

Laboruntersuchungen zur Aufnahme
atmosphärischer Spurengase auf
statischen und wachsenden Eisoberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

”Doktor der Naturwissenschaften”

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes-Gutenberg-Universität

in Mainz

Matthias Kippenberger

geboren in Worms / Rhein

Mainz, Februar 2012

1. Berichterstatter: in der elektronischen Version aus Datenschutzgründen entfernt
2. Berichterstatter: in der elektronischen Version aus Datenschutzgründen entfernt

Datum der mündlichen Prüfung: 22. Februar 2012

Meinen Eltern

Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott
geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom
Teufel gemacht.

Wolfgang Pauli zugeschrieben

Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Adsorption von H_2O_2 auf nicht-wachsendem Eis. Die Experimente wurden in einem zylindrischen Strömungsreaktor mit massenspektrometrischer Detektion (Elektronenstoß und chemische Ionisation) ausgeführt. Die Daten einer zuvor bereits am Max Planck-Institut für Chemie (Mainz) von Dr. N. Pouvesle ausgeführten Laborstudie zur Adsorption von H_2O_2 auf Eis bei 203 bis 233 K wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Coadsorptionsexperimente mit Ameisensäure und Verwendung unterschiedlicher Ionisationsmodi validiert. Zusätzlich wurde eine Korrelation der Langmuir-Konstanten und der Kondensationsenthalpie für H_2O_2 und andere Moleküle durchgeführt, welche die Ergebnisse der MPI-Studie ebenfalls stützt. Die Ergebnisse belegen, daß die Aufnahme von H_2O_2 in Eiswolken um bis zu 3 Größenordnungen höher ist als bisher angenommen. Anhand dieser Erkenntnisse wurde die atmosphärische Relevanz der Adsorption von H_2O_2 auf Eis in der oberen Troposphäre neu bewertet.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Aufnahme verschiedener organischer Verbindungen (Ethanol, 1-Butanol, Ameisensäure, Trifluoressigsäure) und HCl auf Eis während dieses wächst. Der hierfür erstmals in Betrieb genommene Eiwachstumsreaktor wurde zunächst durch Messung der Adsorptionsisotherme von Ethanol und Butanol und Berechnung der Adsorptionsenthalpien aus experimentellen Daten evaluiert. Im Anschluß wurden die Ergebnisse der Wachstumsexperimente der oben aufgeführten Verbindungen vorgestellt, wobei jedoch nur Trifluoressigsäure und HCl eine erhöhte Aufnahme zeigen. Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} von HCl wurde bei Temperaturen zwischen 194,3 und 228 K und HCl-Gasphasenkonzentrationen $[\text{HCl}]_{gas}$ von $6,4 \cdot 10^9$ bis $2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ gemessen und war unter den untersuchten Bedingungen proportional zu Eiwachstumsgeschwindigkeit \dot{x} und antikorreliert zum Bedeckungsgrad θ und der Eistemperatur T . Der vom wachsenden Eis aufgenommene Fluß von HCl-Molekülen J_{trapp} war positiv mit \dot{x} und negativ mit T korreliert, während θ keinen Einfluß hatte. Anhand der erzielten Resultate wurde eine Parametrisierung für γ_{trapp} entwickelt, mit der die Aufnahme künftig in Abhängigkeit von \dot{x} , T und $[\text{HCl}]_{gas}$ leicht berechnet werden kann, beispielsweise in globalen Modellsimulation der troposphärischen Chemie. Abschließend wurden die Ergebnisse mit einem von Kärcher et al. (2009) entwickelten semiempirischen Modell verglichen und für die offenen Parameter des Modells wurden aus den experimentellen Daten ebenfalls Parametrisierungen entwickelt.

Abstract

The first part of this work is concerned with the adsorption of H_2O_2 on non-growing ice. The experiments were carried out in a cylindrical flow tube with detection by mass spectrometry (electron impact and chemical ionisation). The data from a study of the adsorption of H_2O_2 between 203 and 233 K on ice, previously carried out by Dr. N. Pouvesle at the Max-Planck-Institut für Chemie, were validated by coadsorption experiments with formic acid and by utilisation of different modes of ionisation. Additionally, a correlation between the Langmuir constants and the enthalpies of condensation of H_2O_2 and other molecules was carried out, which further supports the MPI-study. The results show that the uptake of H_2O_2 in ice clouds is up to 3 orders of magnitude larger than hitherto thought. The atmospheric relevance of the adsorption of H_2O_2 on ice under the conditions of the upper troposphere was newly assessed on the basis of these findings.

