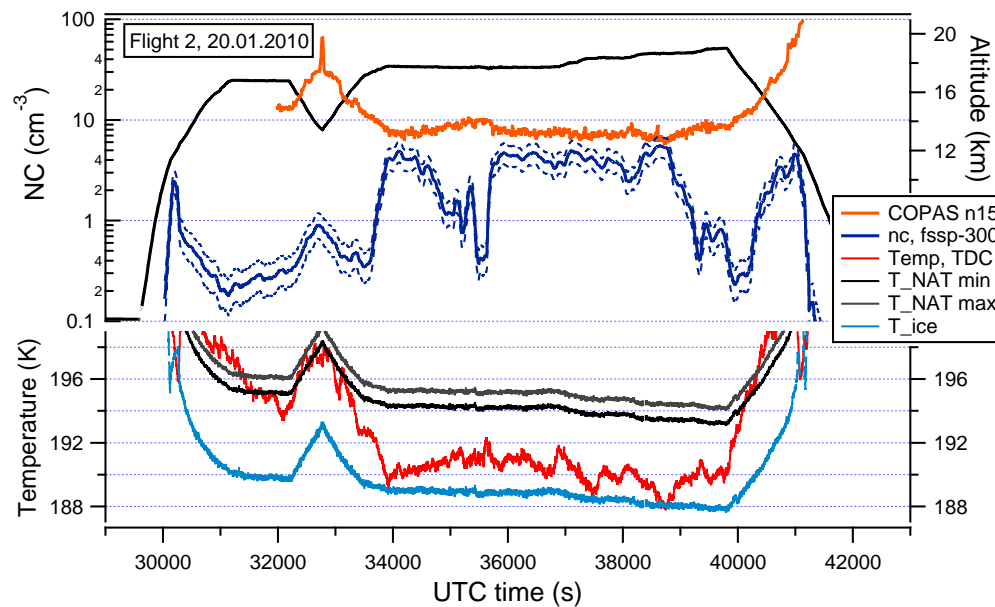


Abb. A.8: FSSP-300: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{NAT}$  (schwarz),  $T_{ICE}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.

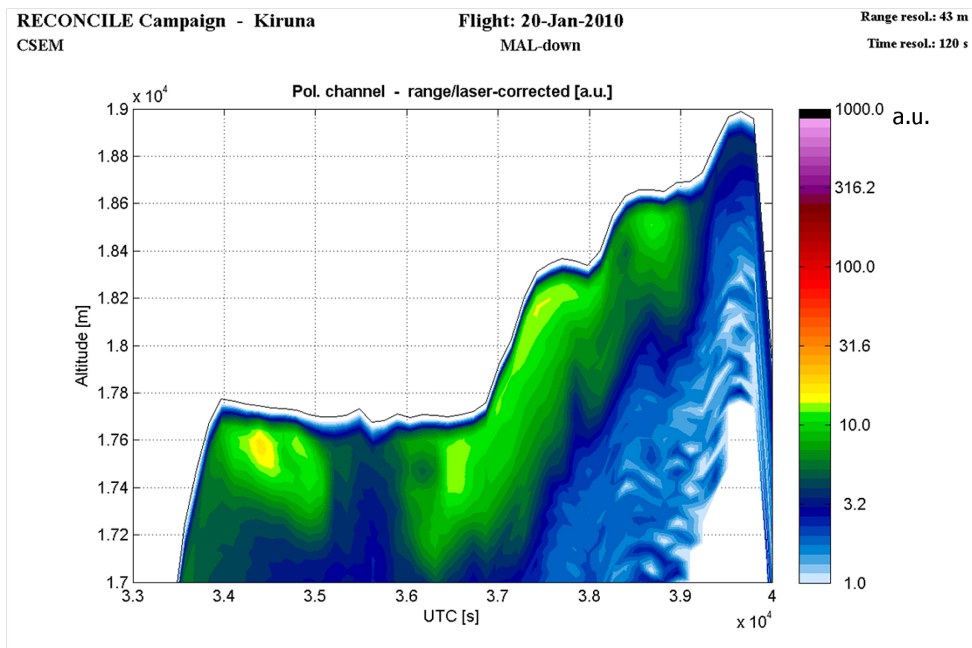


Abb. A.9: MAL2-Instrument: qualitative Darstellung der Rückstreuung vom nach unten schauenden LiDAR-Instrument. Quelle: Valentin Mitev, Centre Suisse d'Electronique et Microtechnique.

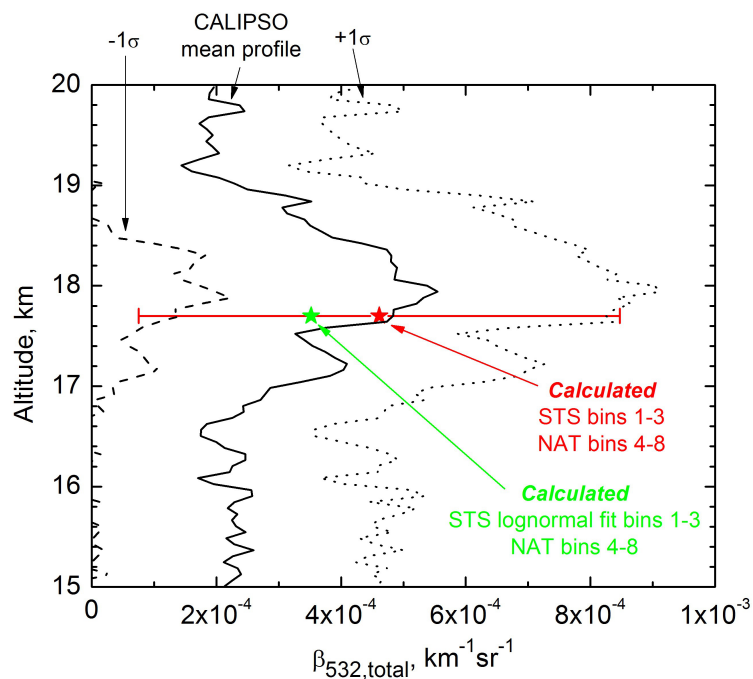


Abb. A.10: Rückstreuung des LiDARs am CALIPSO-Satellit entlang des unterflogenen Orbits. Es sind Vorwärtsrechnungen der in-situ gemessenen Größenverteilung eingezeichnet (farbige Markierungen). Quelle: EGU 2011 Poster von Lamont Poole, Science Systems and Applications, Inc., Hampton, Virginia USA, und Michael C. Pitts, NASA Langley Research Center, Hampton, Virginia, USA.

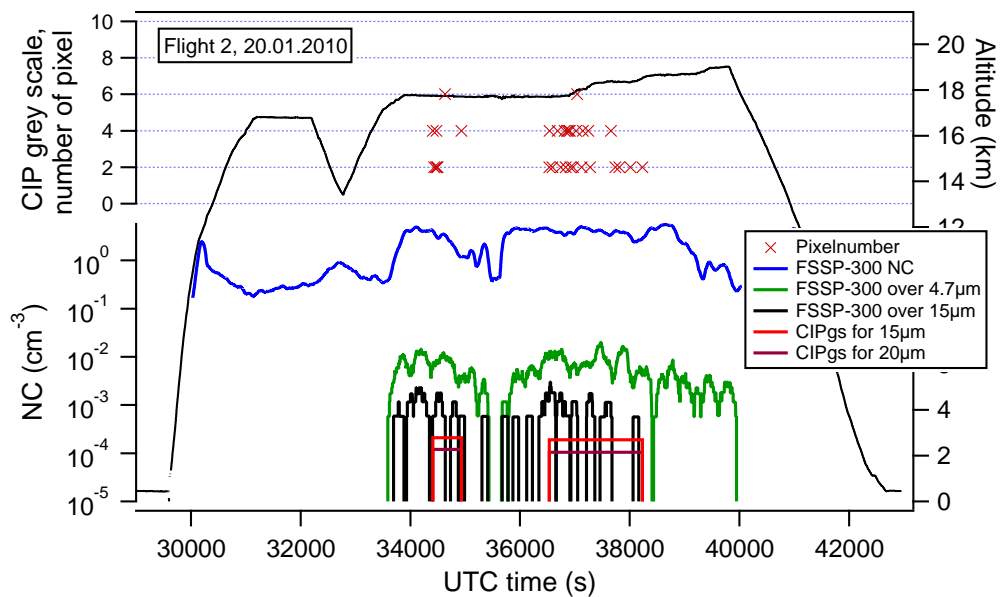


Abb. A.11: Bilder der CIP grey scale in polaren Stratosphärenwolken als Anzahl der Pixel pro Bild. FSSP-Daten zum Vergleich. Für die Bestimmung der CIPgs-Konzentration wurde das CIPgs-Messvolumen für 15 und 20  $\mu\text{m}$  große Partikeldurchmesser berechnet.

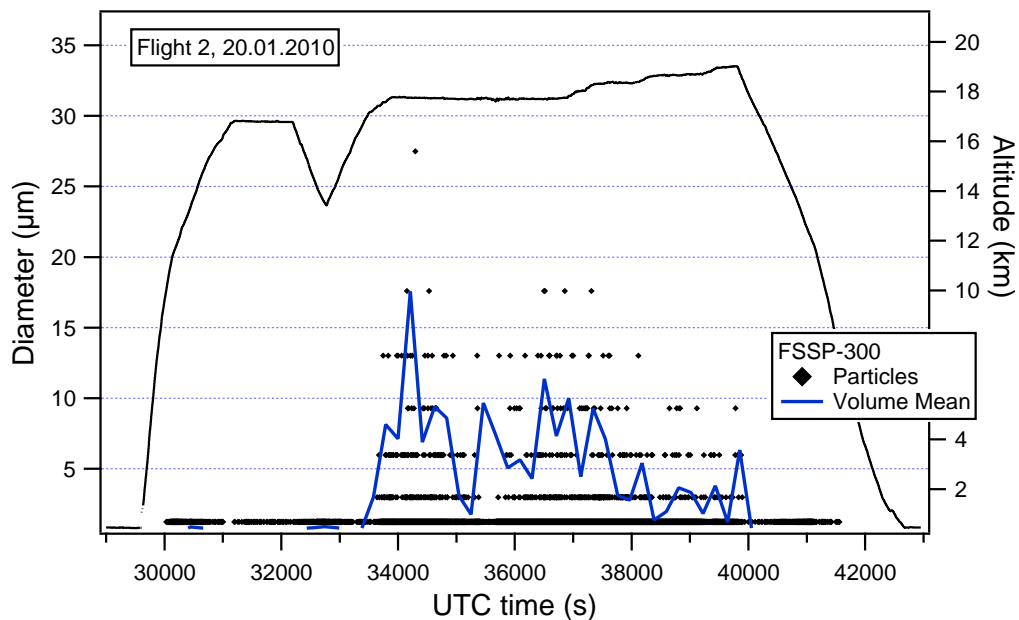


Abb. A.12: FSSP-300: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus berechneter volumen-gewichteter Durchmesser (blau).

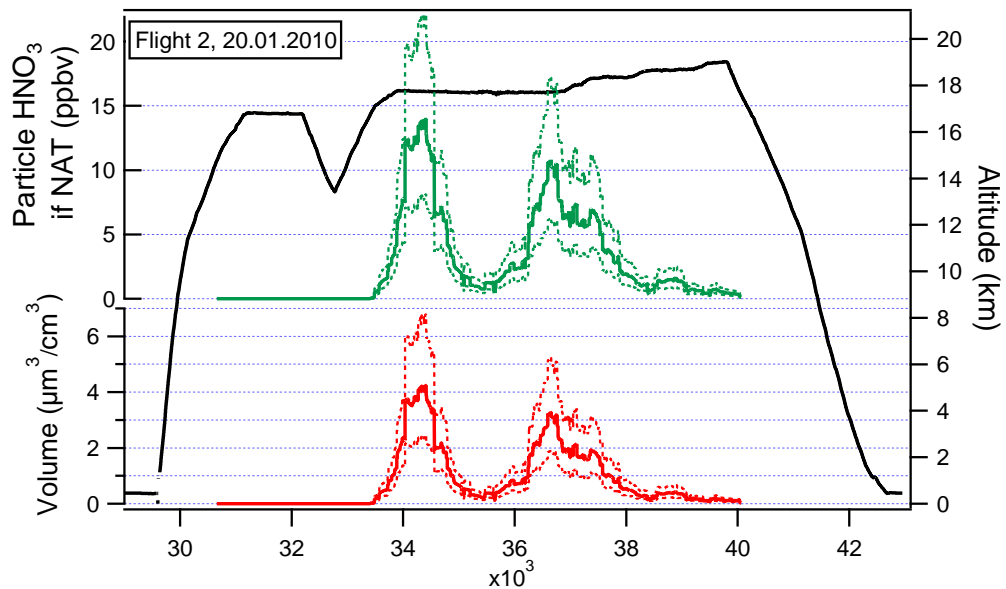


Abb. A.13: FSSP-300: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

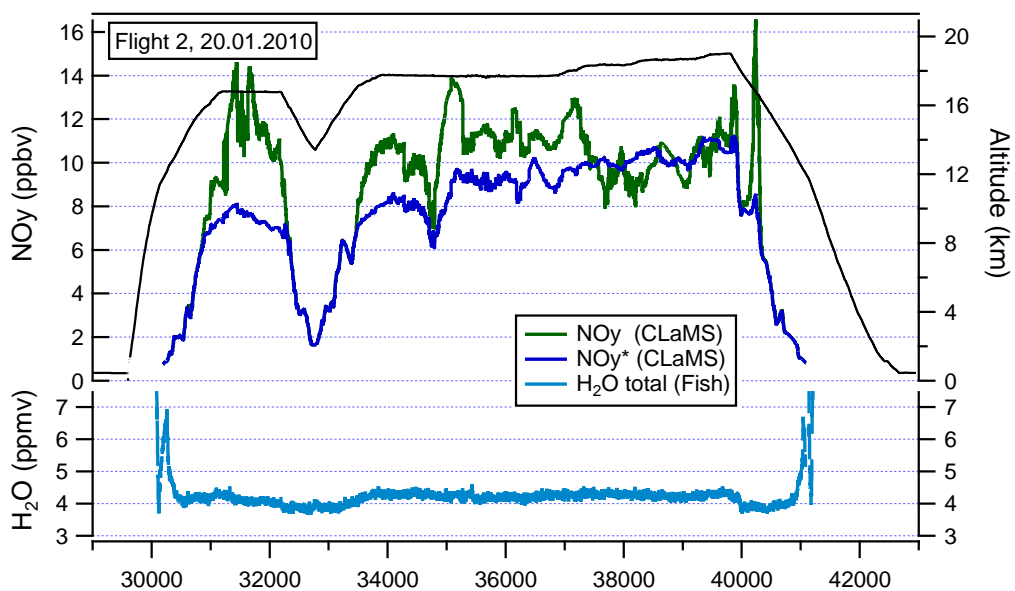


Abb. A.14: Mischungsverhältnisse von:  $\text{NO}_y$  (CLaMS-Modell-Ausgabe entlang des Flugpfades), Wasserdampf (FISH-Instrument).

### A.1.3 RECONCILE, Flug 3 am 22.01.2010

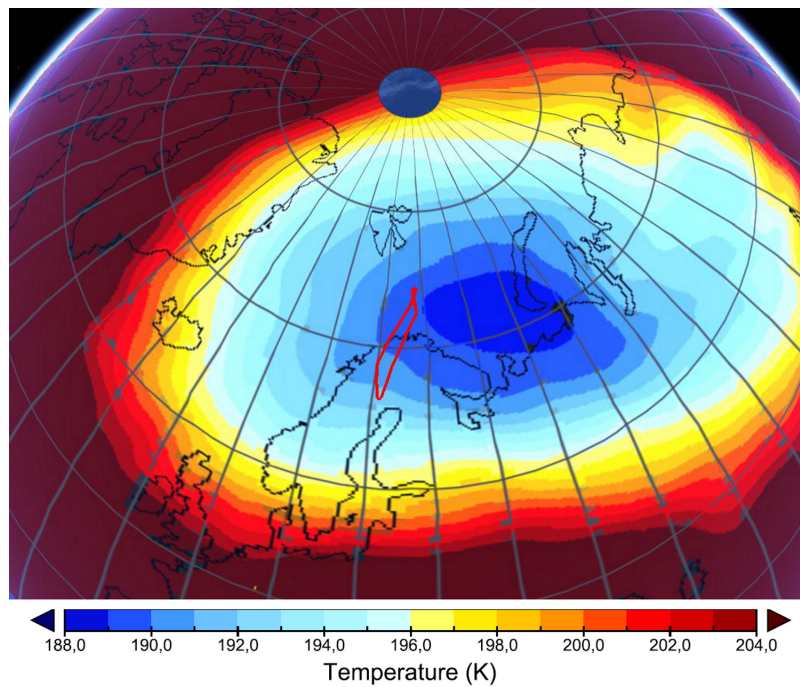


Abb. A.15: Flug #3. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

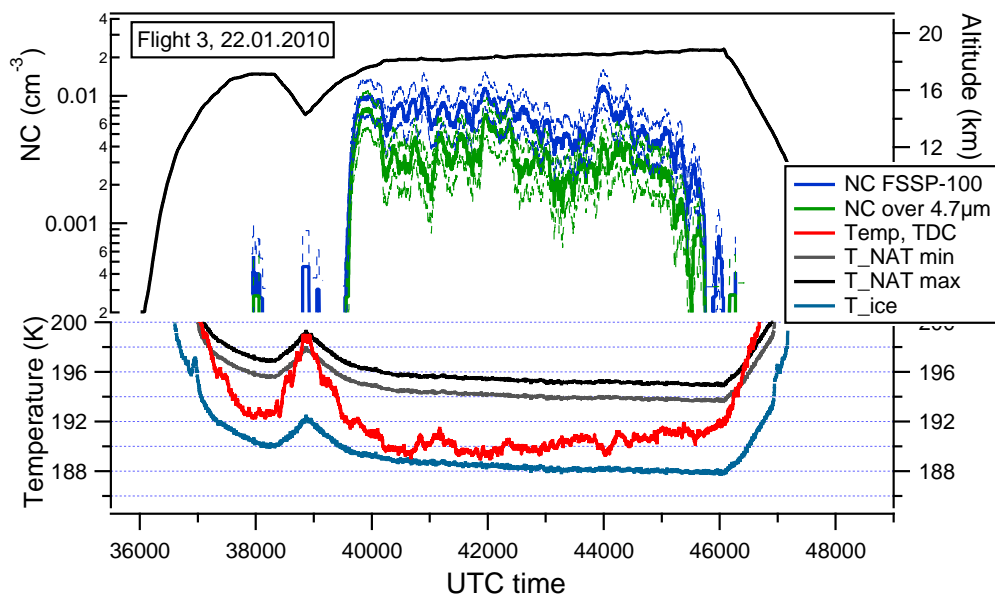


Abb. A.16: FSSP-100: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{\text{NAT}}$  (schwarz),  $T_{\text{ICE}}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.

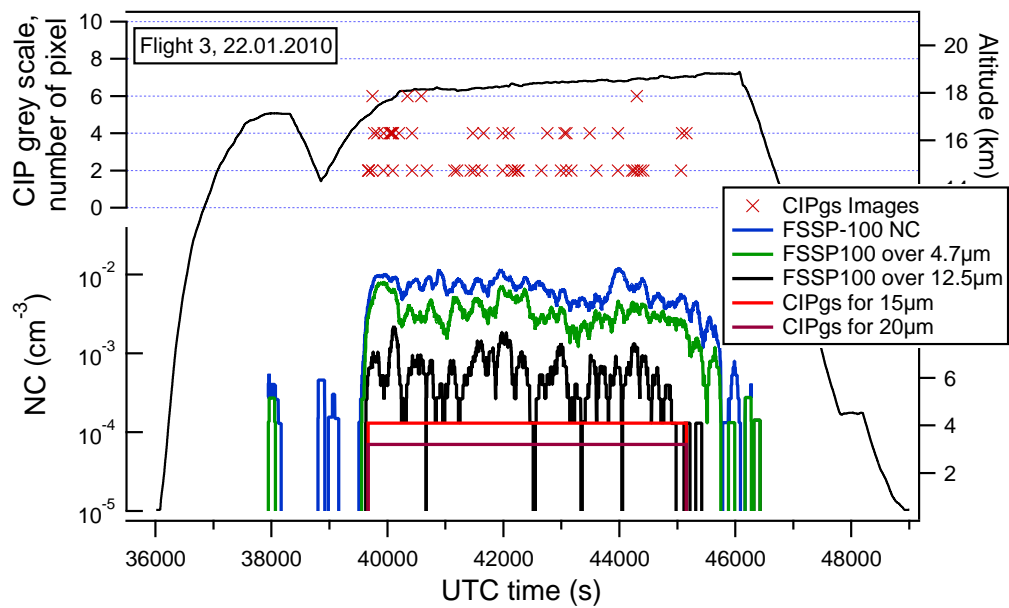


Abb. A.17: Bilder der CIP grey scale in polaren Stratosphärenwolken als Anzahl der Pixel pro Bild. FSSP-Daten zum Vergleich. Für die Bestimmung der CIPgs-Konzentration wurde das CIPgs-Messvolumen für 15 und 20  $\mu\text{m}$  große Partikeldurchmesser berechnet.

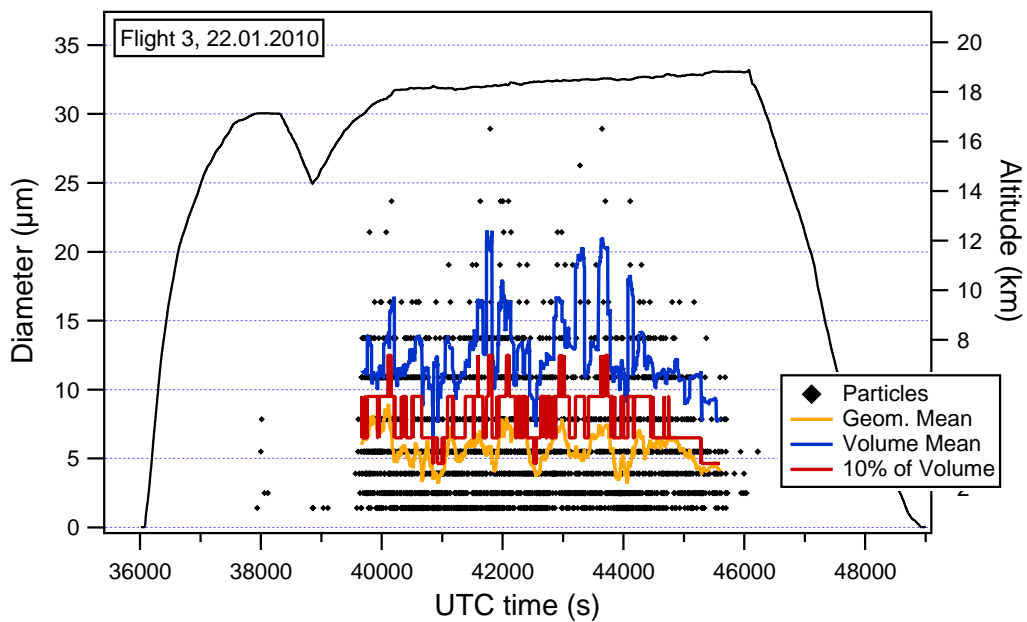


Abb. A.18: FSSP-100: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus abgeleitete mittlere Durchmesser: geometrischer Mittel (gelb), Volumen-gewichtet (blau). Durchmesser, der 10% des Volumens einschließt (rot).

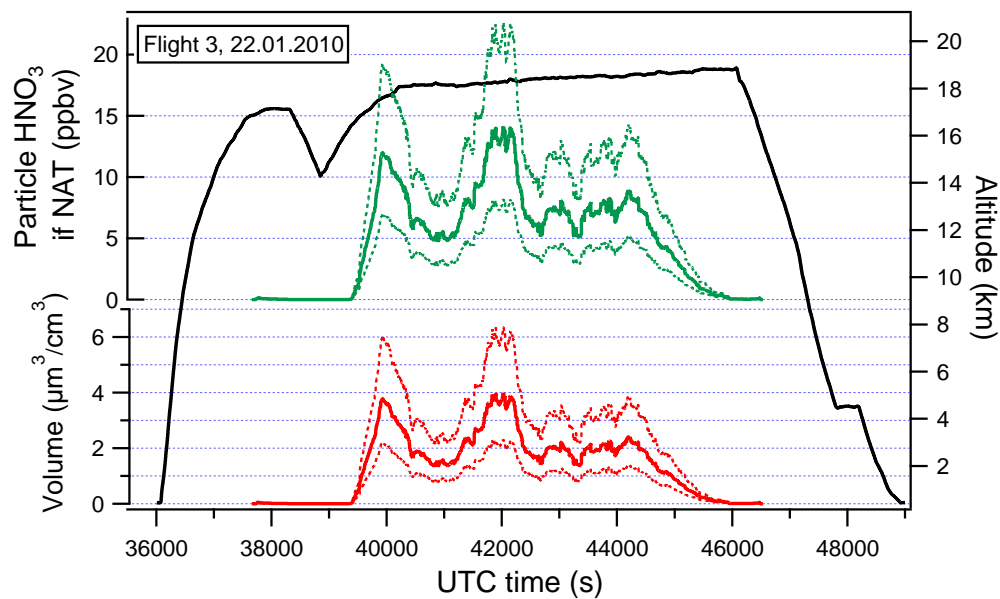


Abb. A.19: FSSP-100: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

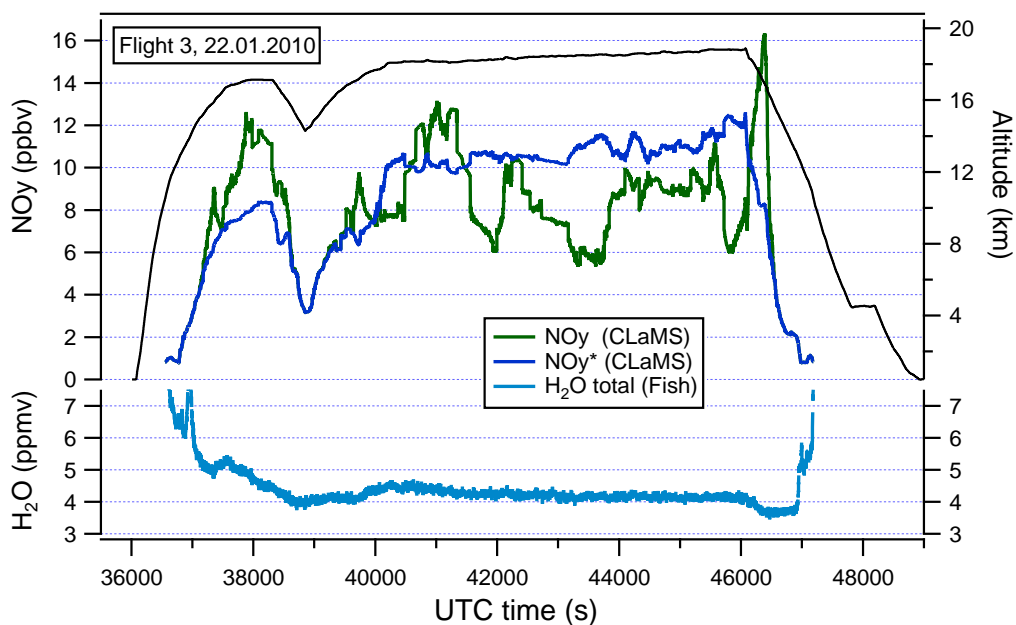


Abb. A.20: Mischungsverhältnisse von:  $\text{NO}_y$  (CLaMS-Modell-Ausgabe entlang des Flugpfades), Wasserdampf (FISH-Instrument).

### A.1.4 RECONCILE, Flug 4 am 24.01.2010

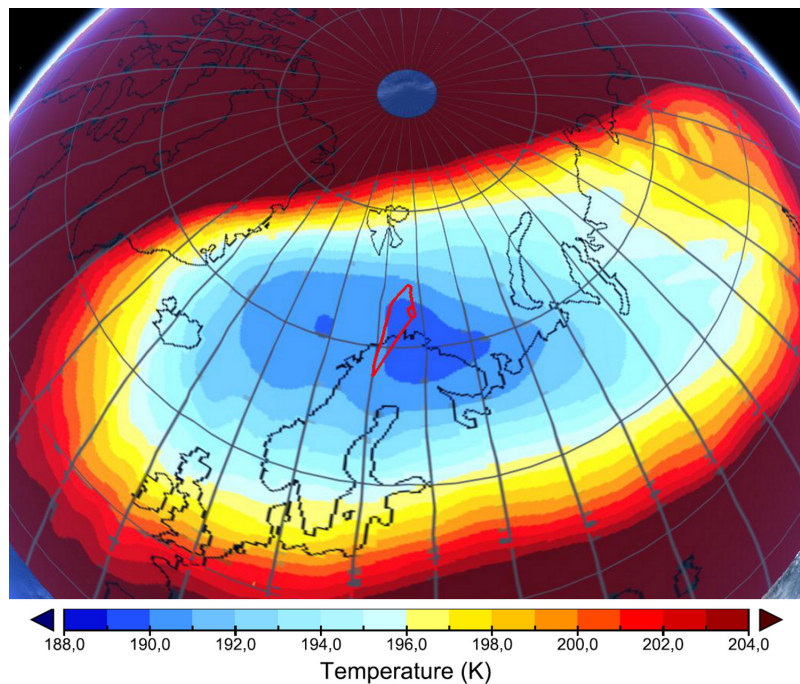


Abb. A.21: Flug #4. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

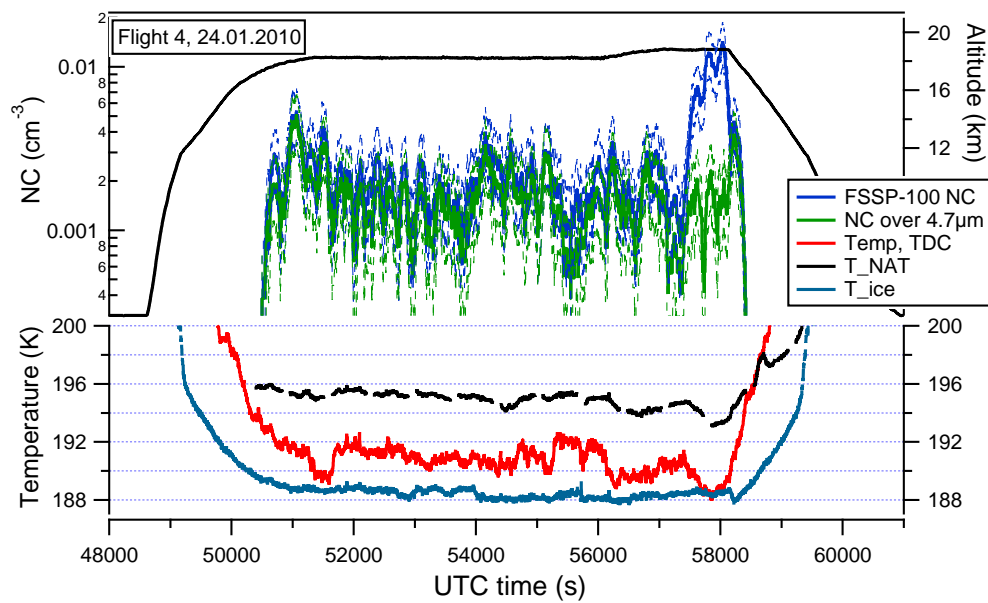


Abb. A.22: FSSP-100: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{\text{NAT}}$  (schwarz),  $T_{\text{ICE}}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.



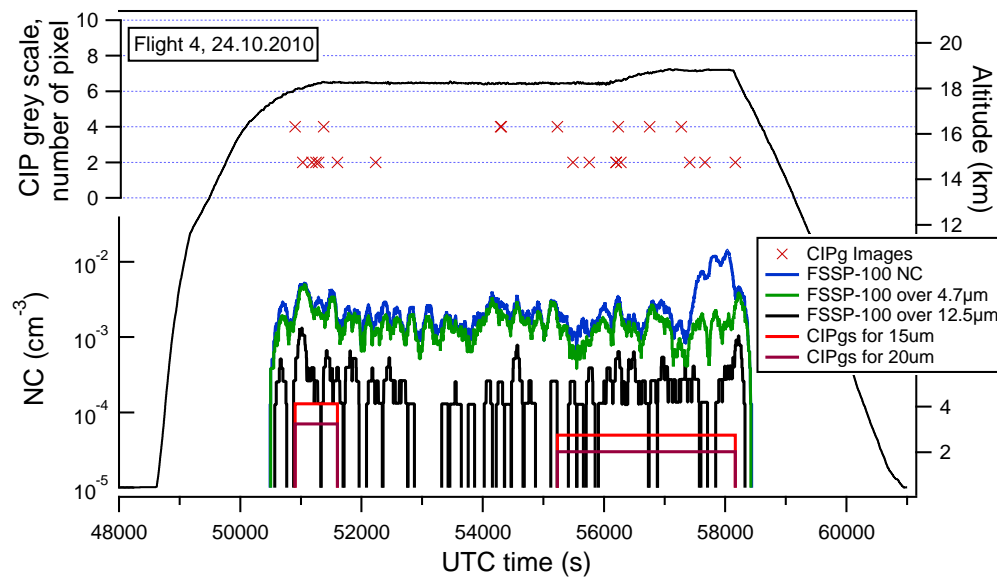


Abb. A.23: Bilder der CIP grey scale in polaren Stratosphärenwolken als Anzahl der Pixel pro Bild. FSSP-Daten zum Vergleich. Für die Bestimmung der CIPgs-Konzentration wurde das CIPgs-Messvolumen für 15 und 20  $\mu\text{m}$  große Partikeldurchmesser berechnet.

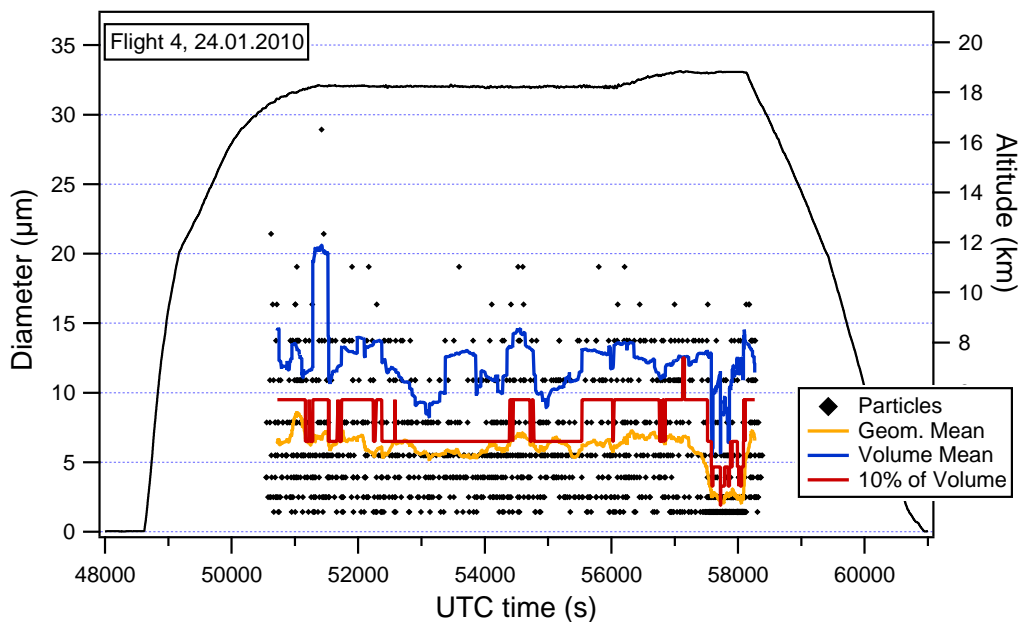


Abb. A.24: FSSP-100: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus abgeleitete mittlere Durchmesser: geometrischer Mittel (gelb), Volumen-gewichtet (blau). Durchmesser, der 10% des Volumens einschließt (rot).

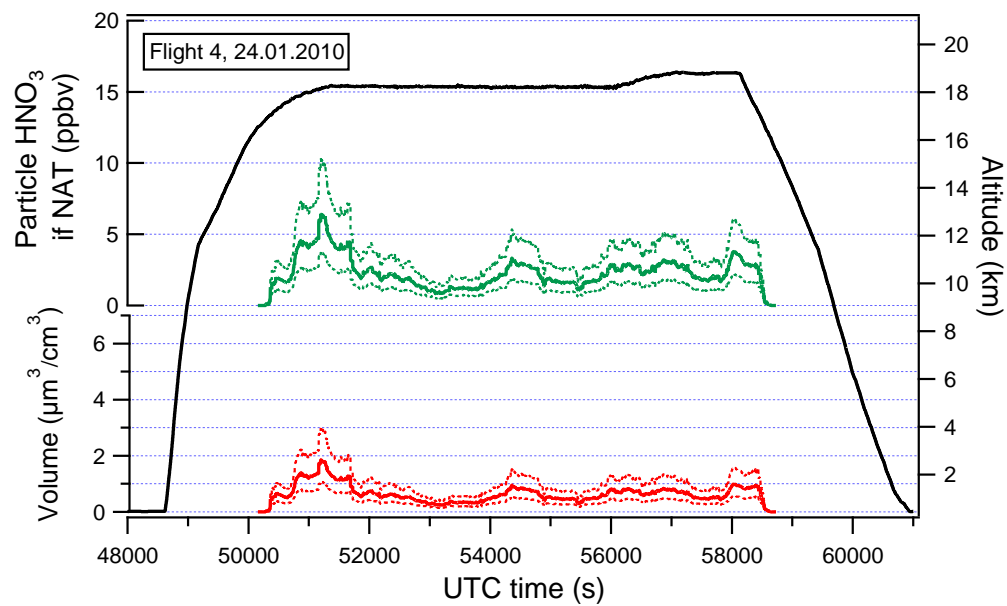


Abb. A.25: FSSP-100: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

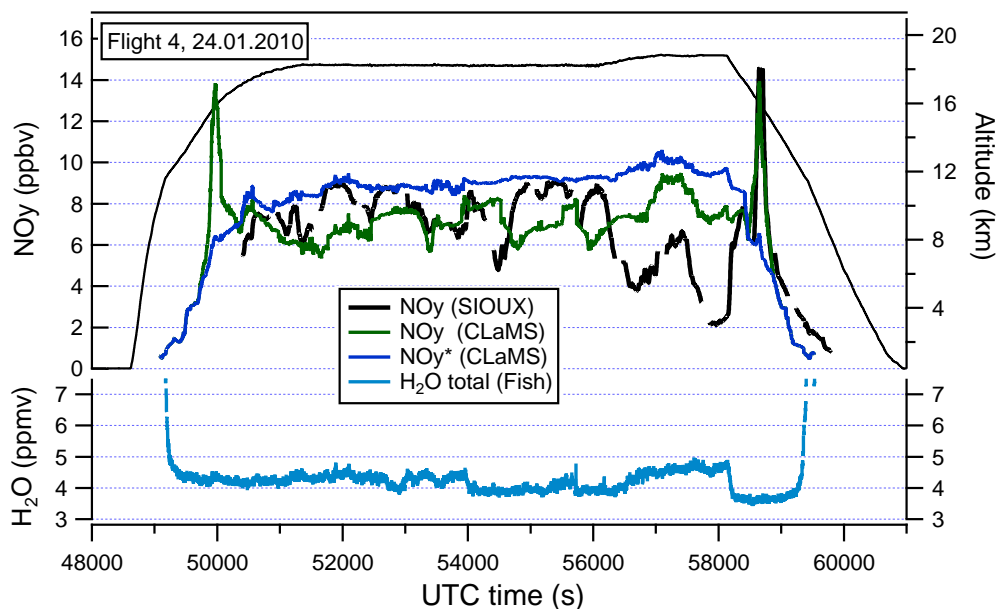


Abb. A.26: Mischungsverhältnisse von:  $\text{NO}_y$  (CLaMS-Modell-Ausgabe entlang des Flugpfades), Gas- $\text{NO}_y$  gemessen vom SIOUX-Instrument, Wasserdampf (FISH-Instrument).