The second part of this work is dedicated to the uptake of different organic compounds (ethanol, 1-butanol, formic acid, trifluoroacetic acid) and HCl on growing ice. The ice growth reactor, which was commissioned specifically for this purpose, was evaluated by measuring the adsorption isotherms of ethanol and butanol and by calculation of the adsorption enthalpies from experimental data. Subsequently, the results of the growth experiments with the compounds mentioned above are presented whereupon only trifluoroacetic acid and HCl display enhanced uptake. The uptake coefficient γ_{trapp} of HCl was measured at temperatures 194,3 and 228,0 K and at gas phase concentrations between $6,4 \cdot 10^9$ and $2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. It was proportional to the ice growth velocity \dot{x} and anticorrelated with the coverage θ and the ice temperature T under the conditions investigated. The flux of HCl molecules J_{trapp} taken up by the growing ice was positively correlated with \dot{x} and negatively with T while being independent of θ . On the basis of these results a parametrisation of γ_{trapp} was developed which enables the easy calculation of the uptake depending on \dot{x} , T and $[\text{HCl}]_{gas}$ in the future, for instance in global model simulations of tropospheric chemistry. Finally, the results were compared to a partially empirical model, developed by Kärcher et al. and parametrisations of the undefined model parameter were developed from experimental data.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Die Bedeutung von Wolken für Physik und Chemie der Atmosphäre . . . | 1 |
| 1.2. Eis - komplexer Festkörper und dynamische Oberfläche | 3 |
| 1.3. Übersättigung und Eiswachstum in der Troposphäre | 5 |
| 1.4. Moleküle auf der Eisoberfläche | 8 |
| 1.4.1. Teiloxidierte organische Verbindungen | 8 |
| 1.4.2. Chlorwasserstoff | 8 |
| 1.5. H ₂ O ₂ in der Troposphäre- Quellen, Senken und Bedeutung | 10 |
| 1.6. Ameisensäure in der Troposphäre - Quellen, Senken, Bedeutung | 12 |
| 1.7. Ethanol und Butanol in der Troposphäre - Quellen, Senken, Bedeutung . | 13 |
| 1.8. Chlorwasserstoff in der Troposphäre - Quellen, Senken und Bedeutung . . | 14 |
| 1.9. Notwendigkeit von Laborexperimenten | 17 |
| 1.9.1. Aufnahme von H ₂ O ₂ auf statischem Eis | 17 |
| 1.9.2. Aufnahmen auf wachsendem Eis | 17 |
| 2. Experimentelle Aufbauten und Prozeduren | 21 |
| 2.1. Der Flußreaktor | 21 |
| 2.2. Das Massenspektrometer | 23 |
| 2.3. Ionisationsmodi | 24 |
| 2.3.1. Elektronenstoß-Ionisation (EI) | 24 |
| 2.3.2. Chemische Ionisation (CI) | 24 |
| 2.4. Aufbau der CI-Quelle | 25 |
| 2.5. Detektionsschemata | 26 |
| 2.5.1. Chemische Ionisation | 26 |
| 2.5.2. Elektronenstoßionisation | 28 |
| 2.6. Herstellung der Gasgemische | 30 |
| 2.7. Bestimmung des HCl-Gehalts des kommerziellen Gasgemischs | 30 |
| 2.8. Kalibration des Massenspektrometers | 31 |
| 2.9. Der Eiswachstumsreaktor | 34 |
| 2.9.1. Aufbau | 34 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.9.2. | Bestimmung der Eisoberflächentemperatur durch Dampfdruckmessung | 35 |
| 2.9.3. | Bestimmung der Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x} | 37 |
| 2.9.4. | Der maximale meßbare Aufnahmekoeffizient γ_{max} von HCl im EWR | 38 |
| 3. | Theoretische Grundlagen | 41 |
| 3.1. | Die Adsorption von Gasen auf Oberflächen | 41 |
| 3.1.1. | Die Langmuir-Isotherme | 42 |