### A.1.5 RECONCILE, Flug 5 am 25.01.2010

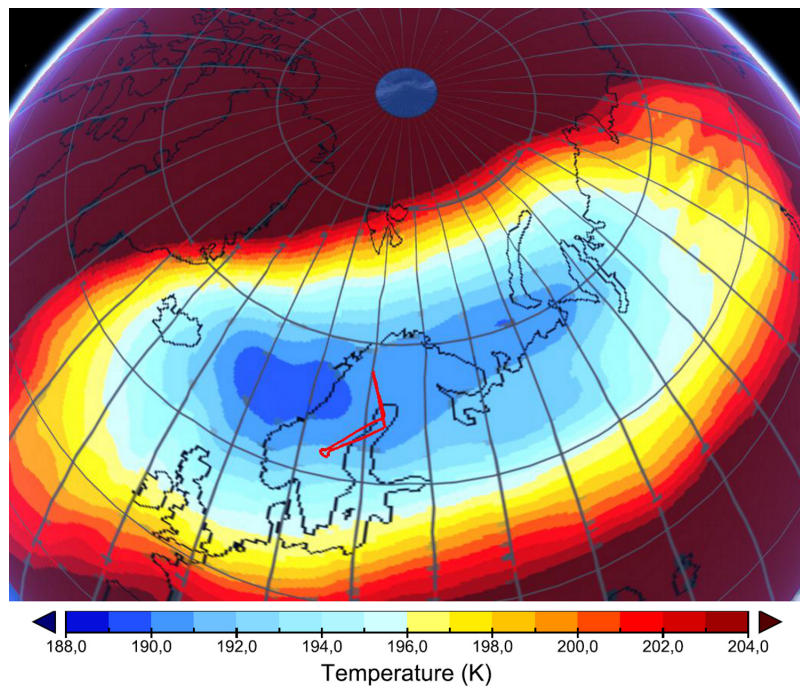


Abb. A.27: Flug #5. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

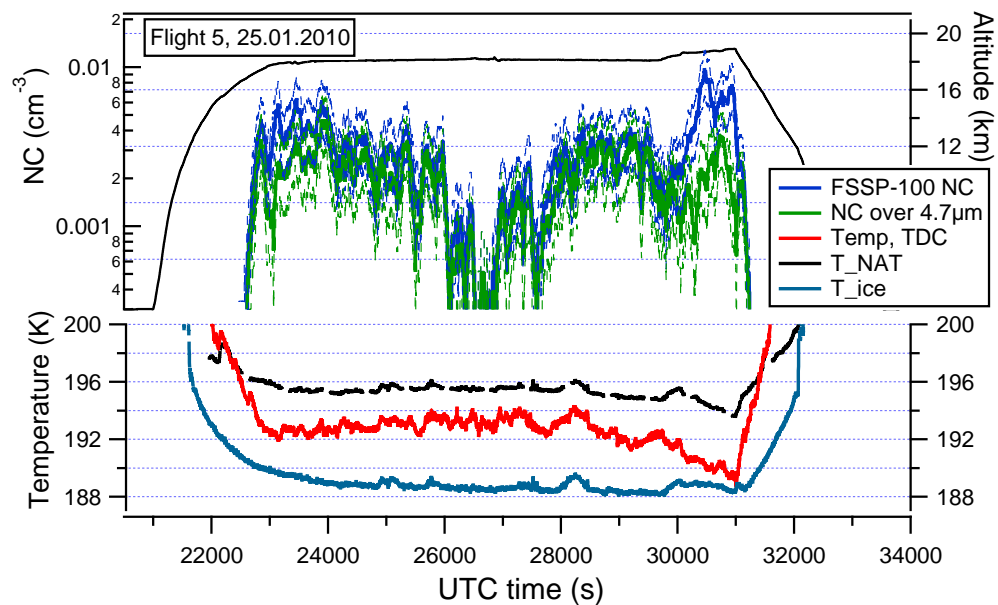


Abb. A.28: FSSP-100: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{\text{NAT}}$  (schwarz),  $T_{\text{ICE}}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.

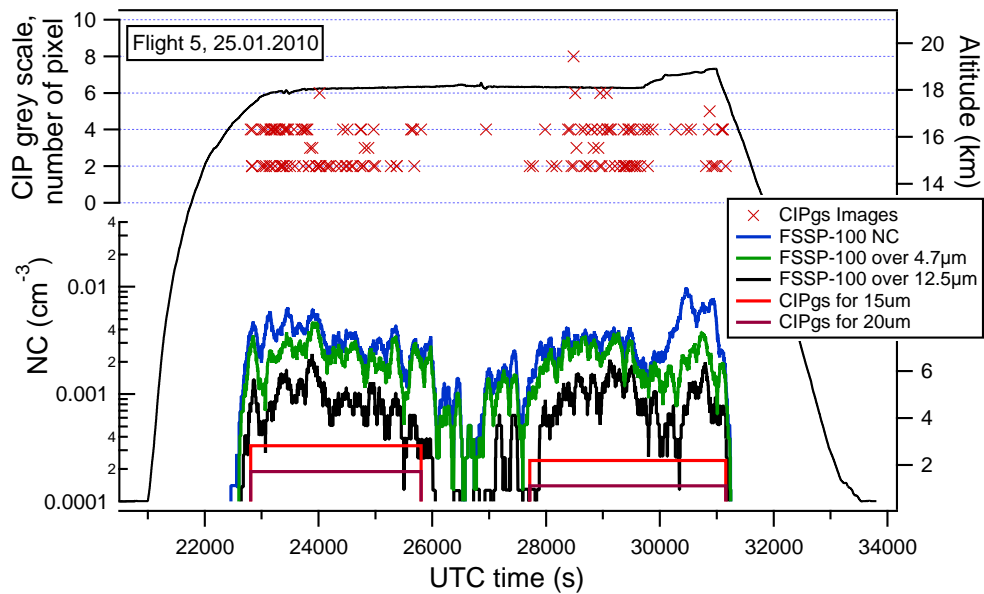


Abb. A.29: Bilder der CIP grey scale in polaren Stratosphärenwolken als Anzahl der Pixel pro Bild. FSSP-Daten zum Vergleich. Für die Bestimmung der CIPgs-Konzentration wurde das CIPgs-Messvolumen für 15 und 20µm große Partikeldurchmesser berechnet.

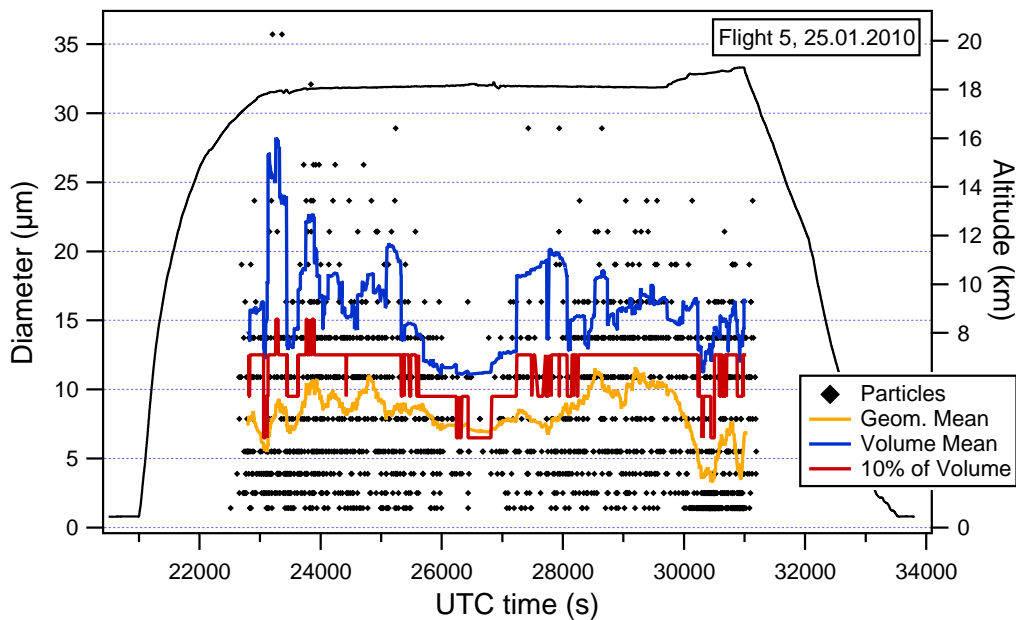


Abb. A.30: FSSP-100: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus abgeleitete mittlere Durchmesser: geometrischer Mittel (gelb), Volumen-gewichtet (blau). Durchmesser, der 10% des Volumens einschließt (rot).

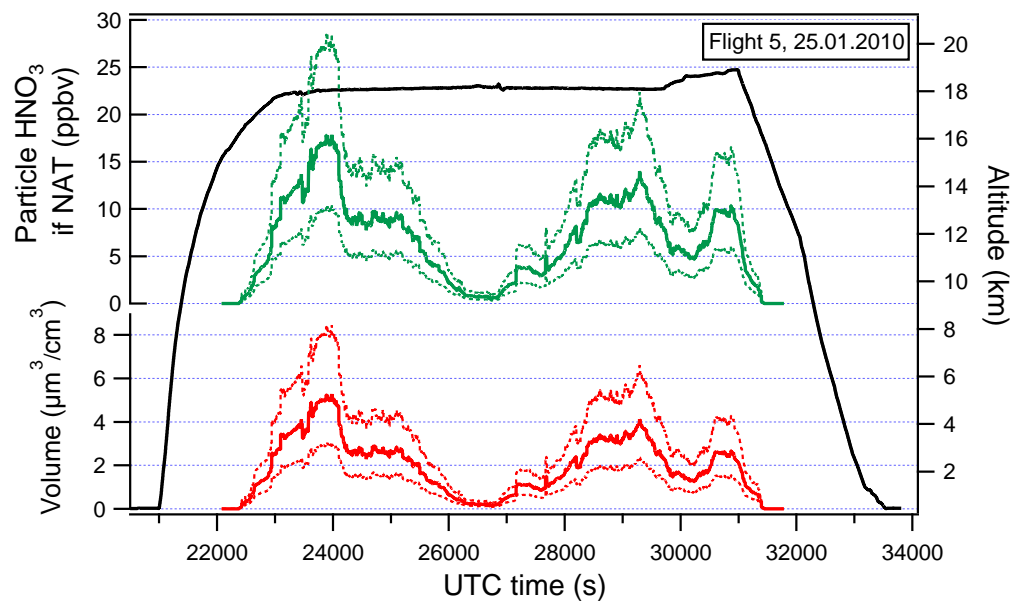


Abb. A.31: FSSP-100: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

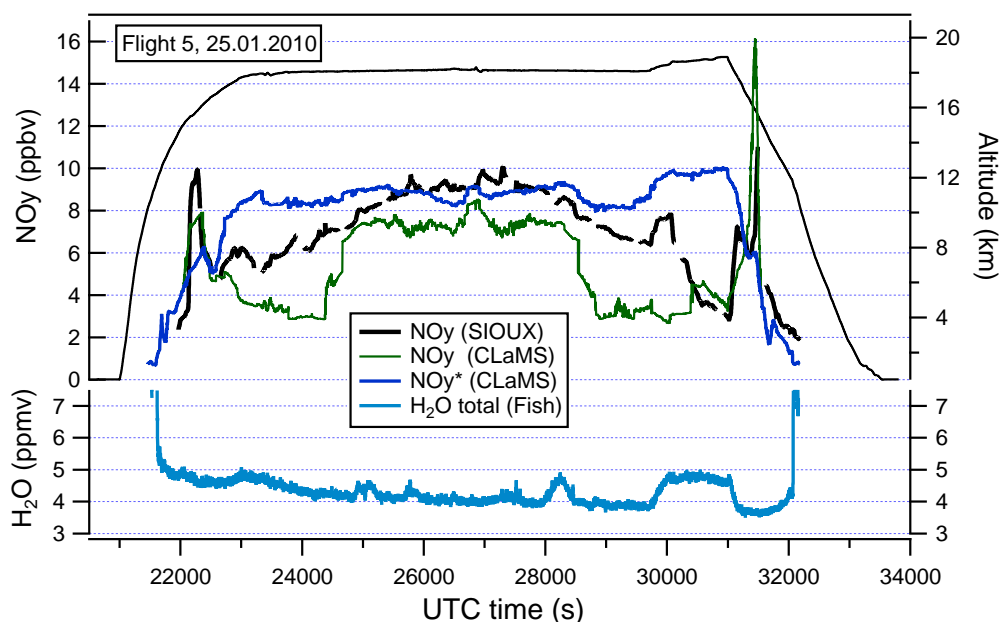


Abb. A.32: Mischungsverhältnisse von:  $\text{NO}_y$  (CLaMS-Modell-Ausgabe entlang des Flugpfades), Gas- $\text{NO}_y$  gemessen vom SIOUX-Instrument, Wasserdampf (FISH-Instrument).

### A.1.6 RECONCILE, „Haushaltsdaten“ der FSSP-300

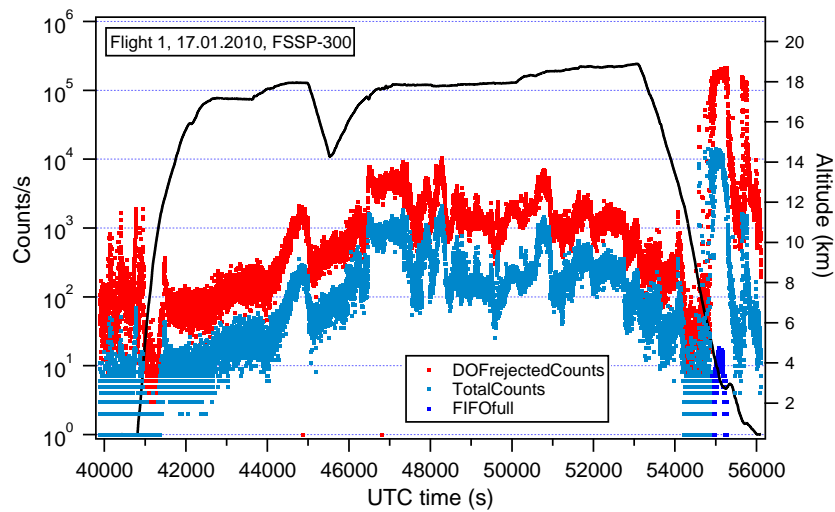


Abb. A.33: FSSP-300: Haushaltsdaten vom ersten RECONCILE Flug: akzeptierte (TotalCounts) und verworfene (DOFrejectedCounts) Ereignisse. Das Vorhandensein der FIFOfull-Datenpunkte zeigt, dass Gerät eine so hohe Anzahl vom Rauschen verursachter Ereignisse nicht verarbeiten konnte.

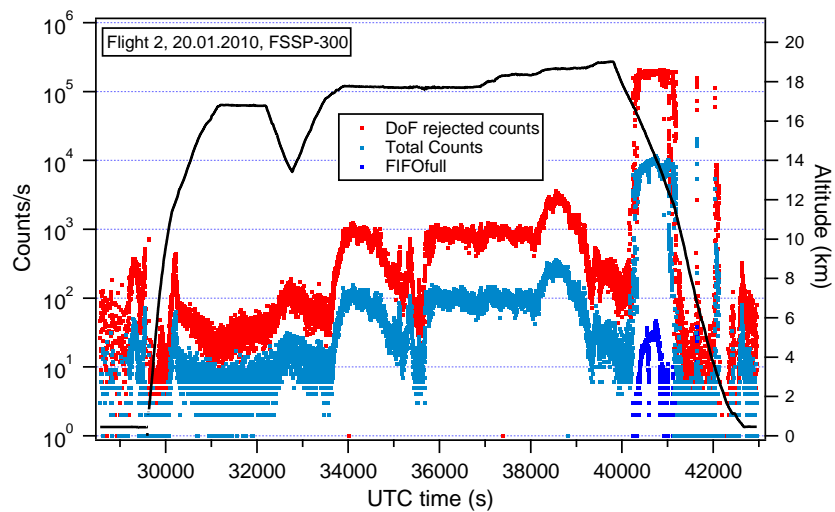


Abb. A.34: FSSP-300 Haushaltsdaten vom zweiten RECONCILE Flug: akzeptierte und verworfene Ereignisse.

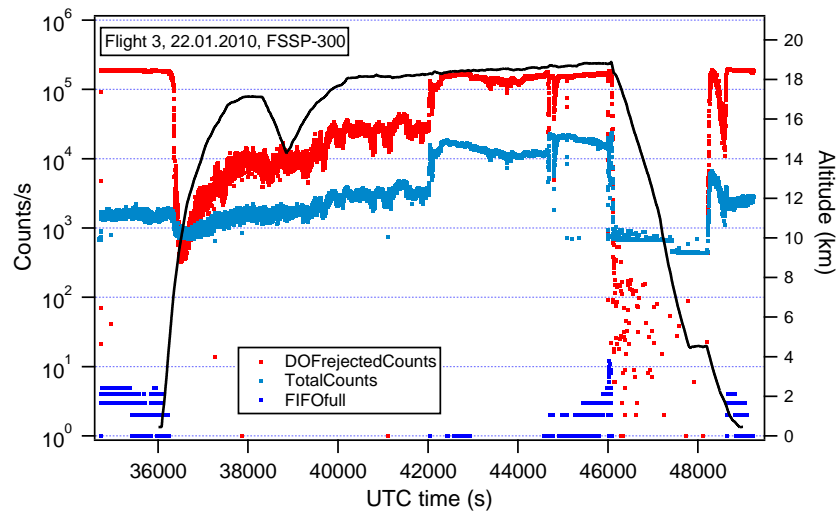


Abb. A.35: FSSP-300 Haushaltsdaten vom dritten RECONCILE Flug: hier weicht die Menge an akzeptierten und verworfenen Ereignissen erheblich vom akzeptablen Niveau ab. Messdaten ab der UTC-Zeit von 42000 Sekunden wurden verworfen.

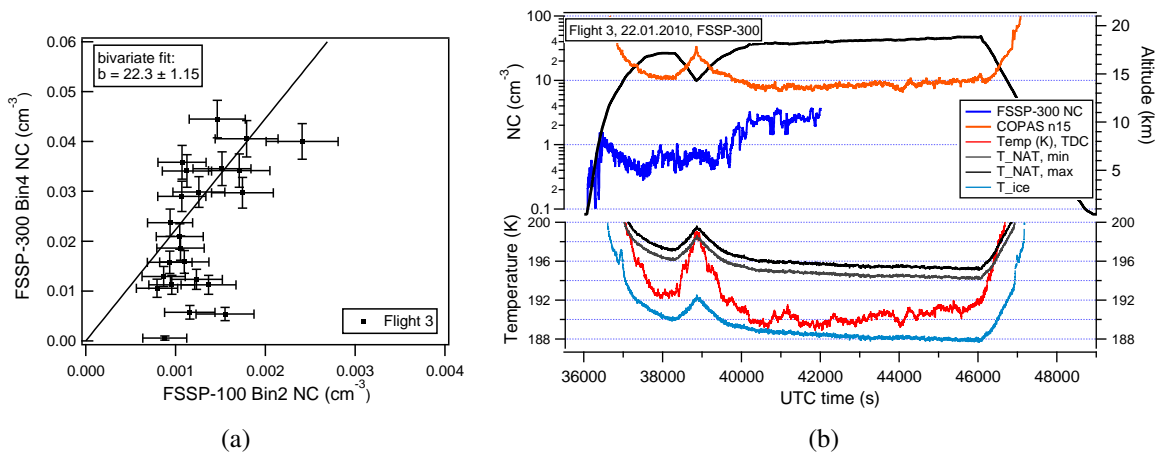


Abb. A.36: RECONCILE, Flug #3: a) Anzahlkonzentration der beiden FSSP-Geräte in dem Bin mit gleichen Grenzen: von 1,9 bis 3,3 $\mu\text{m}$ . b) Zeitreihe der Anzahlkonzentration von FSSP-300 und COPAS.