| 3.1.2. | Der Oberflächenakkommodationskoeffizient α und der Aufnahmekoeffizient γ | 44 |
| 3.1.3. | Die Lebensdauer des adsorbierten Zustands τ_{des} | 45 |
| 3.2. | Die Hertz-Knudsen-Gleichung | 46 |
| 3.3. | Das Trapping-Modell | 47 |
| 3.3.1. | Physikalische Grundlagen des Modells | 48 |
| 3.3.2. | Grenzfälle und Eigenschaften des Trapping-Modells | 51 |
| 4. | Aufnahme von H₂O₂ auf statischen Eisoberflächen | 55 |
| 4.1. | Durchführung der Experimente | 55 |
| 4.2. | Ursache der Empfindlichkeitsänderungen in des Massenspektrometers . . | 57 |
| 4.3. | Die Langmuir-Isothermen | 60 |
| 4.4. | Berechnung der Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} aus Verteilungskonstanten . | 61 |
| 4.5. | Vergleich mit der Literatur | 63 |
| 4.5.1. | Clegg and Abbatt (2001a) | 63 |
| 4.5.2. | Symington (2010b) | 64 |
| 4.5.3. | Conklin et al. (1993) | 66 |
| 4.6. | Validierung der CI-Daten von Pouvesle et al. (2010) | 67 |
| 4.6.1. | Elektronenstoßionisation | 67 |
| 4.6.2. | Coadsorption von H ₂ O ₂ und HCOOH | 69 |
| 4.6.3. | Korrelation von ΔG_{g-l} und K_{linC} | 73 |
| 4.6.4. | Zusammenfassung der Ergebnisse der Validierung | 75 |
| 4.7. | Atmosphärische Relevanz | 76 |
| 5. | Aufnahme verschiedener organischer Verbindungen in wachsendes Eis | 79 |
| 5.1. | Messung der Adsorptionsisothermen von Ethanol und 1-Butanol | 80 |
| 5.1.1. | Berechnung der Adsorptionsenthalpie aus der Lebensdauer des adsorbierten Zustands τ_{des} | 83 |
| 5.2. | | 85 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3. | Ergebnisse der Aufnahme-Experimente von Ethanol und Butanol auf wachsendem Eis | 87 |
| 5.3.1. | Vergleich der Ergebnisse für Ethanol Butanol und mit der Literatur | 87 |
| 5.4. | Aufnahme von Ameisensäure auf wachsendem Eis | 90 |
| 5.5. | Die Aufnahme von Trifluoressigsäure auf wachsendem Eis | 90 |
| 6. | Aufnahme von Chlorwasserstoff auf wachsendem Eis | 93 |
| 6.1. | Durchführung der Experimente | 93 |
| 6.2. | Korrektur des massenpektrometrischen Signals von Chlorwasserstoff . . . | 97 |
| 6.3. | Empirische Diffusionskorrektur | 98 |
| 6.4. | Ergebnisse der Aufnahme von Chlorwasserstoff in wachsendes Eis | 99 |
| 6.5. | Parametrisierung der HCl-Ergebnisse | 102 |
| 6.5.1. | Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} als Funktion der Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x} | 103 |
| 6.6. | Vergleich mit der Literatur | 106 |
| 6.6.1. | Santachiara et al. (1995) | 106 |
| 6.6.2. | Diehl et al. (1995) | 106 |
| 6.6.3. | Domine and Rauzy (2004) | 108 |
| 6.6.4. | Huthwelker (1999) | 108 |
| 6.7. | Vergleich von X_{trapp} mit der Löslichkeit von HCl in Eiseinkristallen . . . | 110 |
| 6.8. | Atmosphärische Relevanz | 112 |
| 7. | Vergleich der Ergebnisse für HCl mit dem Modell von Kärcher et al. (2009) | 115 |
| 7.1. | Gültigkeitsbereich des Vergleichs von Experiment und Modell | 115 |
| 7.2. | Extrapolation und Temperaturabhängigkeit von n^* | 116 |
| 7.3. | Parametrisierung der Fluchtgeschwindigkeit v | 118 |
| 7.3.1. | Der Einfluß von θ auf v - ein einfaches Modell | 120 |
| 7.4. | Die Adsorptionsgrenze | 124 |
| 7.5. | Qualitativer Vergleich | 125 |
| 7.6. | Zusammenfassung des Vergleichs und Notwendigkeit weiterer Experimente | 125 |
| 8. | Zusammenfassung und Ausblick | 127 |
| A. | Ergänzende Abbildungen und Tabellen | 133 |
| A.1. | Zu Kapitel 2 | 133 |
| A.2. | Zu Kapitel 4 | 134 |
| B. | Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen | 137 |
| B.1. | Symbole | 137 |