## A.2 ESSENCE-Kampagne

### A.2.1 ESSENCE, Flug 1 am 11.12.2011

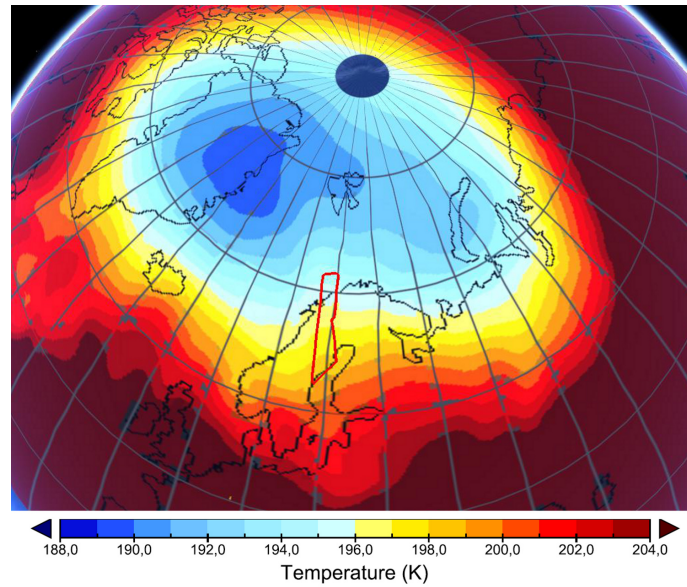


Abb. A.37: ESSENCE, Flug #1. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

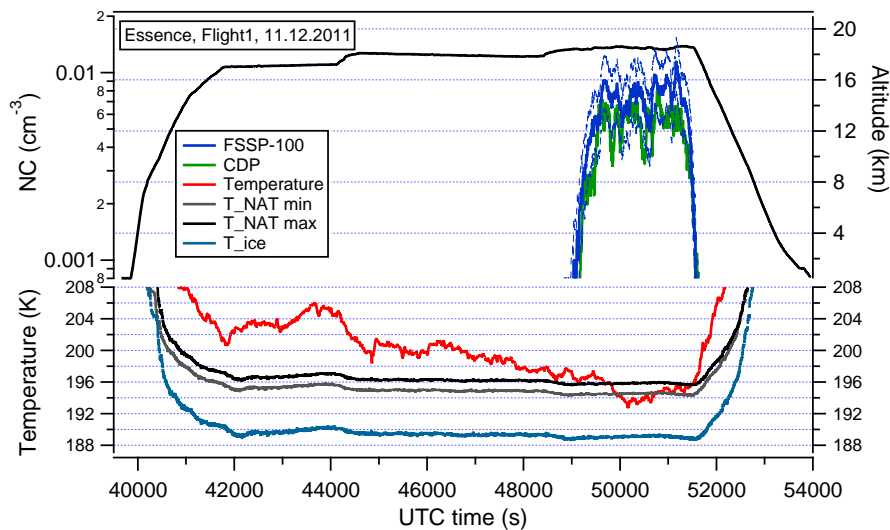


Abb. A.38: CDP und FSSP-100: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{\text{NAT}}$  (schwarz),  $T_{\text{ICE}}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.



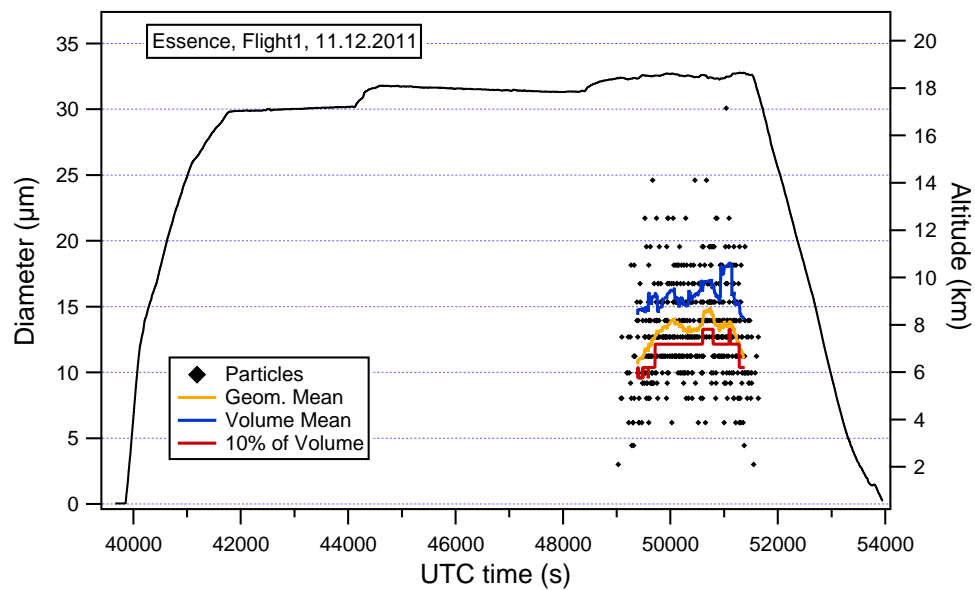


Abb. A.39: CDP: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus abgeleitete mittlere Durchmesser: geometrischer Mittel (gelb), Volumen-gewichtet (blau). Durchmesser, der 10% des Volumens einschließt (rot).

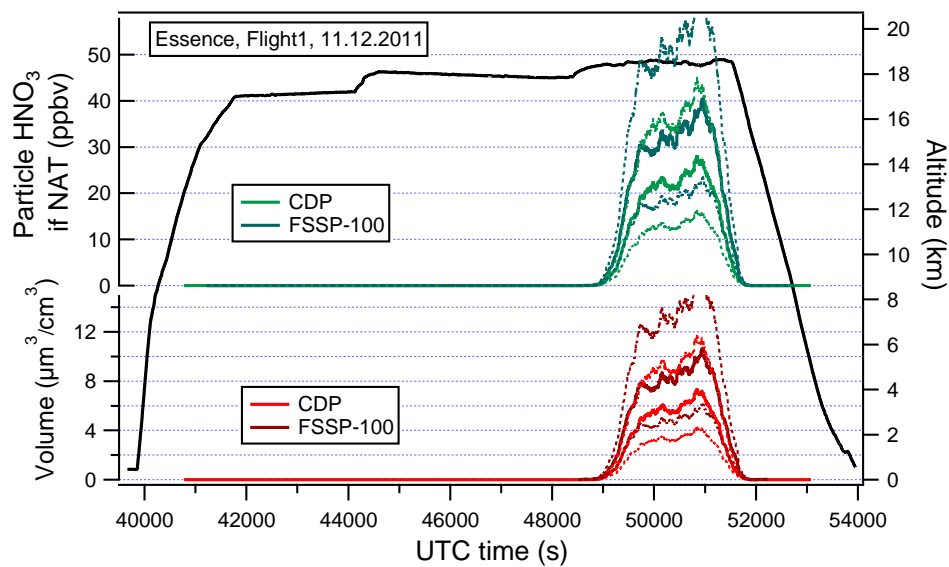


Abb. A.40: CDP und FSSP-100: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis in Luft. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

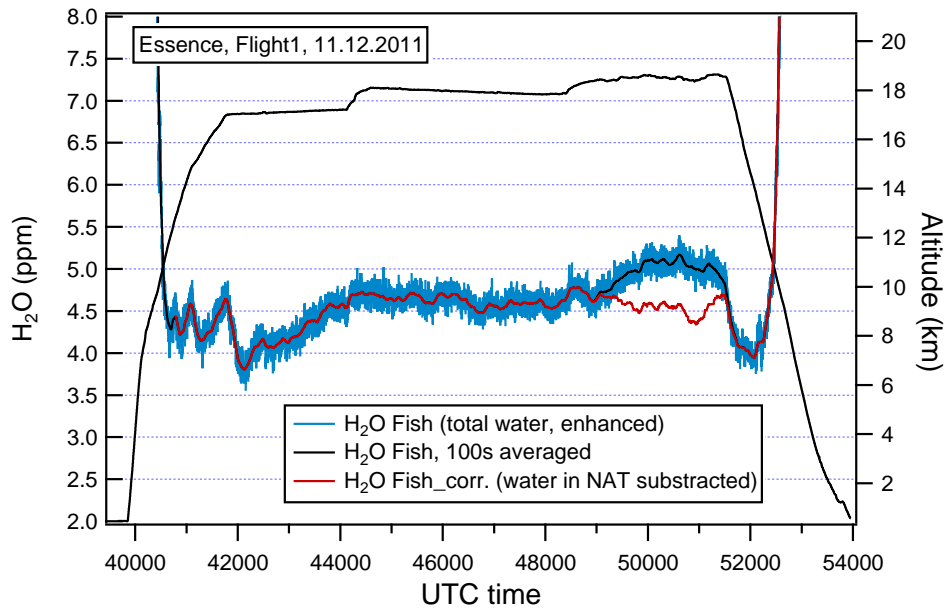


Abb. A.41: Essance, Flug #1: Zeitreihe der Wasserdampf-Messung vom FISH-Instrument. Die rote Kurve zeigt eine Hypothetische Korrektur der Wasserdampf-Messung unter Annahme von NAT anhand der CDP-Partikelmessung. Für das FISH-Instrument wurde ein „Enhancement“-Faktor von  $\approx 10$  angenommen.

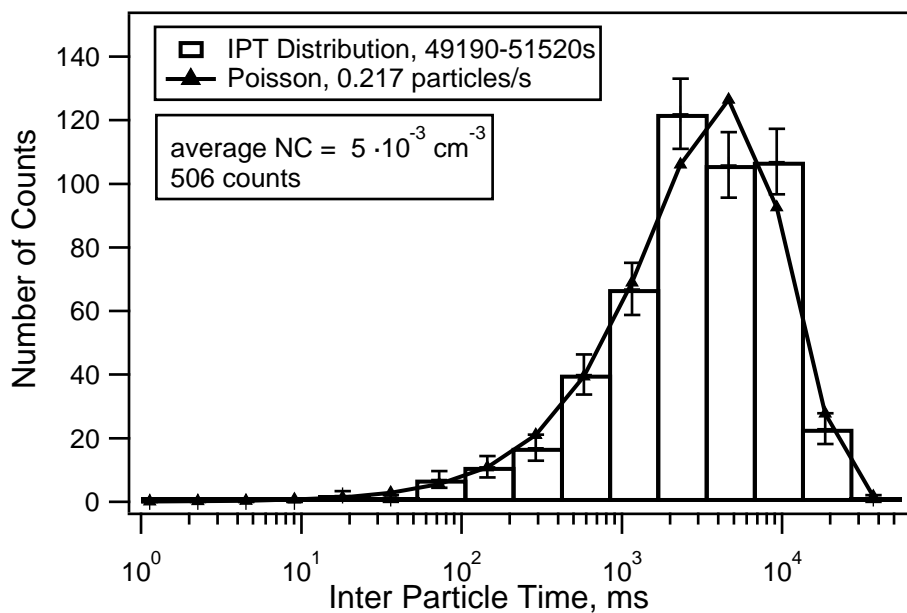


Abb. A.42: CDP-Messung: Häufigkeitsverteilung von Partikel-Zeitabständen aus der Messung der großen PSC-Partikel. Die Verteilung folgt sehr gut der Poisson-Verteilung, was zeigt, dass Partikel räumlich zufällig verteilt sind.

## A.2.2 ESSENCE, Flug 2 am 16.12.2011

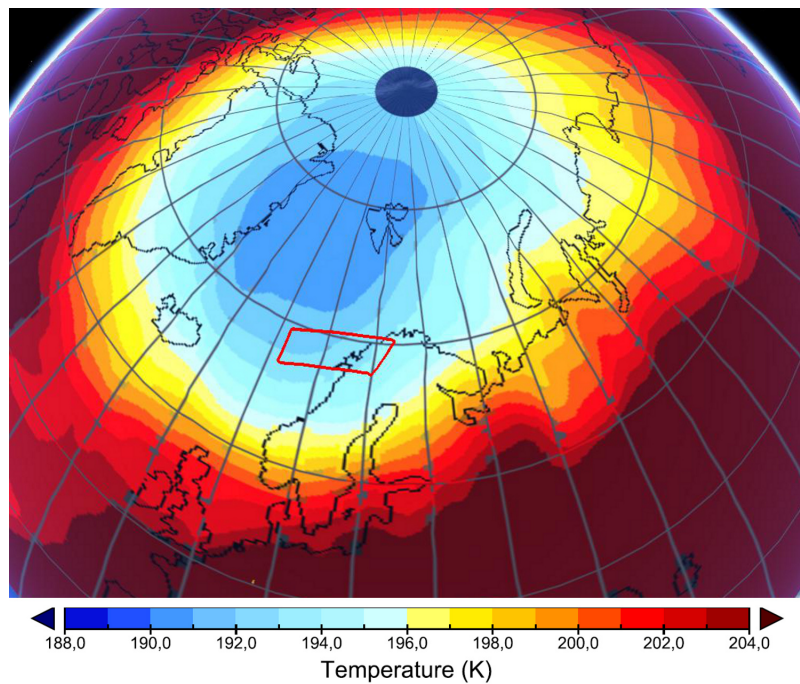


Abb. A.43: ESSENCE, Flug #2. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa.

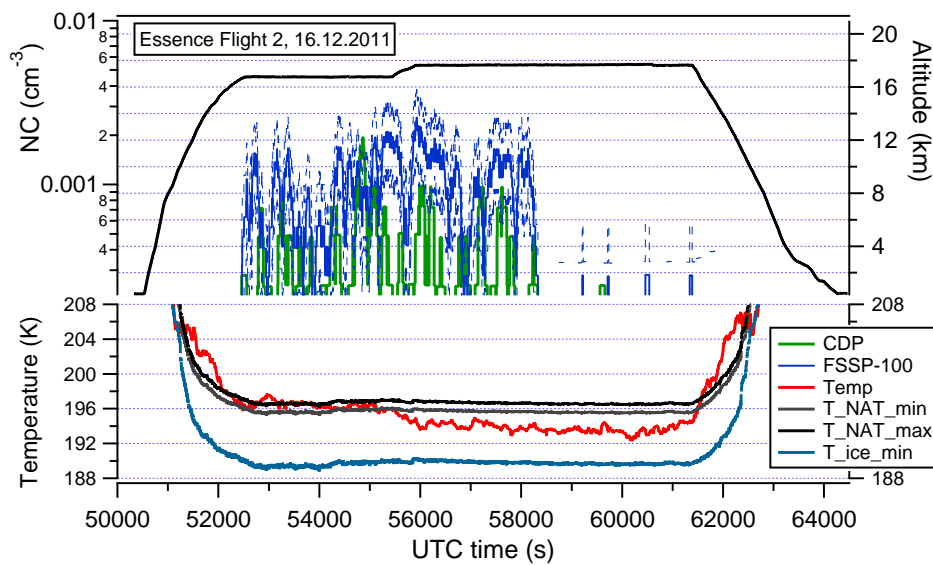


Abb. A.44: CDP und FSSP-100: Anzahlkonzentration mit Temperaturen: Lufttemperatur (rot),  $T_{NAT}$  (schwarz),  $T_{ICE}$ /Frostpunkt (blau). Gestrichelte Fehlerkurven beinhalten den zählstatistischen Fehler und einen Fehler für das Messvolumen von 20%.

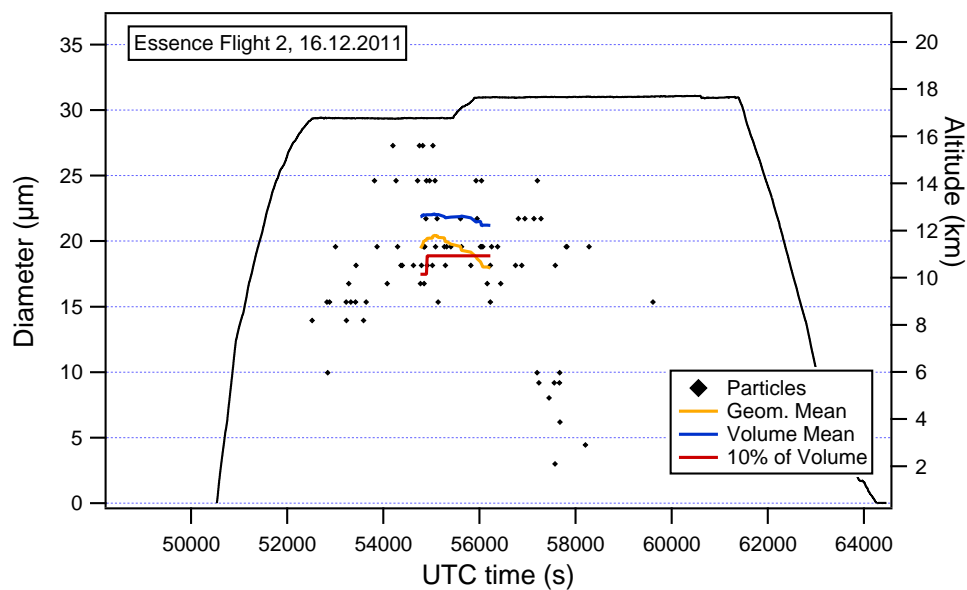


Abb. A.45: CDP: gemessene optische Partikeldurchmesser (schwarze Punkte) und daraus abgeleitete mittlere Durchmesser: geometrischer Mittel (gelb), Volumen-gewichtet (blau). Durchmesser, der 10% des Volumens einschließt (rot).

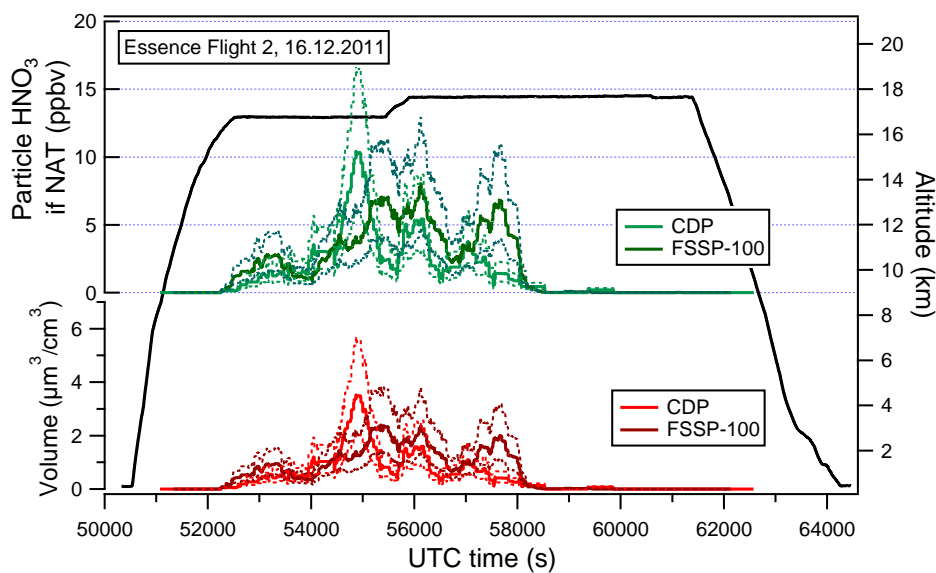


Abb. A.46: CDP und FSSP-100: Partikelvolumen und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt in Partikeln oberhalb von  $1,9\mu\text{m}$  in Durchmesser, unter Annahme von NAT und ausgedrückt als Mischungsverhältnis in Luft. Für beide Zeitreihen sind gestrichelte Fehlerkurven eingezeichnet. Diese beinhalten einen Fehler für das Messvolumen von 20% und einen Fehler der Größenmessung von 10%.

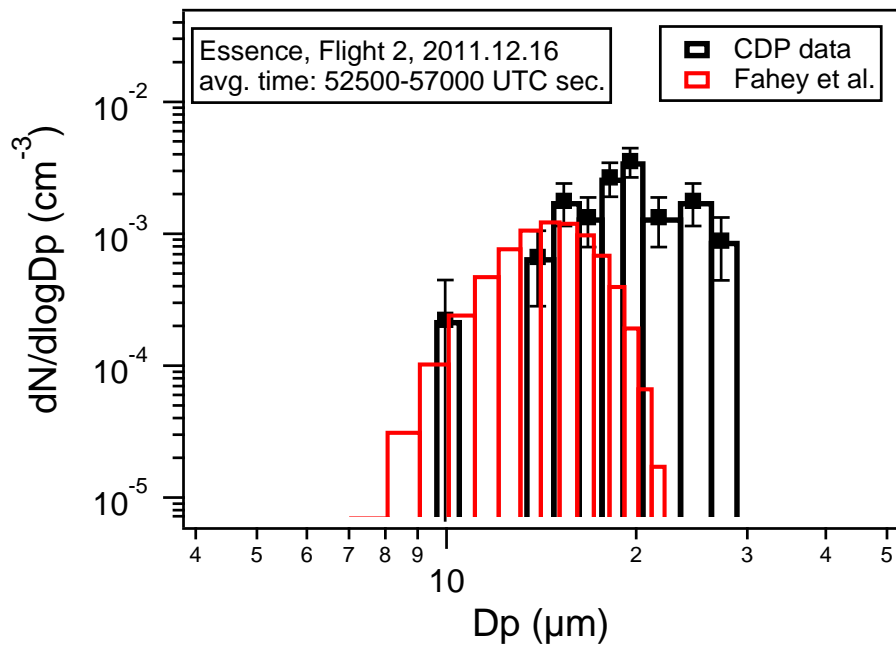


Abb. A.47: ESSENCE, Flug. #2. PSC-Größenverteilung der FSSP-100 überlagert mit Fahey et al. 2001.

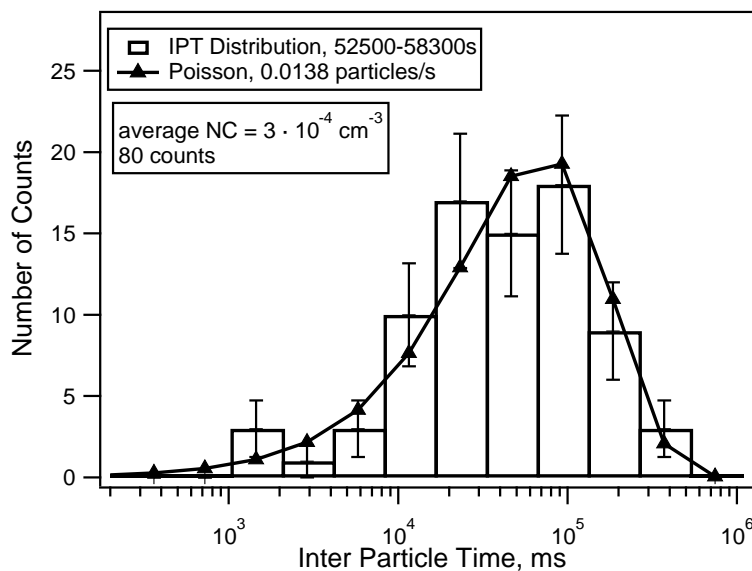


Abb. A.48: CDP-Messung: Häufigkeitsverteilung von Partikel-Zeitabständen zwischen großen Partikeln. Die gesamte PSC-Messung mit 80 Partikeln sollte nicht in kleinere Zeitintervalle unterteilt werden. Die Partikel können innerhalb der Statistik als zufällig verteilt angesehen werden.

### A.3 Weitere Abbildungen

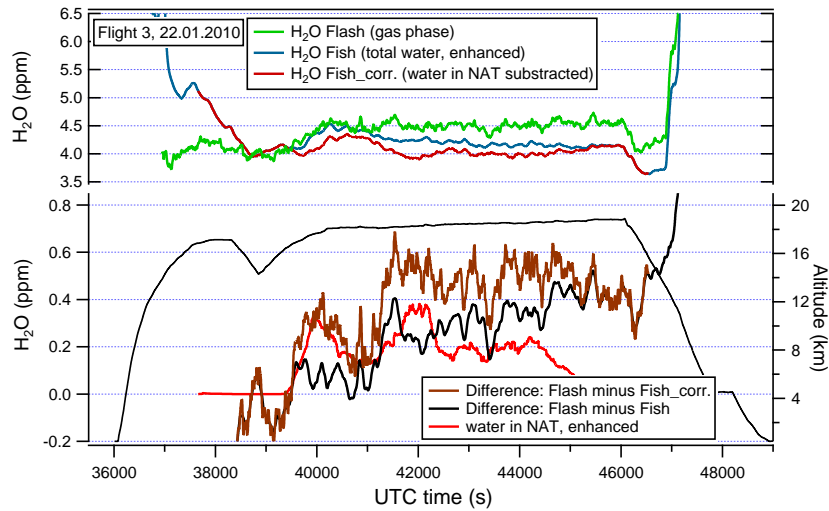


Abb. A.49: Reconcile, Flug #3. Wasserdampf-Zeitreihen zu: gesamtes Wasser (Gas und Partikelphase) - FISH-Instrument. Nur Gasphase - FLASH-Instrument. Vergleich der FISH zu FLASH-Differenz mit der aus Partikelmessungen abgeleiteten Wassermenge unter einer Annahme der NAT-Zusammensetzung.

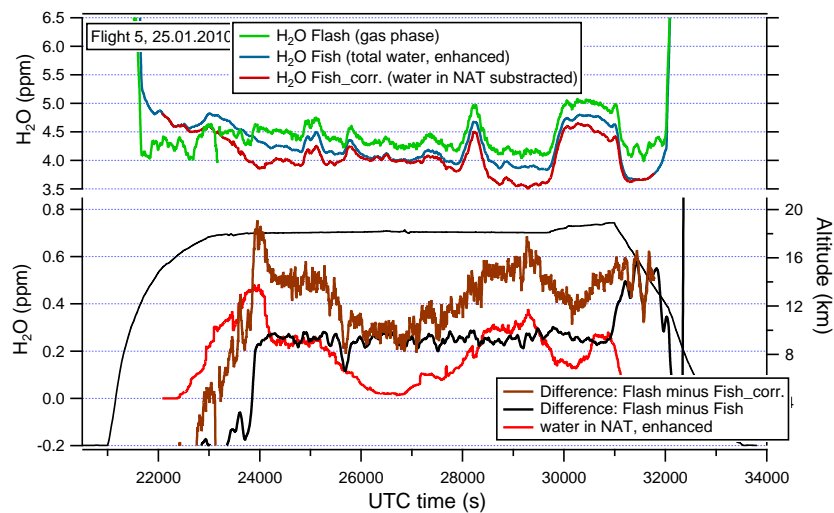


Abb. A.50: Reconcile, Flug #3. Wasserdampf-Zeitreihen: Wasserdampf-Zeitreihen zu: gesamtes Wasser (Gas und Partikelphase) - FISH-Instrument. Nur Gasphase - FLASH-Instrument. Vergleich der FISH zu FLASH-Differenz mit der aus Partikelmessungen abgeleiteten Wassermenge unter einer Annahme der NAT-Zusammensetzung. Die Zeitreihen illustrieren, dass keine systematische Korrelation der FISH- und FLASH-Signale zu dem FSSP-gemessenen Partikelvolumen besteht.

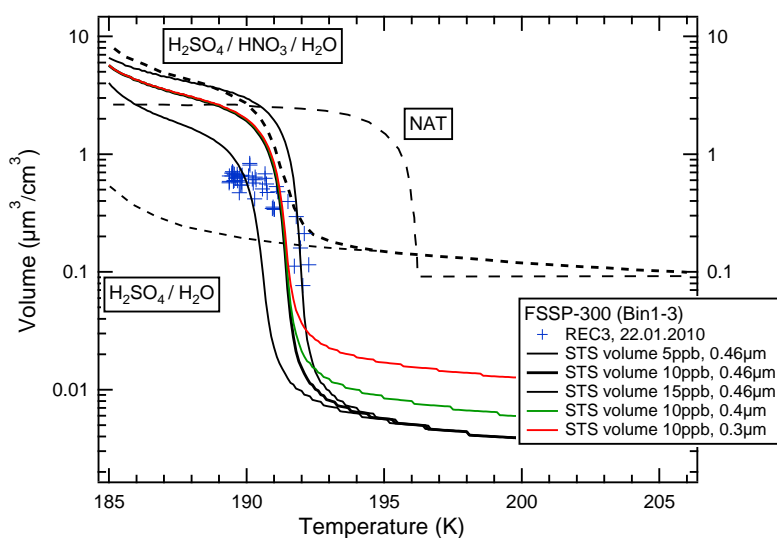


Abb. A.51: FSSP-300-Daten: Partikelvolumen unterhalb von  $1,9\mu\text{m}$  für den Flug am 22.01.2010. Neben den Rechnungen für eine Detektionsgrenze von  $0,46\mu\text{m}$  mit drei Annahmen für  $\text{HNO}_3$ -Werte von 5, 10 und 15ppbv (schwarze Kurven), sind auch Beispiele für  $0,3$  (rot) und  $0,4\mu\text{m}$  (grün) eingezeichnet.

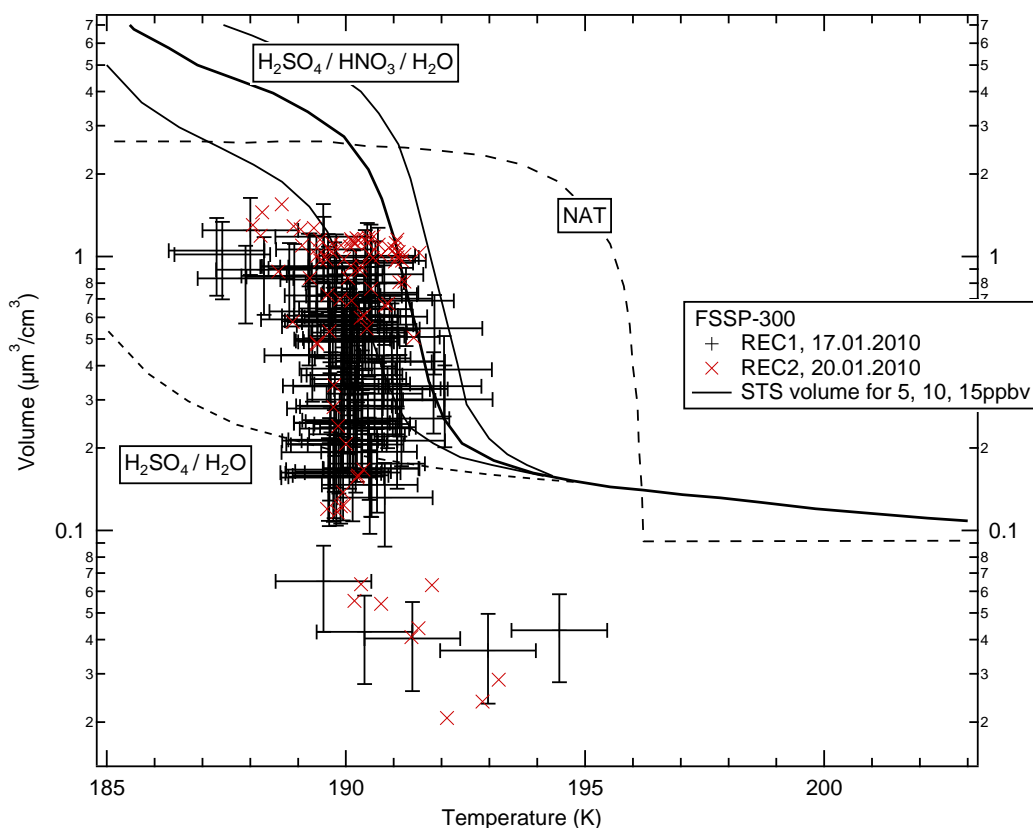


Abb. A.52: FSSP-300-Daten: Partikelvolumen unterhalb von  $1,9\mu\text{m}$ , Flüge am 17. und 20. Januar 2010. Fehlerbalken der Datenpunkte beinhalten unter anderem Unsicherheiten auf Grund der Zählstatistik.

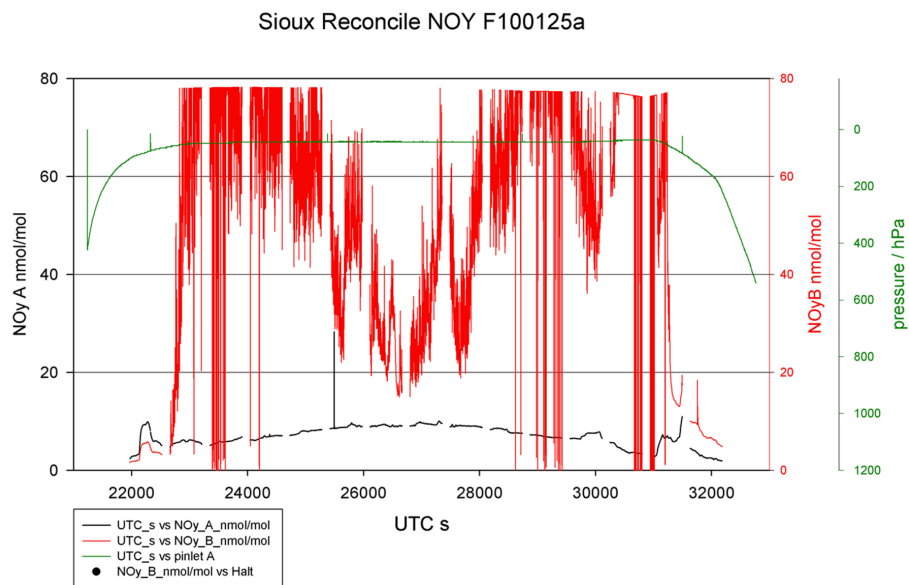


Abb. A.53: Zeitreihe der NO<sub>y</sub>-Messung des SIOUX-Instruments vom 25. Jan. 2010 (Flug #5). Rückwärtsgerichteter Einlass für die Messung der Gasphase - schwarze Kurve. Vorwärts-gerichteter Einlass: Messung der Gas- und Partikelphase - rote Kurve. Vorwärtsmessung enthält viele Peaks, die jeweils großen HNO<sub>3</sub>-haltigen Partikeln entsprechen. Partikel werden stark angereichert gesammelt und der Messkanal ist oft in Sättigung.

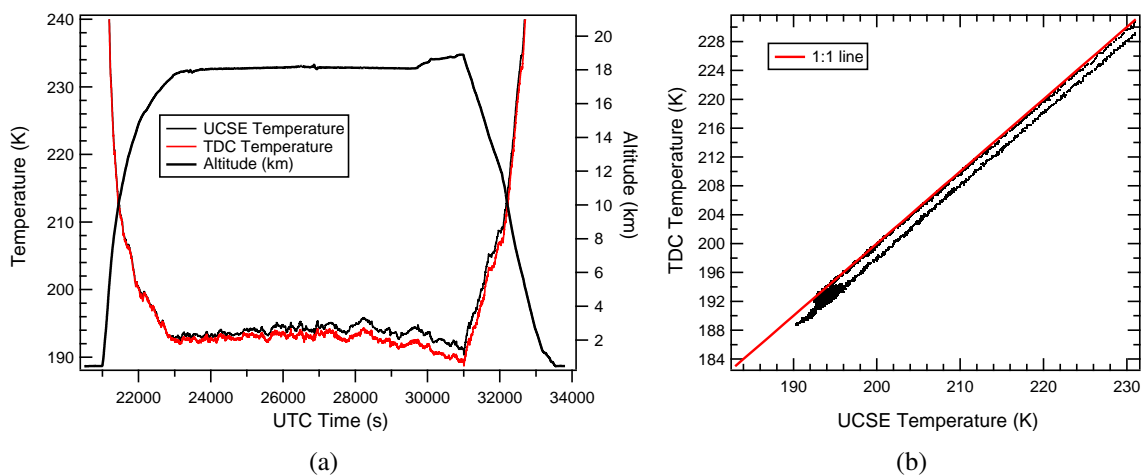


Abb. A.54: Vergleich der Temperatursensoren UCSE und TDC an Bord der M-55 Geophysica, Flug am 25. Jan. 2010. a) Zeitreihe b) TDC gegen die UTCE-Temperatur. Das gezeigte Verhalten kann in allen RECONCILE Flügen beobachtet werden. Im Laufe eines Fluges entwickelt sich langsam eine Temperaturdifferenz von 1,5-2K.



# Anhang B

## Tabellen

Name des Messkanals	Beschreibung	nom. Wert
Laser_Current_(mA)	Stromstärke des CDP-Lasers. Die Stromstärke kann zur Korrektur der Größenbestimmung an einem Potentiometer eingestellt werden.	80mA (70-90mA im Flug)
Dump_Spot_Monitor_(V)	Laserintensität, gemessen auf der Empfängerseite, hinter dem Optikfenster. Dient zur Kontrolle und Korrektur der Größenbestimmung.	3,05 [a.u.]
Wingboard_Temp_(C)	Temperatur auf der Elektronikplatine, die sich zwischen den CDP-Armen befindet. Werte unterhalb von -20°C sind ungünstig.	-25° ... +40°C
Laser_Temp_(C)	Temperatur am CDP-Laser. Werte unterhalb von -20°C sind ungünstig.	-25°C ... +50°C
Sizer Baseline (V)	Grundspannung am Ausgang des Vorverstärkers. Größenbestimmender Signal.	0,16V ... 0,28V
Qualifier Baseline (V)	Grundspannung am Ausgang des Vorverstärkers. Qualifizierender Signal.	0,16V ... 0,28V
+ 5V Monitor (V)	Kontrolle der Spannungsversorgung der CDP bei +5V.	5,0V
Control_Board_T_(C)	Temperatur auf der CDP-Platine im inneren des Instrument-Kanisters. Typischerweise herrschen dort unproblematische Temperaturen.	-10°C ... +40°C
DOF_Reject_Cnt	Anzahl der Messereignisse pro Sekunde, die aufgrund des DoF-Kriteriums verworfen wurden.	0 ... ca. 200.000s <sup>-1</sup>
Average Transit	Mittlere Dauer der Messpulse in Taktzyklen von 40MHz (0,025µs).	ca. 0,8 ... 5µs
DT_Bandwidth	Dient zur Korrektur der Baselines ("Dynamic Baseline"-Firmware). Zeigt die Breite der Verteilung der Rausch-Pulse der Grundspannung am Vorverstärker in AD-Werten.	ca. 15
Dynamic Threshold	ACD-Schwelle zur Partikeldetektion. Ist je nach Temperatur und Baseline-Niveau variabel ("Dynamic Baseline").	24 ... ca. 90
ADC_overflow	Anzahl der Messereignisse pro Sekunde deren Pulshöhen die Elektronik sättigten. Ursachen: Partikeldurchmesser oberhalb des Messbereichs oder Koinzidenzen von Partikeln mit Durchmessern im oberen Messbereich.	0 bis N [s <sup>-1</sup> ]

Tab. B.1: Instrumentelle Parameter (House Keeping) der CDP-Sonde.

FSSP-300 R0			FSSP-100 R1		
Channel	ADC	Bins, Upper Limits [ $\mu\text{m}$ ]	Channel	ADC	Bins, Upper Limits [ $\mu\text{m}$ ]
1	3	-			
2	8	-			
3	22	0,4			
4	48	rem., 0.46			
5	85				
6	153				
7	274	0,55			
8	398				
9	586				
10	846				
11	1120		1	3	
12	1333	0,8	2	8	1.05 (0.8)
13	1915		3	16	
14	2548	optional	4	31	
15	3062	1.05	5	46	
16	4096				
17	4107	1,9			1,9
18	4167		6	81	
19	4233		7	140	3,3
			8	200	
		4,65	9	231	4,65
			10	277	
20	4281		11	346	6,5
21	4339	7,7	12	384	
			13	436	9,5
22	4402		14	507	
23	4423	11,2	15	560	
			16	613	12,5
24	4453		17	715	
25	4607		18	756	
26	4690	15,1	19	897	15,1
			20	1065	
27	4809		21	1217	17,7
28	5015		22	1379	
29	5060	20,5	23	1436	20,5
			24	1500	
			25	1609	22,4
30	5221		26	1677	
31	5380	25	27	1913	25
...	...	...	...	...	...
40	8191	47	40	4096	37,5

Tab. B.2: Bin-Grenzen der FSSP-Sonden für den Brechungsindex von NAT ( $n = 1,48$ ). Rot sind Modifikationen für die korrigierte Auswertung markiert. In der Channel-Spalte sind die ersten 31 von 40 Kanälen aufgelistet. In der ADC-Spalte sind die digitalen Schwellenwerte der oberen Grenze der Größen-Bins notiert. In der jeweils nächsten Spalte, sind die den Schwellenwerten entsprechende Partikeldurchmesser angegeben.