B.2. Abkürzungen 139

Literaturverzeichnis **145**

Kapitel 1.

Einleitung

1.1. Die Bedeutung von Wolken für Physik und Chemie der Atmosphäre

Vom Weltall aus gesehen bedecken Wolken etwa 60% der Oberfläche unseres Planeten. Der überwiegende Teil davon existiert in der Troposphäre in einer Höhe von 4 bis 6 km. Wolken lassen sich grob nach der Höhe ihrer Untergrenze klassifizieren (WMO, 2008). Man unterscheidet niedrige (0-1,5 km), mittlere (1,5-6 km) und hohe Wolken (6-12 km). Daneben gibt es noch die vertikalen Wolken, die sich über mehrere "Höhenklassen" erstrecken. Die Wolken lassen sich nochmals nach ihrer Form und Struktur unterteilen, zum Beispiel in Kumulus (Haufenwolken), Stratus (Schichtwolken) und Cirrus (Schleierwolken, Abbildung 1.1).

Die überwiegende Mehrzahl der Wolken entsteht, wenn eine aufwärtsgerichtete thermische Konvektion feuchte Luftmassen anhebt, die sich durch den Druckabfall adiabatisch soweit abkühlen, bis es zur Kondensation kommt. Der Hauptteil der Wolkenbildung beschränkt sich auf die untersten 6-7 km der Troposphäre (Seinfeld and Pandis, 2006). Wolken sind ein wichtiger Faktor bei der Regulierung der Temperatur und Feuchtigkeitsverteilung in der Atmosphäre:

Sie streuen von der Sonne kommendes sichtbares Licht oder Infrarot-Strahlung zurück ins Weltall, oder reflektieren von der Erdoberfläche abgegebene Infrarot-Strahlung zurück zur Erde. Bei der Eisbildung beziehungsweise beim Schmelzen geben sie große Mengen an latenter Wärme an die Atmosphäre ab oder nehmen sie auf. Im Laufe ihrer Existenz transportieren sie so große Mengen an Wärme und Feuchtigkeit über weite Strecken und versorgen die Erdoberfläche in Form von Regen, Schnee, Hagel oder Graupel mit Wasser. Wolken nehmen durch Konvektionsprozesse auch großen Einfluß auf die horizontale und vertikale Verteilung unterschiedlicher Spurengase. Sie nehmen lösliche Spurengase aus der Troposphäre in sich auf und entfernen diese aus der Atmosphäre, wenn die Hydrometeore zu Boden fallen (nasse Deposition). Wolken haben also auch einen bedeutsamen Einfluß



Abbildung 1.1.: Verschiedene Typen von Cirren (Wikipedia, 12.02.2011)

auf die Chemie der Atmosphäre.

Aber sie verändern nicht nur die für Reaktionen in der Gasphase verfügbaren Konzentrationen, vielmehr stellen ihre Hydrometeore auch Medien für Reaktionen dar. So wird ein nicht unerheblicher Anteil des atmosphärischen SO_2 durch in Wolkentropfen und auf Eispartikeln gebundenes H_2O_2 und O_3 zu SO_4^{2-} oxidiert. N_2O_5 wird effizient aufgenommen und zu HNO_3 hydrolysiert (Leu, 1988; Zondlo et al., 1998; Quinlan et al., 1990). Wolkenpartikel können auch als Katalysator dienen und Reaktionen, die in der Gasphase nur sehr langsam ablaufen, überhaupt erst ihre atmosphärenchemische Relevanz verleihen. Ein bekanntes Beispiel für einen solchen Fall ist die Reaktion von Chlornitrat mit HCl , die für die katalytische Zerstörung des stratosphärischen Ozons von großer Bedeutung ist (Solomon et al., 1986; Molina et al., 1987):