# Anhang C

## Ergänzungen

### C.1 Geophysica als Messplattform

Die Messdaten, um die es im Kapitel 4 geht, wurden im Rahmen zweier Flugzeug-Messkampagnen an Bord des russischen Höhenforschungs-Flugzeugs Myasishchev M-55 Geophysica gesammelt. Daher sollte die Messplattform „Geophysica“ hier kurz vorgestellt werden. Es ist eines von zwei-drei Flugzeugen weltweit <sup>1</sup>, die in Höhen von bis zu 21km Messflüge durchführen können - das Fliegen in solchen Höhen erfordert auf Grund vergleichsweise sehr niedriger Luftdichte Spezialflugzeuge. Die Luftdichte, die direkt in die Tragfähigkeit/Leistung von Flugzeugflügeln und luftatmenden Triebwerken eingeht, ist in dieser Höhe etwa 15-mal geringer als bei Normalbedingungen. Andere vergleichbare Flugzeuge stammen alle von militärischen Aufklärungsmaschinen ab. Entgegen dieser naheliegenden Annahme, hat die M-55 etwas andere Wurzeln. Hervorgegangen ist die M-55 aus einem Vorgängermodell M-17, das die Aufgabe gehabt hätte, in den Luftraum eindringende, hochfliegende Aufklärungsballons abzufangen, was in Tests auch demonstriert wurde. Damals überflogen hunderte, relativ günstige Heliumballone mit Aufklärungsausrüstung die UdSSR und es war aus Kostengründen nicht denkbar, diese mit hoch- und weitreichenden und daher teuren Raketen zu erreichen. Diese Aufgabe erübrigte sich Mitte der 80er Jahre, und man hat versucht für den erst geplanten Nachfolger M-55 andere Aufgaben wie Aufklärung, oder dem Einsatz als Relaisstation oder zur Zielmarkierung zu finden.

Zwischen 1988-1992 wurden vier M-55 Maschinen gebaut und zunächst erprobt (zwei davon sind abgestürzt). Nach dem Zerfall der Sowjetunion gab es auch für die Art von

---

<sup>1</sup>ER-2 und WB-57 (NASA)

Flugzeugen keine Mittel oder Verwendung, und man hat gleich versucht, die M-55 für wissenschaftliche Zwecke anzubieten. Das ist auch in den folgenden Jahren erfolgreich umgesetzt worden: zwischen 1993 und 1995 nahm die Geophysica an einigen internationalen Luftfahrerausstellungen teil, und schon 1996/1997 gab es die erste Messkampagne (APE), an der Instrumente des IPA, Mainz teilnahmen (Borrmann et al., 2000b). Man bedenke, dass das Flugzeug erst im Juli 1991 seinen Erstflug hatte <sup>2</sup>. Zusammenfassend kann man sagen, dass die M-55 Geophysica von Anfang an ein Forschungsflugzeug war und inzwischen an zahlreichen Projekten teilgenommen hat, die in der Tabelle C.1 aufgelistet sind.



*Abb. C.1: Höhenforschungsflugzeug Myasishchev M-55 „Geophysica“.*

M-55 bietet folgende Flugleistungen:

Das Flugzeug kann eine Nutzlast von ungefähr 1,5t mitnehmen. Die Flugdauer beträgt etwa 5 Stunden, dabei kann eher gegen das Ende dieser Dauer eine maximale Flughöhe von 20-21km erreicht werden - am Ende der Flugzeit ist das Flugzeug um das Gewicht des verbrauchten Treibstoffs deutlich leichter. Eine höhere Nutzlast verringert die maximale Flughöhe natürlich. Die Fluggeschwindigkeit liegt auf maximaler Flughöhe bei ca. 190m/s.

---

<sup>2</sup>Viele Infos sind in der offiziellen Seite der Myasishchev Design Bureau entnommen

Jahr	Kampagnen-Name	Ort	Region
1996	Testflüge	Forli (Italien)	Mittlere Breiten
1997	APE	Rovagnemi (Finnland)	Arktis
1999	APE-THESEO	Mahé (Seychellen)	Tropen
2002	EUPLEX-Testflüge	Forli (Italien)	Mittlere Breiten
2003	EUPLEX	Kiruna (Schweden)	Arktis
2005	Troccinox	Araçatuba (Brasilien)	Tropen
2005	SCOUT-Testflüge	Oberpfaffenhofen (Deut.)	Mittlere Breiten
2005	SCOUT	Darwin (Australien)	Tropen
2006	SCOUT-AMMA	Ouagadoudou (Burkina Faso)	Tropen
2009	RECONCILE-Testflüge	Oberpfaffenhofen (Deutschland)	Mittlere Breiten
2010	RECONCILE	Kiruna (Schweden)	Arktis
2011	ESSENCE	Kiruna (Schweden)	Arktis

Tab. C.1: Liste der Geophysica-Kampagnen mit der Teilnahme des Instituts für Physik der Atmosphäre, Universität Mainz

Zusätzlich kann ein Flugprofil auch ein „Dive“ (von z.B. 18km auf 13km-Flughöhe und wieder auf die maximale Flughöhe zurück) und andere Flugmanöver wie hohe Steigraten enthalten, die eher dem „Abfangjäger“ in der Geschichte des Flugzeugmusters zu verdanken sind. Es werden derzeit etwa 15 Messinstrumente an diversen Stellen im Flugzeug untergebracht. Die Wolkenpartikel-Spektrometer, deren Messungen in vorliegender Arbeit analysiert werden, sind wie üblicherweise vorgesehen, in zylinderförmigen Einschubkanistern (sogenannte PMS-Kanister<sup>3</sup>) unter der Flugzeugtragfläche untergebracht (siehe Abbildung 4.1).

<sup>3</sup>PMS - Particle Measuring Systems: Das Unternehmen hat mit ihren zahlreich verkauften FSSP-Gräten diese Bezeichnung geprägt.

## C.2 Umrechnung des Partikelvolumens in Mischungsverhältnis von $\text{HNO}_3$

Unter Annahme einer NAT-Partikelzusammensetzung wird aus dem FSSP-gemessenen Partikelvolumen das  $\text{HNO}_3$ -Mischungsverhältnis (ppbv) berechnet, welches sich beim vollständigen Verdampfen der Partikel unter Umgebungsbedingungen der in-situ Messung ergeben würde. Zunächst muss der Massenanteil von  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NAT} = \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \text{Molmasse}(\text{H}_2\text{O}) &= 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{g/mol} \\ \text{Molmasse}(\text{HNO}_3) &= 1 + 14 + 3 \cdot 16 = 63 \text{g/mol} \\ \text{Massenanteil}(\text{HNO}_3 \text{ in NAT}) &= \frac{63 \text{g/mol}}{(63 \text{g/mol}) + 3 \cdot 18 \text{g/mol}} = \frac{63}{117} = 0,54 \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Im Auswerteprogramm zu FSSP-Daten wird die Konzentration des Partikelvolumens ( $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ ) multipliziert mit der Dichte von NAT ( $\rho = 1,62$ ) zur Massenkonzentration von NAT ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  bzw.  $\text{g}/\text{m}^3$ ) umgerechnet. Diese Größe wird hier mit *MassConc* bezeichnet. Die Stoffmenge von  $\text{HNO}_3$  pro Kubikmeter Luft ( $n(\text{HNO}_3)$ ) ergibt sich dann mit:

$$\begin{aligned} n(\text{HNO}_3) &= \frac{\text{Massenanteil}(\text{HNO}_3 \text{ in NAT}) \cdot \text{MassConc}(\text{NAT})}{\text{Molmasse}(\text{HNO}_3)} = \\ &= \frac{0,54 \cdot \text{MassConc}(\text{NAT})}{63 \text{g/mol}}. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Die Stoffmenge der Luft entlang des Flugpfades beim gemessenen Druck und Temperatur, mit der Beziehung des idealen Gases:

$$n(\text{Luft}) = \frac{pV}{RT}. \quad (\text{C.3})$$

Das V kann hier durch ein Kubikmeter ersetzt werden. Das Volumen-Mischungsverhältnis von  $\text{HNO}_3$  ( $\text{VMR}(\text{HNO}_3)$ ) ergibt sich schlussendlich mit:

$$\text{VMR}(\text{HNO}_3) = \frac{n(\text{HNO}_3)}{n(\text{Luft})} = \frac{0,54 \cdot \text{MassConc}(\text{NAT}) \cdot R \cdot T}{63 \text{g/mol} \cdot p}. \quad (\text{C.4})$$

mit  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $p$  in hPa und  $T$  in Kelvin.

Beispiel:

$T = 200\text{K}$ ,  $p = 55\text{hPa}$ . Es wurde während der RECONCILE-Kampagne häufig ein Partikelvolumen von über  $2\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$  gemessen. Dieses Partikelvolumen entspricht  $2 \cdot 10^{-6}\text{cm}^3/\text{m}^3$ . Die Massenkonzentration ergibt sich mit:

$$\text{MassConc}(\text{NAT}) = 2 \cdot 10^{-6}\text{cm}^3/\text{m}^3 \cdot 1,6\text{g}/\text{cm}^3 = 3,24 \cdot 10^{-6}\text{g}/\text{m}^3. \quad (\text{C.5})$$

Eingesetzt in die Gleichung C.2 folgt:

$$\text{VMR}(\text{HNO}_3) = \frac{0,54 \cdot 3,24 \cdot 10^{-6}\text{g}/\text{m}^3 \cdot 8,314\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 200\text{K}}{63\text{g}/\text{mol} \cdot 5,5 \cdot 10^3\text{Pa}} = 8,4\text{ppbv}. \quad (\text{C.6})$$

# Liste der Abkürzungen

CCP	Cloud Combination Probe = CDP + CIPgs
CDP	Cloud Droplet Probe
CIP	Cloud Imaging Probe
CIPgs	Cloud Imaging Probe, grey scale
DoF	Depth of Field
Dp	Diameter of particle
ECMWF	European Center for Medium Weather Forecast
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe
IPT	Inter Particle Time
NAD	Nitric Acid Dihydrate
NAT	Nitric Acid Trihydrate
NC	Number Concentration
OAP	Optical Array Probe
PbP	Particle by Particle
PMS	Particle Measuring Systems
PSC	Polar Stratospheric Cloud
SA	Sample Area
SCS	Scattering Cross Section
SBS/STS	Supercooled Binary Solution/Supercooled Ternary Solution
SV	Sample Volume
UTC	Universal Time Coordinated



# Abbildungsverzeichnis

1.1	CCP-Sonde . . . . .	4
2.1	Beispiel einer Mie-Phasenfunktion . . . . .	7
2.2	Prinzip-Skizze der FSSP-DoF-Technik . . . . .	8
2.3	PMS-2DC und SPEC 2D-S Sonden . . . . .	11
2.4	DoF der CIPgs . . . . .	12
2.5	Prinzipskizze der verwendeten piezoelektrischen Düse. . . . .	19
2.6	Aufbau des Tröpfchengenerators . . . . .	20
2.7	Kalibrationsstand des Tröpfchengenerators für PMS Geräte . . . . .	21
2.8	CDP-Sonde: Verteilung der ADC-Werte der Tröpfchen . . . . .	23
2.9	Langzeitmessung am Tröpfchengenerator . . . . .	23
2.10	Größenbestimmung aus den Reflex-Streifen am Tropfen . . . . .	25
2.11	Kamerabild der Düse und des Tröpfchens . . . . .	26
3.1	CDP-Zeichnung aus DMT-Manual . . . . .	32
3.2	CDP-Baselines vs. Temperatur . . . . .	36
3.3	Skizze der Einzelpartikel-Aufzeichnung . . . . .	38
3.4	Zeitreihe des Beispiels für Intervallzeiten . . . . .	39
3.5	Verteilung von Zeitlücken bei exponentieller Skalierung . . . . .	40
3.6	Verteilung von Zeitlücken bei linearer Skalierung . . . . .	40
3.7	IPT-Verteilung der CIP-Messung mit Shattering . . . . .	42
3.8	Messfläche der CDP . . . . .	44

---

3.9	Reflexstreifen des Tropfens . . . . .	46
3.10	Ergebnisse der Größenkalibration . . . . .	47
3.11	Zeitreihen mit variabler Laserleistung . . . . .	48
3.12	CDP: Größenbestimmung als Funktion der Stomstärke am Laser . . . . .	49
3.13	Messreihe mit 5 Querschnitten der CDP-Messfläche . . . . .	53
3.14	Positionsabhängigkeit der CDP-Messung . . . . .	53
3.15	spektrale Verbreiterung der CDP-Sonde . . . . .	54
3.16	Positionsabhängigkeit der Größenbestimmung . . . . .	55
3.17	Länge des Messvolumens in Flugrichtung . . . . .	56
3.18	Doppelte Partikeldetektion im Tröpfchengenerator . . . . .	57
3.19	Doppelte Partikeldetektion in der AIDA-Wolkenkammer . . . . .	57
3.20	Größenverteilungen aus Messungen der VERDI-Kampagne . . . . .	59
3.21	DoF-Verhältnisse aus Messungen der VERDI-Kampagne . . . . .	61
3.22	AIDA-Messung, HOLO-06 Kampagne, Experiment 27 . . . . .	62
3.23	Transitlänge der Partikeln im CDP-Messvolumen . . . . .	65
3.24	Verteilung von Zeitlücken bei hohen Konzentrationen . . . . .	66
3.25	DoF-Counts g. akzeptierte Counts, Partenavia . . . . .	67
3.26	FSSP-100 und Tröpfchengenerator . . . . .	70
3.27	Abtasten der FSSP-100-Messfläche . . . . .	71
4.1	PMS-Träger mit der RECONCILE-Instrumentierung . . . . .	79
4.2	Trajektorien der RECONCILE-Flüge . . . . .	83
4.3	Trajektorien der ESSENCE-Flüge . . . . .	84
4.4	FSSP-300 vor der Korrektur . . . . .	88
4.5	Größenverteilungen der FSSP-100&300, RECONCILE, Flug #1 . . . . .	89
4.6	Anzahl der Ereignisse in den ersten Kanälen der FSSP-300 . . . . .	91
4.7	Konzentrationen beider FSSPs in Bins mit gleichen Grenzen . . . . .	93
4.8	Mie-Streuquerschnitt für FSSP-300 . . . . .	93
4.9	Evolution der Datenauswertung anhand der Größenverteilungen . . . . .	95

4.10	Vergleich mit älteren Daten der FSSP-300 . . . . .	96
4.11	PSC-Größenverteilungen der CDP und FSSP-300 . . . . .	98
4.12	Anzahlkonzentration der CDP aus DoF-verworfenen Counts . . . . .	98
4.13	Mie-Streuquerschnitte für die CDP-Sonde . . . . .	100
4.14	Bilder der CIP grey scale Sonde in PSCs . . . . .	101
4.15	RECONCILE Flug #1: Konzentrationen der FSSP-100 . . . . .	105
4.16	RECONCILE Flug #1: Partikeldurchmesser der FSSP-100 . . . . .	107
4.17	ESSENCE, Flug #1: Anzahlkonzentration der CDP und FSSP-100 . . . . .	109
4.18	ESSENCE, Flug #1: Häufigkeitsverteilung der Partikel-Zeitabstände . . . . .	110
4.19	Minimale Temperaturen auf 50hPa nördlich von 65°N 2009-2010 . . . . .	115
4.20	Temperatur auf 30hPa während RECONCILE . . . . .	116
4.21	Minimale Temperaturen auf 50hPa nördlich von 65°N 2011-2012 . . . . .	118
4.22	Temperatur auf 30hPa während ESSENCE . . . . .	119
4.23	RECONCILE, Flug #5: Größenverteilungen aus zwei Flughöhen . . . . .	121
4.24	Größenverteilungen beider FSSPs in zwei Temperaturen . . . . .	122
4.25	Partikelvolumen gegen Temperatur, FSSP-300 . . . . .	123
4.26	Partikelvolumen gegen Temperatur, alle Messungen . . . . .	127
4.27	RECONCILE Flug #5: FSSP-100-Daten, Fahey et al. 2001 . . . . .	128
4.28	ESSENCE Flug #1: CDP-Daten und Fahey et al. 2001 . . . . .	130
4.29	PSC-Größenverteilungen der CDP und FSSP-100 . . . . .	132
4.30	HNO <sub>3</sub> -Messung von MIPAS . . . . .	133
4.31	ESSENCE Flug #1: CDP-Größenverteilung, linear . . . . .	137
4.32	Größenverteilung der SIOUX-NOy und FSSP-100 . . . . .	138
4.33	Eispartikel-Replika aus Goodmann et al. 1997 . . . . .	141
A.1	Reconcile, Flug #1. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	158
A.2	Reconcile, Flug #1. FSSP-300: Anzahlkonzentration . . . . .	158
A.3	Reconcile, Flug #1. FSSP-100/300: Anzahlkonzentration . . . . .	159
A.4	Reconcile, Flug #1. FSSP-100: Partikeldurchmesser . . . . .	159

---

A.5	Reconcile, Flug #1. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	160
A.6	Reconcile, Flug #1. NO <sub>y</sub> und Wasserdampf . . . . .	160
A.7	Reconcile, Flug #2. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	161
A.8	Reconcile, Flug #2. FSSP-300: Anzahlkonzentration . . . . .	161
A.9	Reconcile, Flug #2. MAL2-LiDAR . . . . .	162
A.10	Reconcile, Flug #2. Vergleich aus Überflug von CALIPSO-LiDAR . . . . .	162
A.11	Reconcile, Flug #2. CIPgs-Pixelanzahl . . . . .	163
A.12	Reconcile, Flug #2. FSSP-300: Partikeldurchmesser . . . . .	163
A.13	Reconcile, Flug #2. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	164
A.14	Reconcile, Flug #2. NO <sub>y</sub> und Wasserdampf . . . . .	164
A.15	Reconcile, Flug #3. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	165
A.16	Reconcile, Flug #3. FSSP-100: Anzahlkonzentration . . . . .	165
A.17	Reconcile, Flug #3. CIPgs-Pixelanzahl . . . . .	166
A.18	Reconcile, Flug #3. FSSP-100: Partikeldurchmesser . . . . .	166
A.19	Reconcile, Flug #3. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	167
A.20	Reconcile, Flug #3. NO <sub>y</sub> und Wasserdampf . . . . .	167
A.21	Reconcile, Flug #4. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	168
A.22	Reconcile, Flug #4. FSSP-100: Anzahlkonzentration . . . . .	168
A.23	Reconcile, Flug #4. CIPgs-Pixelanzahl . . . . .	169
A.24	Reconcile, Flug #4. FSSP-100: Partikeldurchmesser . . . . .	169
A.25	Reconcile, Flug #4. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	170
A.26	Reconcile, Flug #4. NO <sub>y</sub> und Wasserdampf . . . . .	170
A.27	Reconcile, Flug #5. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	171
A.28	REC., Fl. #5. FSSP-100: Anzahlkonzentration . . . . .	171
A.29	Reconcile, Flug #5. CIPgs-Pixelanzahl . . . . .	172
A.30	REC., Fl. #5. FSSP-100: Partikeldurchmesser . . . . .	172
A.31	Reconcile, Flug #5. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	173
A.32	Reconcile, Flug #5. NO <sub>y</sub> und Wasserdampf . . . . .	173
A.33	Reconcile, Flug #1. FSSP-300: Haushaltsdaten . . . . .	174