Cirren gehören zu den hohen Wolken, die nahezu vollständig aus Eispartikeln bestehen. Sie bilden sich hauptsächlich durch homogene Nukleation, das heißt durch Gefrieren feiner Wassertröpfchen, ohne einen signifikanten Beitrag von Eiskeimen. Diese Art der Eisbildung läuft nur bei einer Temperatur von unter -40°C ab. Die Partikelkonzentration in Cirren beträgt 50 bis 500 l^{-1} , die Partikelgröße ist stark abhängig von der Kristallform und liegt bei ungefähr 200 bis $800 \mu\text{m}$, für Aggregate bei bis zu $1500 \mu\text{m}$ (Pruppacher and Klett, 1997). Die Massenkonzentration an Eis liegt bei $0,05\text{-}0,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Die durchschnittliche globale Bedeckung mit Cirren liegt zwischen 20 und 50% (Dowling and Radke, 1990).

1.2. Eis - komplexer Festkörper und dynamische Oberfläche

Eis tritt in verschiedenen Formen und an verschiedenen Orten auf unserem Planeten auf: kompakt als Packeis und Gletscher an den Polkappen und in den Hochgebirgen, mit wesentlich geringerer Dichte als Schnee und in Form von Eiswolken. Seine Erscheinungsformen beeinflussen auf vielfältige Weise Klima und Leben auf der Erde:

Die polaren Eiskappen sind ein bedeutender Süßwasserspeicher, Schnee und Eis erhöhen die planetare Albedo und haben so einen temperatursenkenden Effekt, während hohe Eiswolken (Cirrus) die Emission von Infrarotstrahlung von der Erdoberfläche ins All verhindern und so einen wärmenden Effekt haben.

Eis kann in einer Vielzahl von Kristallstrukturen auftreten. Unter den in der Troposphäre herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen ist lediglich hexagonales Eis I_h stabil (Fletcher, 1970). In dieser Struktur ist jedes H_2O -Molekül tetraedrisch von seinen vier nächsten Nachbarn koordiniert. Die einzelnen Moleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Je zwei Monoschichten formen Sechsringe, deren Ebene orthogonal zu der Ebene angeordnet sind, innerhalb derer die Monoschichten verlaufen. Die niedrige Koordinationszahl von 4 und die resultierenden "Hohlräume" innerhalb der Sechsringe erklärt die geringere Dichte von Eis gegenüber flüssigem Wasser.

Die Atome der ersten Monoschicht sind lediglich dreifach koordiniert, so daß auch freie OH-Gruppen existieren, während sie in allen darunterliegenden Schichten vierfach koordiniert sind. Aufgrund dieser niedrigeren Koordinationszahl sind deren Wechselwirkungen mit Adsorbaten besonders intensiv. Die I_h -Struktur ist isomorph mit der Wurtzit-Struktur von Zinksulfid (Pruppacher and Klett, 1997). Eis hat jedoch keine feste und statische Oberfläche, wie zum Beispiel die Oberfläche von Salzkristallen oder Metallen. Vielmehr ist sie selbst bei den tiefen Temperaturen der oberen Troposphäre äußerst dynamisch. Mittels der Hertz-Knudsen-Gleichung (siehe Abschnitt 3.2) läßt sich berechnen, daß im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn das Eis also weder wächst noch verdampft, circa 100 (bei 195 K) bis 10.000 (bei 240 K) Monoschichten Wasser pro Sekunde adsorbiert und desorbiert werden (Abbildung 1.2).

Außerdem zeigen molekulardynamische (MD) Simulationen, daß die obersten Schichten niemals "perfekt" im Molekülgitter angeordnet sind. Vielmehr sind die obersten Doppelschichten an der Oberfläche stets etwas "ungeordneter" als die im Festkörper darunter. Die Fehlordnung setzt ab 200 K ein, ihr Ausmaß steigt mit der Temperatur und zunehmend werden auch tieferliegende Schichten erfaßt (vergleiche hierzu Girardet and Toubin (2001)). Die genaue Anzahl der Schichten mit verringerter Ordnung hängt jedoch von der Geometrie des für die MD-Simulation verwendeten Substrats ab. Die physikali-

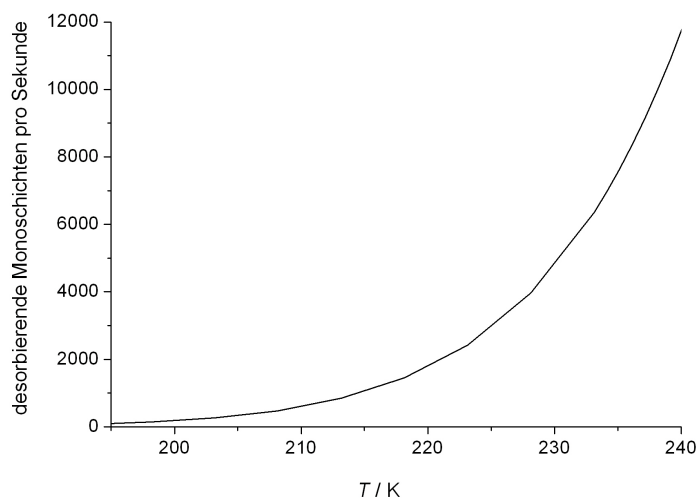


Abbildung 1.2.: Anzahl der "ausgetauschten" Monoschichten auf statischem Eis in Abhängigkeit von der Temperatur (Berechnung nach Formel 3.24)

schon Eigenschaften dieser Grenzschicht, wie elektrische Leitfähigkeit und translationale Diffusion (Petrenko and Whitworth, 2010) liegen zwischen denen des Festkörpers Eis und flüssigem Wasser. Daher spricht man von der quasiflüssigen Schicht.

Ab 260 K löst sich das Molekülgitter an der Oberfläche vollständig auf und es entsteht eine weitgehend amorphe Phase mit flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften. (Girardet and Toubin, 2001). Der translationale Diffusionskoeffizient eines Wassermoleküls auf der Oberfläche steigt dabei auf Werte, die denen für flüssiges Wasser entsprechen (Eis bei 265 K: $1,5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, Wasser: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Diese experimentellen Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen entsprechender MD-Simulationen überein (Kroes, 1992; Nada and Furukawa, 2000).

Diese Betrachtungen illustrieren sehr deutlich den komplexen, dynamischen, sich mit der Temperatur verändernden Charakter der Eis/Gas-Grenzschicht. Eis als eine statische, unbewegte Oberfläche zu betrachten ist also immer eine starke Vereinfachung, die jedoch unter bestimmten Bedingungen (siehe Abschnitt 3.1.1) ihre Berechtigung hat. Dennoch erfaßt meines Wissens bis heute kein Modell die oben beschriebene ständige Adsorption und Desorption von Wassermonoschichten im Gleichgewicht. Auch Modellstudien, welche die Struktur von wachsendem Eis untersuchen, liegen zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vor.

Während die Eispartikel in Cirren vorwiegend aus Einkristallen und eventuell deren (polykristallinen) Agglomeraten bestehen, ist das Eis in Schneedecken, Gletschern, Graupel oder das in vielen Laborstudien verwendete Eis ausschließlich polykristallin, das heißt es besteht aus einzelnen Kristalliten (Körner) die aneinandergesetzt sind. Die an den Korngrenzen entstehenden Hohlräume sind mit unterkühltem Wasser gefüllt. An den