A.34 Reconcile, Flug #2. FSSP-300: Haushaltsdaten . . . . .	174
A.35 Reconcile, Flug #3. FSSP-300: Haushaltsdaten . . . . .	175
A.36 Reconcile, Flug #3. FSSP-300 Anzahlkonzentration . . . . .	175
A.37 Essence, Flug #1. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	176
A.38 Essence, Flug #1. CDP und FSSP-100: Anzahlkonzentration . . . . .	176
A.39 Essence, Flug #1. CDP: Partikeldurchmesser . . . . .	177
A.40 Essence, Flug #1. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	177
A.41 Essence, Flug #1. Zeitreihe der Wasserdampf-Messung . . . . .	178
A.42 Essence, Flug #1. Häufigkeitsverteilung der Partikel-Zeitlabstände . . . . .	178
A.43 Essence, Flug #1. Flugpfad und ECMWF-Temperatur auf 50hPa . . . . .	179
A.44 Essence, Flug #2. CDP und FSSP-100: Anzahlkonzentration . . . . .	179
A.45 Essence, Flug #2. CDP: Partikeldurchmesser . . . . .	180
A.46 Essence, Flug #2. Partikelvolumen und HNO <sub>3</sub> in NAT . . . . .	180
A.47 Essence, Flug #2. Größenverteilung der FSSP-100 und Fahey et al. 2001 . . . . .	181
A.48 Essence, Flug #2. Häufigkeitsverteilung der Partikel-Zeitlabstände . . . . .	181
A.49 Reconcile, Flug #3. Wasserdampf-Zeitreihen . . . . .	182
A.50 Reconcile, Flug #3. Wasserdampf-Zeitreihen . . . . .	182
A.51 Reconcile, Flug #3, FSSP-300: STS-Partikelvolumen . . . . .	183
A.52 Reconcile, Flug 1&2, FSSP-300: STS-Partikelvolumen mit Fehlerbalken . . . . .	183
A.53 Zeitreihe der NO <sub>y</sub> -Messung des SIOUX-Instruments . . . . .	184
A.54 Temperatursensoren UCSE und TDC . . . . .	184
C.1 Höhenforschungsflugzeug Myasishchev M-55 „Geophysica“. . . . .	188

# Tabellenverzeichnis

4.1	RECONCILE Kampagne: Übersicht der Messungen in PSCs . . . . .	86
4.2	ESSENCE Kampagne: Übersicht der Messungen in PSCs . . . . .	87
4.3	Anzahl der CIPgs-Bilder und großer Partikel in FSSP-Daten . . . . .	103
4.4	Sedimentationsgeschwindigkeit für NAT und Eis-Partikel . . . . .	117
4.5	Maximaler Gehalt von HNO <sub>3</sub> in Partikelphase . . . . .	131
B.1	Instrumentelle Parameter der CDP . . . . .	185
B.2	Bin-Grenzen der FSSP-Sonden . . . . .	186
C.1	Liste der M-55-Kampagnen . . . . .	189

# Literaturverzeichnis

- Ashkin, A., Dziedzic, J.M.: Observation of optical resonances of dielectric spheres by light scattering. *Appl. Opt.* **20**(10), 1803–1814 (1981). DOI 10.1364/AO.20.001803. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-20-10-1803>
- Baumgardner, D., Korolev, A.: Airspeed corrections for optical array probe sample volumes. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **14**(5), 1224–1229 (1997). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1997\)014<1224:ACFOAP>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1997)014<1224:ACFOAP>2.0.CO;2)
- Baumgardner, D., Spowart, M.: Evaluation of the forward scattering spectrometer probe. Part III: Time response and laser inhomogeneity limitations. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **7**(5), 666–672 (1990). DOI 10.1175/1520-0426(1990)007<0666:EOTFSS>2.0.CO;2. URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1990\)007<0666:EOTFSS>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1990)007<0666:EOTFSS>2.0.CO;2)
- Baumgardner, D., Strapp, W., Dye, J.E.: Evaluation of the forward scattering spectrometer probe. Part II: Corrections for coincidence and dead-time losses. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **2**(4), 626–632 (1985). DOI 10.1175/1520-0426(1985)002<0626:EOTFSS>2.0.CO;2. URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1985\)002<0626:EOTFSS>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1985)002<0626:EOTFSS>2.0.CO;2)
- Biermann, U.M., Crowley, J.N., Huthwelker, T., Moortgat, G.K., Crutzen, P.J., Peter, T.: FTIR studies on lifetime prolongation of stratospheric ice particles due to NAT coating. *Geophysical Research Letters* **25**(21), 3939–3942 (1998). URL <http://dx.doi.org/10.1029/1998GL900040>
- Bohren, C.F., Huffman, D.R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series (1983)
- Borrmann, S., Luo, B., Mishchenko, M.: Application of the T-matrix method to the measurement of aspherical (ellipsoidal) particles with forward scattering optical particle counters. *Journal of Aerosol Science* **31**(7), 789–799 (2000a). DOI 10.1016/S0021-8502(99)00563-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850299005637>

- Borrmann, S., Thomas, A., Rudakov, V., Yushkov, V., Lepuchov, B., Deshler, T., Vinnichenko, N., Khattatov, V., Stefanutti, L.: Stratospheric aerosol measurements in the Arctic winter of 1996/1997 with the M-55 Geophysika high-altitude research aircraft. *Tellus B* **52**(4), 1088–1103 (2000b). URL <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0889.2000.00100.x>
- Brooks, S.D., Baumgardner, D., Gandrud, B., Dye, J.E., Northway, M.J., Fahey, D.W., Bui, T.P., Toon, O.B., Tolbert, M.A.: Measurements of large stratospheric particles in the Arctic polar vortex. *J. Geophys. Res.* **108**(D20), 4652– (2003). URL <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD003278>
- Brune, W.H., Toohey, D.W., Anderson, J.G., Chan, K.R.: In situ observations of ClO in the Arctic stratosphere: ER-2 aircraft results from 59°N to 80°N latitude. *Geophysical Research Letters* **17**(4), 505–508 (1990). URL <http://dx.doi.org/10.1029/GL017i004p00505>
- Cairo, F., Di Donfrancesco, G., Snels, M., Fierli, F., Viterbini, M., Borrmann, S., Frey, W.: A comparison of light backscattering and particle size distribution measurements in tropical cirrus clouds. *Atmospheric Measurement Techniques* **4**(3), 557–570 (2011). DOI 10.5194/amt-4-557-2011. URL <http://www.atmos-meas-tech.net/4/557/2011/>
- Carslaw, K.S., Luo, B., Peter, T.: An analytic expression for the composition of aqueous HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO<sub>3</sub>. *Geophysical Research Letters* **22**(14), 1877–1880 (1995). URL <http://dx.doi.org/10.1029/95GL01668>
- Cerni, T.A.: Determination of the size and concentration of cloud drops with an FSSP. *J. Climate Appl. Meteor.* **22**, 1346–1355 (1983). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1983\)022<1346:DOTSAC>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1983)022<1346:DOTSAC>2.0.CO;2)
- Cicerone, R.J., Stolarski, R.S., Walters, S.: Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes. *Science* **185**(4157), 1165–1167 (1974). DOI 10.1126/science.185.4157.1165. URL <http://www.sciencemag.org/content/185/4157/1165.abstract>
- Crutzen, P.J.: Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluoro-chloromethanes (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub>). *Geophysical Research Letters* **1**(5), 205–208 (1974). DOI 10.1029/GL001i005p00205. URL <http://dx.doi.org/10.1029/GL001i005p00205>
- Crutzen, P.J., Arnold, F.: Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: a major cause for the springtime „ozone hole“. *Nature* **324**(6098), 651–655 (1986). URL <http://dx.doi.org/10.1038/324651a0>
- Dörnbrack, A., Pitts, M.C., Poole, L.R., Orsolini, Y.J., Nishii, K., Nakamura, H.: The 2009–2010 Arctic stratospheric winter – general evolution, mountain waves and predictability of an operational weather forecast model. *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(8), 3659–3675



- (2012). DOI 10.5194/acp-12-3659-2012. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/12/3659/2012/>
- Dye, J.E., Baumgardner, D.: Evaluation of the forward scattering spectrometer probe. Part I: Electronic and optical studies. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **1**(4), 329–344 (1984). DOI 10.1175/1520-0426(1984)001<0329:EOTFSS>2.0.CO;2. URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1984\)001<0329:EOTFSS>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1984)001<0329:EOTFSS>2.0.CO;2)
- Dye, J.E., Baumgardner, D., Gandrud, B.W., Kawa, S.R., Kelly, K.K., Loewenstein, M., Ferry, G.V., Chan, K.R., Gary, B.L.: Particle size distributions in Arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulfuric acid droplets, and implications for cloud formation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **97**(D8), 8015–8034 (1992). URL <http://dx.doi.org/10.1029/91JD02740>
- Engel, I.: The role of heterogeneous nucleation in polar stratospheric cloud formation: Microphysical modeling. Ph.D. thesis, ETH Zurich (2013)
- Fahey, D.W., Gao, R.S., Carslaw, K.S., Kettleborough, J., Popp, P.J., Northway, M.J., Holecek, J.C., Ciciora, S.C., McLaughlin, R.J., Thompson, T.L., Winkler, R.H., Baumgardner, D.G., Gandrud, B., Wennberg, P.O., Dhaniyala, S., McKinney, K., Peter, T., Salawitch, R.J., Bui, T.P., Elkins, J.W., Webster, C.R., Atlas, E.L., Jost, H., Wilson, J.C., Herman, R.L., Kleinböhl, A., von König, M.: The detection of large HNO<sub>3</sub>-containing particles in the winter Arctic stratosphere. *Science* **291**(5506), 1026–1031 (2001). DOI 10.1126/science.1057265. URL <http://www.sciencemag.org/content/291/5506/1026.abstract>
- Fahey, D.W., Hegglin, M.I., (Coordinating Lead Authors): Twenty questions and answers about the ozone layer: 2010 update, scientific assessment of ozone depletion. In: Panel Review Meeting for the 2010 Ozone Assessment. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland (2010)
- Fahey, D.W., Kelly, K.K., Kawa, S.R., Tuck, A.F., Loewenstein, M., Chan, K.R., Heidt, L.E.: Observations of denitrification and dehydration in the winter polar stratospheres. *Nature* **344**(6264), 321–324 (1990). URL <http://dx.doi.org/10.1038/344321a0>
- Farman, J.C., Gardiner, B.G., Shanklin, J.D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction. *Nature* **315**, 207–210 (1985). URL <http://dx.doi.org/doi:10.1038/315207a0>
- Febvre, G., Gayet, J.F., Shcherbakov, V., Goubeyre, C., Jourdan, O.: Some effects of ice crystals on the FSSP measurements in mixed phase clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(19), 8963–8977 (2012). DOI 10.5194/acp-12-8963-2012. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/12/8963/2012/>

- Frey, W.: Airborne in situ measurements of ice particles in the tropical tropopause layer. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg Universität Mainz (2011)
- Fueglistaler, S., Luo, B., Voigt, C., Carslaw, K., Peter, T.: NAT-rock formation by mother clouds: a microphysical model study. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2**(2), 93–98 (2002). DOI 10.5194/acp-2-93-2002. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/2/93/2002/>
- Fugal, J.P., Shaw, R.A., Saw, E.W., Sergeyev, A.V.: Airborne Digital Holographic System for Cloud Particle Measurements. *Appl. Opt.* **43**(32), 5987–5995 (2004). DOI 10.1364/AO.43.005987. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-43-32-5987>
- Gayet, J.F., Febre, G., Larsen, H.: The reliability of the PMS FSSP in the presence of ice crystals. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **13**, 1300–1310 (1996). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1996\)013<1300:TROTPF>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1996)013<1300:TROTPF>2.0.CO;2)
- Goodman, J., Verma, S., Pueschel, R.F., Hamill, P., Ferry, G.V., Webster, D.: New evidence of size and composition of polar stratospheric cloud particles. *Geophysical Research Letters* **24**(5), 615–618 (1997). URL <http://dx.doi.org/10.1029/97GL00256>
- Grooß, J.U., Engel, I., Borrmann, S., Frey, W., Günther, G., Hoyle, C.R., Kivi, R., Luo, B.P., Molleker, S., Peter, T., Pitts, M.C., Schlager, H., Stiller, G., Vömel, H., Walker, K.A., Müller, R.: NAT nucleation and denitrification in the Arctic stratosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **13**(8), 22,107–22,150 (2013). DOI 10.5194/acpd-13-22107-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/13/22107/2013/>
- Hanson, D., Mauersberger, K.: Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* **15**(8), 855–858 (1988). URL <http://dx.doi.org/10.1029/GL015i008p00855>
- Hanson, D.R., Ravishankara, A.R., Solomon, S.: Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **99**(D2), 3615–3629 (1994). DOI 10.1029/93JD02932. URL <http://dx.doi.org/10.1029/93JD02932>
- von Hobe, M.: Chemistry, microphysics and dynamics of the polar stratosphere: ozone loss and climate-chemistry interactions. *Atmospheric Chemistry and Physics, Special Issue* **11**, 2161 (2011). URL [http://www.atmos-chem-phys.net/special\\_issue228.html](http://www.atmos-chem-phys.net/special_issue228.html)
- von Hobe, M., Bekki, S., Borrmann, S., Cairo, F., D’Amato, F., Di Donfrancesco, G., Dörnbrack, A., Ebersoldt, A., Ebert, M., Emde, C., Engel, I., Ern, M., Frey, W., Genco, S., Griessbach, S., Grooß, J.U., Gulde, T., Günther, G., Hösen, E., Hoffmann, L., Homonnai, V., Hoyle, C.R., Isaksen, I.S.A., Jackson, D.R., Jánosi, I.M., Jones, R.L., Kandler, K., Kalicinsky, C., Keil, A.,

- Khaykin, S.M., Khosrawi, F., Kivi, R., Kuttippurath, J., Laube, J.C., Lefèvre, F., Lehmann, R., Ludmann, S., Luo, B.P., Marchand, M., Meyer, J., Mitev, V., Molleker, S., Müller, R., Oelhaf, H., Olschewski, F., Orsolini, Y., Peter, T., Pfeilsticker, K., Piesch, C., Pitts, M.C., Poole, L.R., Pope, F.D., Ravagnani, F., Rex, M., Riese, M., Röckmann, T., Rognerud, B., Roiger, A., Rolf, C., Santee, M.L., Scheibe, M., Schiller, C., Schlager, H., Siciliani de Cumis, M., Sitnikov, N., Søvde, O.A., Spang, R., Spelten, N., Stordal, F., Suminska-Ebersoldt, O., Ulanovski, A., Ungermann, J., Viciani, S., Volk, C.M., vom Scheidt, M., von der Gathen, P., Walker, K., Wegner, T., Weigel, R., Weinbruch, S., Wetzol, G., Wienhold, F.G., Wohltmann, I., Woiwode, W., Young, I.A.K., Yushkov, V., Zobrist, B., Stroh, F.: Reconciliation of essential process parameters for an enhanced predictability of arctic stratospheric ozone loss and its climate interactions (reconcile): activities and results. *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**(18), 9233–9268 (2013). DOI 10.5194/acp-13-9233-2013. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/13/9233/2013/>
- von Hobe, M., Groß, J.U., Müller, R., Hrechanyy, S., Winkler, U., Stroh, F.: A re-evaluation of the ClO/Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equilibrium constant based on stratospheric in-situ observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(3), 693–702 (2005). DOI 10.5194/acp-5-693-2005. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/5/693/2005/>
- von Hobe, M., Stroh, F., Beckers, H., Benter, T., Willner, H.: The UV/Vis absorption spectrum of matrix-isolated dichlorine peroxide, ClOOCl. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1571–1580 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1039/B814373K>
- Holve, D., Self, S.A.: Optical particle sizing for in situ measurements part 1. *Appl. Opt.* **18**(10), 1632–1645 (1979). DOI 10.1364/AO.18.001632. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-18-10-1632>
- van de Hulst, H.C.: *Light Scattering by Small Particles*. Wiley, New York (1957)
- van de Hulst, H.C., Wang, R.T.: Glare points. *Appl. Opt.* **30**(33), 4755–4763 (1991). DOI 10.1364/AO.30.004755. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-30-33-4755>
- Kaye, P.H., Hirst, E., Greenaway, R.S., Ulanowski, Z., Hesse, E., DeMott, P.J., Saunders, C., Connolly, P.: Classifying atmospheric ice crystals by spatial light scattering. *Opt. Lett.* **33**(13), 1545–1547 (2008). DOI 10.1364/OL.33.001545. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-33-13-1545>
- Keil, A.: *Charakterisierung optischer Wolken- und Niederschlagsmeßgeräte mit monodispersen Tropfen*. Master's thesis, Universität Leipzig (1995)
- Khosrawi, F., Urban, J., Pitts, M.C., Voelger, P., Achtert, P., Kaphlanov, M., Murtagh, D., Fricke, K.H.: Denitrification and polar stratospheric cloud formation during the Arctic winter 2009/2010. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **11**(4), 11,379–11,415 (2011).

- DOI 10.5194/acpd-11-11379-2011. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/11/11379/2011/>
- Kirner, O., Ruhnke, R., Buchholz-Dietsch, J., Jöckel, P., Brühl, C., Steil, B.: Simulation of polar stratospheric clouds in the chemistry-climate-model EMAC via the submodel PSC. *Geoscientific Model Development Discussions* **3**(4), 2071–2108 (2010). DOI 10.5194/gmdd-3-2071-2010. URL <http://www.geosci-model-dev-discuss.net/3/2071/2010/>
- Knollenberg, R.: *Clouds, Their Formation, Optical Properties and Effects: Techniques for probing cloud microstructure*. Academic Press, New York (1981)
- Knollenberg, R.: A reexamination of the evidence for large, solid particles in the clouds of Venus. *Icarus* **57**, 161–183 (1984). URL [http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035\(84\)90064-2](http://dx.doi.org/10.1016/0019-1035(84)90064-2)
- Knollenberg, R.G.: The Optical Array: An alternative to scattering or extinction for airborne particle size determination. *J. Appl. Meteor.* **9**(1), 86–103 (1970). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1970\)009<0086:TOAAAT>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1970)009<0086:TOAAAT>2.0.CO;2)
- Knollenberg, R.G., Hunten, D.M.: Clouds of venus: Particle size distribution measurements. *Science* **203**(4382), 792–795 (1979). DOI 10.1126/science.203.4382.792. URL <http://www.sciencemag.org/content/203/4382/792.abstract>
- Korolev, A.: Reconstruction of the sizes of spherical particles from their shadow images. part I: Theoretical considerations. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **24**(3), 376–389 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1175/JTECH1980.1>
- Korolev, A.V., Kuznetsov, S.V., Makarov, Y.E., Novikov, V.S.: Evaluation of measurements of particle size and sample area from optical array probes. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **8**(4), 514–522 (1991). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1991\)008<0514:EOMOPS>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1991)008<0514:EOMOPS>2.0.CO;2)
- Korolev, A.V., Makarov, Y.E., Novikov, V.S.: On the calibration of photoelectric cloud droplet spectrometer FSSP -100. *Transactions of Central Aerologicla Observatory* **158**, 43–49 (1985)
- Korolev, A.V., Strapp, J.W., Isaac, G.A.: Evaluation of the accuracy of PMS optical array probes. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **15**(3), 708–720 (1998). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1998\)015<0708:EOTAOP>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1998)015<0708:EOTAOP>2.0.CO;2)
- Krieger, U.K., Mössinger, J.C., Luo, B., Weers, U., Peter, T.: Measurement of the refractive indices of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O solutions to stratospheric temperatures. *Appl. Opt.* **39**(21), 3691–3703 (2000). DOI 10.1364/AO.39.003691. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-39-21-3691>

- Kullmann, A., Riese, M., Olschewski, F., Stroh, F., Grossmann, K.U.: Cryogenic infrared spectrometers and telescopes for the atmosphere: new frontiers. *SPIE Proceedings* **5570**, 423–432 (2004). URL <http://dx.doi.org/10.1117/12.564856>
- Lance, S., Brock, C.A., Rogers, D., Gordon, J.A.: Water droplet calibration of the cloud droplet probe (CDP) and in-flight performance in liquid, ice and mixed-phase clouds during ARCPAC. *Atmospheric Measurement Techniques* **3**(6), 1683–1706 (2010). DOI 10.5194/amt-3-1683-2010. URL <http://www.atmos-meas-tech.net/3/1683/2010/>
- Lawson, R., Korolev, A., Cober, S., Huang, T., Strapp, J., Isaac, G.: Improved measurements of the drop size distribution of a freezing drizzle event. *Atmospheric Research* **47–48**(0), 181 – 191 (1998). DOI 10.1016/S0169-8095(98)00062-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809598000623>
- Lawson, R.P., O'Connor, D., Zmarzly, P., Weaver, K., Baker, B., Mo, Q., Jonsson, H.: The 2D-S (Stereo) Probe: Design and preliminary tests of a new airborne, high-speed, high-resolution particle imaging probe. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **23**(11), 1462–1477 (2006). DOI 10.1175/JTECH1927.1. URL <http://dx.doi.org/10.1175/JTECH1927.1>
- Lock, J.A.: Theory of the observations made of high-order rainbows from a single water droplet. *Appl. Opt.* **26**(24), 5291–5298 (1987). DOI 10.1364/AO.26.005291. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-26-24-5291>
- Lock, J.A., Woodruff, J.R.: Non-Debye enhancements in the Mie scattering of light from a single water droplet. *Appl. Opt.* **28**(3), 523–529 (1989). DOI 10.1364/AO.28.000523. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-28-3-523>
- LOVELOCK, J.E.: Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. *Nature* **230**(5293), 379–379 (1971). URL <http://dx.doi.org/10.1038/230379a0>
- Luo, B., Krieger, U.K., Peter, T.: Densities and refractive indices of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O solutions to stratospheric temperatures. *Geophys. Res. Lett.* **23**(25), 3707–3710 (1996). URL <http://dx.doi.org/10.1029/96GL03581>
- Marti, J., Mauersberger, K.: Laboratory simulations of PSC particle formation. *Geophys. Res. Lett.* **20**(5), 359–362 (1993a). URL <http://dx.doi.org/10.1029/93GL00083>
- Marti, J., Mauersberger, K.: A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250K. *Geophys. Res. Lett.* **20**(5), 363–366 (1993b). URL <http://dx.doi.org/10.1029/93GL00105>

- Matthey, R., Mitev, V., Mileti, G., Makarov, V.S., Turin, A.V., Morandi, M., Santacesaria, V.: Miniature aerosol lidar for automated airborne application. *SPIE Proceedings* **4035**, 44–53 (2000). URL <http://dx.doi.org/10.1117/12.397821>
- McFarquhar, G.M., Heymsfield, A.J.: Parameterization of tropical cirrus ice crystal size distributions and implications for radiative transfer: Results from CEPEX. *J. Atmos. Sci.* **54**(17), 2187–2200 (1997). DOI 10.1175/1520-0469(1997)054<2187:POTCIC>2.0.CO;2. URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469\(1997\)054<2187:POTCIC>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1997)054<2187:POTCIC>2.0.CO;2)
- Middlebrook, A.M., Berland, B.S., George, S.M., Tolbert, M.A., Toon, O.B.: Real refractive indices of infrared-characterized nitric-acid/ice films: Implications for optical measurements of polar stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **99**(D12), 25,655–25,666 (1994). URL <http://dx.doi.org/10.1029/94JD02391>
- Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik* **25**, 377 (1908)
- Min, S.L., Gomez, A.: High-resolution size measurement of single spherical particles with a fast Fourier transform of the angular scattering intensity. *Appl. Opt.* **35**(24), 4919–4926 (1996). DOI 10.1364/AO.35.004919. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-35-24-4919>
- Molina, M.J., Rowland, F.S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature* **249**(5460), 810–812 (1974). URL <http://dx.doi.org/10.1038/249810a0>
- Müller, R., Peter, T.: The numerical modelling of the sedimentation of polar stratospheric cloud particles. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 353– (1992)
- Nagel, D., Maixner, U., Strapp, W., Wasey, M.: Advancements in techniques for calibration and characterization of in situ optical particle measuring probes, and applications to the FSSP-100 probe. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **24**(5), 745–760 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1175/JTECH2006.1>
- Nelson, A.R., Gokhale, N.R.: Oscillation frequencies of freely suspended water drops. *Journal of Geophysical Research* **77**(15), 2724–2727 (1972). DOI 10.1029/JC077i015p02724. URL <http://dx.doi.org/10.1029/JC077i015p02724>
- Newman, P.A., Oman, L.D., Douglass, A.R., Fleming, E.L., Frith, S.M., Hurwitz, M.M., Kawa, S.R., Jackman, C.H., Krotkov, N.A., Nash, E.R., Nielsen, J.E., Pawson, S., Stolarski, R.S., Velde, G.J.M.: What would have happened to the ozone layer if chlorofluorocarbons (CFCs) had not been regulated? *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(6), 2113–2128 (2009). DOI 10.5194/acp-9-2113-2009. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/2113/2009/>

- Pan, L.L., Randel, W.J., Massie, S.T., Kanzawa, H., Sasano, Y., Nakajima, H., Yokota, T., Sugita, T.: Variability of polar stratospheric water vapor observed by ILAS. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **107**(D24), ILS 11–1–ILS 11–13 (2002). DOI 10.1029/2001JD001164. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001164>
- Peter, T.: Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 785–822 (1997). URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.785>
- Peter, T., Groß, J.U.: *Stratospheric Ozone Depletion and Climate Change, Chapter 4*. Royal Society of Chemistry (2012)
- Pitts, M.C., Poole, L.R., Dörnbrack, A., Thomason, L.W.: The 2009–2010 Arctic polar stratospheric cloud season: a CALIPSO perspective. *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(5), 2161–2177 (2011). DOI 10.5194/acp-11-2161-2011. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/11/2161/2011/>
- Ravishankara, A.R., Daniel, J.S., Portmann, R.W.: Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science* **326**(5949), 123–125 (2009). DOI 10.1126/science.1176985. URL <http://www.sciencemag.org/content/326/5949/123.abstract>
- Ravishankara, A.R., Hanson, D.R.: Differences in the reactivity of type I polar stratospheric clouds depending on their phase. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **101**(D2), 3885–3890 (1996). DOI 10.1029/95JD03009. URL <http://dx.doi.org/10.1029/95JD03009>
- de Reus, M., Borrmann, S., Bansenmer, A., Heymsfield, A.J., Weigel, R., Schiller, C., Mitev, V., Frey, W., Kunkel, D., Kürten, A., Curtius, J., Sitnikov, N.M., Ulanovsky, A., Ravegnani, F.: Evidence for ice particles in the tropical stratosphere from in-situ measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(18), 6775–6792 (2009). DOI 10.5194/acp-9-6775-2009. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/9/6775/2009/>
- Rex, M., Salawitch, R.J., von der Gathen, P., Harris, N.R.P., Chipperfield, M.P., Naujokat, B.: Arctic ozone loss and climate change. *Geophysical Research Letters* **31**(4), n/a–n/a (2004). DOI 10.1029/2003GL018844. URL <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL018844>
- Rind, D., Suozzo, R., Balachandran, N.K., Prather, M.J.: Climate change and the middle atmosphere. Part I: The doubled CO<sub>2</sub> climate. *J. Atmos. Sci.* **47**(4), 475–494 (1990). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469\(1990\)047<0475:CCATMA>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1990)047<0475:CCATMA>2.0.CO;2)
- Schilling, T., Lübken, F.J., Wienhold, F.G., Hoor, P., Fischer, H.: TDLAS trace gas measurements within mountain waves over northern Scandinavia during the POLSTAR campaign in early

1997. *Geophysical Research Letters* **26**(3), 303–306 (1999). URL <http://dx.doi.org/10.1029/1998GL900314>
- Schleusener, S.A.: Automatic high speed particle sizing using a gas laser. *Review of Scientific Instruments* **39**(12), 1916–1919 (1968). DOI 10.1063/1.1683270. URL <http://link.aip.org/link/?RSI/39/1916/1>
- Schmidt, S.: Influence of cloud inhomogeneities on solar spectral radiation. Phd thesis, Universität Leipzig (2004)
- Schön, R., Schnaiter, M., Ulanowski, Z., Schmitt, C., Benz, S., Möhler, O., Vogt, S., Wagner, R., Schurath, U.: Particle habit imaging using incoherent light: A first step toward a novel instrument for cloud microphysics. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **28**(4), 493–512 (2011). DOI 10.1175/2011JTECHA1445.1. URL <http://dx.doi.org/10.1175/2011JTECHA1445.1>
- Schreiner, J., Voigt, C., Weisser, C., Kohlmann, A., Mauersberger, K., Deshler, T., Kröger, C., Rosen, J., Kjome, N., Larsen, N., Adriani, A., Cairo, F., Di Donfrancesco, G., Ovarlez, J., Ovarlez, H., Dörnbrack, A.: Chemical, microphysical, and optical properties of polar stratospheric clouds. *J. Geophys. Res.* **107**(D5), 8313– (2002). URL <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000825>
- Shindell, D.T., Rind, D., Lonergan, P.: Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations. *Nature* **392**(6676), 589–592 (1998). URL <http://dx.doi.org/10.1038/33385>
- Shur, G., Sitnikov, N., Drynkov, A.: A mesoscale structure of meteorological fields in the tropopause layer and in the lower stratosphere over the southern tropics (Brazil). *Russian Meteorology and Hydrology* **32**, 487–494 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.3103/S106837390708002X>
- Sitnikov, N., Yushkov, V., Afchine, A., Korshunov, L., Astakhov, V., Ulanovskii, A., Kraemer, M., Mangold, A., Schiller, C., Ravegnani, F.: The FLASH instrument for water vapor measurements on board the high-altitude airplane. *Instruments and Experimental Techniques* **50**, 113–121 (2007). DOI 10.1134/S0020441207010174. URL <http://dx.doi.org/10.1134/S0020441207010174>
- Solomon, S.: Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Reviews of Geophysics* **37**(3), 275–316 (1999). DOI 10.1029/1999RG900008. URL <http://dx.doi.org/10.1029/1999RG900008>
- Solomon, S., Garcia, R.R., Rowland, F.S., Wuebbles, D.J.: On the depletion of Antarctic ozone. *Nature* **321**, 755–758 (1986). URL <http://dx.doi.org/10.1038/321755a0>



- Strapp, J.W., Albers, F., Reuter, A., Korolev, A.V., Maixner, U., Rashke, E., Vukovic, Z.: Laboratory measurements of the response of a PMS OAP-2DC. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **18**(7), 1150–1170 (2001). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(2001\)018<1150:LMOTRO>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(2001)018<1150:LMOTRO>2.0.CO;2)
- Tabazadeh, A., Jensen, E.J., Toon, O.B., Drdla, K., Schoeberl, M.R.: Role of the stratospheric polar freezing belt in denitrification. *Science* **291**(5513), 2591–2594 (2001). DOI 10.1126/science.1057228. URL <http://www.sciencemag.org/content/291/5513/2591.abstract>
- Tabazadeh, A., Santee, M.L., Danilin, M.Y., Pumphrey, H.C., Newman, P.A., Hamill, P.J., Mergenthaler, J.L.: Quantifying denitrification and its effect on ozone recovery. *Science* **288**(5470), 1407–1411 (2000). DOI 10.1126/science.288.5470.1407. URL <http://www.sciencemag.org/content/288/5470/1407.abstract>
- Taesler, I., Delaplane, R.G., Olovsson, I.: Hydrogen bond studies. XCIV. Diaquaoxonium ion in nitric acid trihydrate. *Acta Crystallographica Section B* **31**(5), 1489–1492 (1975). URL <http://dx.doi.org/10.1107/S056774087500550X>
- Toon, O.B., Browell, E.V., Kinne, S., Jordan, J.: An analysis of lidar observations of polar stratospheric clouds. *Geophysical Research Letters* **17**(4), 393–396 (1990). DOI 10.1029/GL017i004p00393. URL <http://dx.doi.org/10.1029/GL017i004p00393>
- Toon, O.B., Hamill, P., Turco, R.P., Pinto, J.: Condensation of HNO<sub>3</sub> and HCl in the winter polar stratospheres. *Geophysical Research Letters* **13**(12), 1284–1287 (1986). DOI 10.1029/GL013i012p01284. URL <http://dx.doi.org/10.1029/GL013i012p01284>
- Ulanovsky, A., Yushkov, V., Sitnikov, N., Ravengnani, F.: The FOZAN-II Fast-Response Chemiluminescent Airborne Ozone Analyzer. *Instruments and Experimental Techniques* **44**, 249–256 (2001). URL <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1017535608026>
- Ulmke, H., Mietschke, M., Bauckhage, K.: Piezoelectric single nozzle droplet generator for production of monodisperse droplets of variable diameter. *Chemical Engineering & Technology* **24**(1), 69–70 (2001). URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4125\(200101\)24:1<69::AID-CEAT69>3.0.CO;2-5](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4125(200101)24:1<69::AID-CEAT69>3.0.CO;2-5)
- User Manual: Piezodropper: Piezoelectric droplet generator operating instructions. U. Bremen, Institut für Werkstofftechnik **1**, 1 (2004)
- Viciani, S., D'Amato, F., Mazzinghi, P., Castagnoli, F., Toci, G., Werle, P.: A cryogenically operated laser diode spectrometer for airborne measurement of stratospheric trace gases. *Applied Physics B* **90**, 581–592 (2008). DOI 10.1007/s00340-007-2885-2. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-007-2885-2>

- Voigt, C., Larsen, N., Deshler, T., Kröger, C., Schreiner, J., Mauersberger, K., Luo, B., Adriani, A., Cairo, F., Di Donfrancesco, G., Ovarlez, J., Ovarlez, H., Dörnbrack, A., Knudsen, B., Rosen, J.: In situ mountain-wave polar stratospheric cloud measurements: Implications for nitric acid trihydrate formation. *J. Geophys. Res.* **108**(D5), 8331– (2003). URL <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001185>
- Voigt, C., Schlager, H., Luo, B.P., Dörnbrack, A., Roiger, A., Stock, P., Curtius, J., Vössing, H., Borrmann, S., Davies, S., Konopka, P., Schiller, C., Shur, G., Peter, T.: Nitric Acid Trihydrate (NAT) formation at low NAT supersaturation in Polar Stratospheric Clouds (PSCs). *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(5), 1371–1380 (2005). DOI 10.5194/acp-5-1371-2005. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/5/1371/2005/>
- Voigt, C., Schlager, H., Roiger, A., Stenke, A., de Reus, M., Borrmann, S., Jensen, E., Schiller, C., Konopka, P., Sitnikov, N.: Detection of reactive nitrogen containing particles in the tropopause region; evidence for a tropical nitric acid trihydrate (NAT) belt. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **8**(4), 14,145–14,168 (2008). DOI 10.5194/acpd-8-14145-2008. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/8/14145/2008/>
- Voigt, C., Schreiner, J., Kohlmann, A., Zink, P., Mauersberger, K., Larsen, N., Deshler, T., Kroger, C., Rosen, J., Adriani, A., Cairo, F., Donfrancesco, G.D., Viterbini, M., Ovarlez, J., Ovarlez, H., David, C., Dornbrack, A.: Nitric Acid Trihydrate (NAT) in Polar Stratospheric Clouds. *Science* **290**(5497), 1756–1758 (2000). DOI 10.1126/science.290.5497.1756. URL <http://www.sciencemag.org/content/290/5497/1756.abstract>
- Wagner, R., Möhler, O., Saathoff, H., Stetzer, O., Schurath, U.: Infrared spectrum of nitric acid dihydrate: Influence of particle shape. *The Journal of Physical Chemistry A* **109**(11), 2572–2581 (2005). DOI 10.1021/jp044997u. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp044997u>. PMID: 16833561
- Waibel, A.E., Peter, T., Carslaw, K.S., Oelhaf, H., Wetzell, G., Crutzen, P.J., Pöschl, U., Tsias, A., Reimer, E., Fischer, H.: Arctic ozone loss due to denitrification. *Science* **283**(5410), 2064–2069 (1999). DOI 10.1126/science.283.5410.2064. URL <http://www.sciencemag.org/content/283/5410/2064.abstract>
- Waterman, P.C.: Matrix formulation of electromagnetic scattering. *Proceedings of the IEEE* **53**(8), 805–812 (1965). DOI 10.1109/PROC.1965.4058. URL <http://dx.doi.org/10.1109/PROC.1965.4058>
- Waterman, P.C.: Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering. *Phys. Rev. D* **3**, 825–839 (1971). DOI 10.1103/PhysRevD.3.825. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevD.3.825>

- Weidner, F., Bösch, H., Bovensmann, H., Burrows, J.P., Butz, A., Camy-Peyret, C., Dorf, M., Gerilowski, K., Gurlit, W., Platt, U., von Friedeburg, C., Wagner, T., Pfeilsticker, K.: Balloon-borne limb profiling of UV/vis skylight radiances, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and BrO: technical set-up and validation of the method. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(5), 1409–1422 (2005). DOI 10.5194/acp-5-1409-2005. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/5/1409/2005/>
- Weigel, R., Hermann, M., Curtius, J., Voigt, C., Walter, S., Böttger, T., Lepukhov, B., Belyaev, G., Borrmann, S.: Experimental characterization of the COndensation PArticle counting System for high altitude aircraft-borne application. *Atmospheric Measurement Techniques* **2**(1), 243–258 (2009). DOI 10.5194/amt-2-243-2009. URL <http://www.atmos-meas-tech.net/2/243/2009/>
- Wendisch, M., Keil, A., Korolev, A.V.: FSSP characterization with monodisperse water droplets. *J. Atmos. Oceanic Technol.* **13**(6), 1152–1165 (1996). URL [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426\(1996\)013<1152:FCWMWD>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0426(1996)013<1152:FCWMWD>2.0.CO;2)
- Werner, A., Volk, C.M., Ivanova, E.V., Wetter, T., Schiller, C., Schlager, H., Konopka, P.: Quantifying transport into the Arctic lowermost stratosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(23), 11,623–11,639 (2010). DOI 10.5194/acp-10-11623-2010. URL <http://www.atmos-chem-phys.net/10/11623/2010/>
- Wetzel, G., Oelhaf, H., Friedl-Vallon, F., Kirner, O., Kleinert, A., Maucher, G., Nordmeyer, H., Orphal, J., Ruhnke, R.: Diurnal variations of reactive chlorine and nitrogen oxides observed by MIPAS-B inside the January 2010 Arctic vortex. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **12**(2), 4867–4900 (2012). DOI 10.5194/acpd-12-4867-2012. URL <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/4867/2012/>
- Wilson, J.C., Hyun, J.H., Blackshear, E.D.: The function and response of an improved stratospheric condensation nucleus counter. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **88**(C11), 6781–6785 (1983). URL <http://dx.doi.org/10.1029/JC088iC11p06781>
- Woiwode, W., Groß, J.U., Oelhaf, H., Borrmann, S., Ebersoldt, A., Frey, W., Gulde, T., Mollerker, S., Piesch, C., Schlager, H., Orphal, J.: Denitrification in Arctic winter 2009/10: Study on shape and morphology of large dimension HNO<sub>3</sub>-containing particles. In: Final RECONCILE Meeting (2013)
- Woiwode, W., Oelhaf, H., Gulde, T., Piesch, C., Maucher, G., Ebersoldt, A., Keim, C., Höpfner, M., Khaykin, S., Ravegnani, F., Ulanovsky, A.E., Volk, C.M., Hösen, E., Dörnbrack, A., Ungermann, J., Kalicinsky, C., Orphal, J.: MIPAS-STR measurements in the Arctic UTLS in winter/spring 2010: instrument characterization, retrieval and validation. *Atmospheric Measurement Techniques* **5**(6), 1205–1228 (2012). DOI 10.5194/amt-5-1205-2012. URL <http://www.atmos-meas-tech.net/5/1205/2012/>

Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Fox, L.E., Wofsy, S.C.: Vapor Pressures of Solid Hydrates of Nitric Acid: Implications for Polar Stratospheric Clouds. *Science* **259**(5091), 71–74 (1993). DOI 10.1126/science.259.5091.71. URL <http://www.sciencemag.org/content/259/5091/71.abstract>

Zöger, M., Afchine, A., Eicke, N., Gerhards, M.T., Klein, E., McKenna, D.S., Morschel, U., Schmidt, U., Tan, V., Tuitjer, F., Woyke, T., Schiller, C.: Fast in situ stratospheric hygrometers: A new family of balloon-borne and airborne lyman-alpha photofragment fluorescence hygrometers. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **104**(D1), 1807–1816 (1999). URL <http://dx.doi.org/10.1029/1998JD100025>