Stellen, an denen je drei Körner aneinandergrenzen entstehen kanalartige Hohlräume mit annähernd dreieckigem Querschnitt. Diese werden als Venen bezeichnet. Grenzen vier Körner beziehungsweise zwei Venen aneinander bilden sich sogenannte Knoten. Ursache für das Vorhandensein flüssigen Wassers in einem Druck- und Temperaturbereich, in dem es laut Phasendiagramm des makroskopischen Festkörpers nicht existieren "sollte" ist beispielsweise lokale Gefrierpunkterniedrigung, hervorgerufen durch gelöste Verunreinigungen, oder Krümmungseffekte zwischen Phasengrenzen (Colbeck, 1979; Wettlaufer, 1999). Das Ausmaß der Venenbildung kann beträchtlich sein: Laut einer Überschlagsrechnung von Huthwelker et al. (2001) kann 1 cm³ Eis, der aus Kristalliten von der Größe 100 μm besteht, ein Venensystem vom 30 m Länge enthalten. Der Querschnitt der Venen wird bei niedrigen Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunkts des Festkörpers hauptsächlich durch die Konzentration etwaiger Verunreinigungen bestimmt und nimmt mit deren Konzentration zu (Dash et al., 2006). Bei Annäherung der Festkörpertemperatur an den Schmelzpunkt steigt der Venenradius rapide an, von 2·10⁻³ μm bei 263 K auf 1·10⁻² μm bei 272,5 K (Berechnung von Huthwelker et al. (2001)).

Gefriert mit einer Verunreinigung dotiertes Wasser, so wird die Verunreinigung aus thermodynamischen Gründen nicht in das sich bildende Kristallgitter eingebaut. Vielmehr friert oft reines Wasser aus während sich die Verunreinigung in den Venen und Knoten anreichert. So fanden Mulvaney et al. (1988) in antarktischen Eis Konzentrationen von 1 mol/L an Schwefelsäure in den Venen und berechneten, daß zwischen 40 und 100 % in den Venen vorlag, während in den Körnern selbst keine Schwefelsäure nachweisbar war. Ähnliches beobachteten Wolff et al. (1989) für Chlorwasserstoff: Auch wenn das Eis sehr schnell gefroren wurde reichert sich HCl ausschließlich in den Venen an (> 1 mol/l), während es in den Kristalliten ebenfalls nicht nachweisbar war. Besonders deutlich wird dieser Effekt am Beispiel von Nitrit. Takenaka et al. (1996) stellten fest, daß die Nitritkonzentration nach dem Ausfrieren in den Venen bei -3 °C um den Faktor 2,4·10³ größer war als in den Kristallen. Sie vermuteten, daß dieser Anreicherungsfaktor mit abnehmender Temperatur noch steigt.

1.3. Übersättigung und Eiswachstum in der Troposphäre - Stand der Forschung

Steigt warme, feuchte Luft in der Atmosphäre auf, so kühlt sie sich adiabatisch ab. Dabei nimmt die Menge an Wasserdampf, die sie binden kann, ab. Der Wasserdampfüberschuß wird je nach Temperatur durch die Bildung von kleinen Wasserstropfen oder Eiskristallen abgebaut. Im Fall von Eiswolken (Cirren) sind zwei Arten von Kristallbildung zu unterscheiden:

- Das homogene Gefrieren bei dem sich die Kristalle direkt durch Frieren von reinen Wassertropfen bilden, ohne die Beteiligung anderer Substanzen. Homogenes Gefrieren erfolgt erst unterhalb von Temperaturen von circa -40°C und benötigt unter troposphärischen Bedingungen Eisübersättigungen von 50-70% (Koop et al., 2000; Bogdan and Molina, 2009) um abzulaufen. Die Übersättigung (Untersättigung) gibt an, um wieviel der Partialdruck von Wasserdampf in der Luftmasse p_{H_2O} höher (niedriger) ist, bezogen auf den Gleichgewichtsdampfdruck von Eis p_{Eis} bei gegebener Temperatur: Die Übersättigung ist definiert als

$$s_{v,Eis} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{Eis}} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (1.2)$$

Dabei ist p_{H_2O} der Partialdampfdruck von Wasser und p_{Eis} der Gleichgewichtsdampfdruck der Eisphase bei gegebener Temperatur. Ist p_{H_2O} niedriger als p_{Eis} ist die Luftmasse im Bezug auf Eis untersättigt, das heißt die Eispartikel verdampfen. Im umgekehrten Fall ist die Luft übersättigt und die Eispartikel wachsen durch Anlagerung weiterer Wassermoleküle aus der Gasphase. Das Wachstum wird solange fortgesetzt, bis der Wasserdampfüberschuß abgebaut ist und p_{H_2O} auf den Wert von p_{Eis} gesunken ist. Nun sind Eis- und Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht.

- Beim heterogenen Gefrieren bilden sich die Eiskristalle nicht aus reinem Wasser, vielmehr entsteht das Kristallgitter durch Anlagerung von Wassermolekülen auf bereits existierenden Aerosolpartikeln, sogenannten Eiskeime. Eine Vielzahl von Partikeln kann dabei als Keim fungieren: Bakterien, Mineralstäube oder organisches Aerosol (Hallquist et al., 2009; Diehl and Wurzler, 2010; Wiacek and Peter, 2009). Auch hier wachsen die Partikel solange die Luft übersättigt ist und verdampfen, wenn sie untersättigt ist.

Beim heterogenen Gefrieren sind die resultierenden Eispartikelkonzentration in der Regel geringer als beim homogenen Prozeß. Außerdem haben die Partikel am Ende einer Wachstumsperiode oft auch größere Radien (Krämer et al., 2009). Die Bildung von Eiskristallen setzt erst ein, wenn die Übersättigung einen bestimmten Grenzwert überschreitet. Dieser Grenzwert ist beim heterogenen Gefrieren im allgemeinen niedriger als bei homogenen. Der genaue Wert hängt von der chemischen Zusammensetzung der Eiskeime ab.

Lange war man der Ansicht, daß sich die Übersättigung in der Troposphäre nach Beginn der Eisbildung schnell (innerhalb von wenigen Minuten, Peter et al. (2006)) abbauen würde und sich Gasphase und kondensierte Phase nach einer kurzen Relaxationszeit wieder im thermodynamischen Gleichgewicht befinden müßten. Besonders im vergangen

Jahrzehnt wurden in Cirren jedoch häufig beständige Eisübersättigungen von über 50 % und manchmal sogar über 100 % gemessen (Gao et al., 2004; Popp et al., 2007; Lee et al., 2004; Comstock et al., 2008). Comstock et al. (2004) analysierten Raman-Lidar-Daten, die kontinuierlich über einen Zeitraum von einem Jahr erhoben wurden, und stellten fest, daß Übersättigungen bei $T > -70^{\circ}\text{C}$ in Cirren häufig auftreten, die 14 beziehungsweise 21% des Zeitraums größer waren als 20 beziehungsweise 10%. Insgesamt wurden in 31% der Messzeit Eisübersättigungen beobachtet, in hervorragender Übereinstimmung mit Modellrechnungen von Gettelman et al. (2010), die global für 30% der Zeit Übersättigung berechneten. Zur Untersättigung wurde keine Angaben gemacht.

Die Feldmessungen in ihrer Gesamtheit zeigen, daß hohe beständige Übersättigungen in der freien Troposphäre häufig auftreten. Diese Beobachtung wirft jedoch die Frage auf, ob die der Wolkenbildung und dem -Wachstum zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien hinreichend verstanden sind oder ob es weitere bisher nicht beachtete Faktoren gibt (Peter et al., 2006). Die Erklärungsversuche sind vielfältig und reichen von thermodynamischen Effekten wie einem Überzug der Eispartikel aus Salpetersäuretrihydrat (Gao et al., 2004), flüssiger Salpeter- oder Schwefelsäure, welcher das Kristallwachstum verhindert (Bogdan and Molina, 2009) und hundertmal kleinerer Aufnahme von Wasser durch kleine Eispartikel (Magee et al., 2006) bis hin zu kinetischen Effekten wie langen Relaxationszeiten zum Erreichen des Gleichgewichts bedingt durch geringe Partikelkonzentrationen (Kärcher, 2005; Krämer et al., 2009; Gensch et al., 2008). In der aktuellen Diskussion ist innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft jedoch noch kein Konsens über die Ursache der beständigen Übersättigungen oder die Auswirkungen auf die atmosphärischen Eiswachstumsgeschwindigkeiten erreicht worden. In der vorliegenden Studie wurde bei den entsprechenden Experimenten daher die Geschwindigkeit so gewählt, wie sie nach der "klassischen Theorie" (Pruppacher and Klett (1997); Rogers and Yau (1989), siehe Abschnitt 3.2) in der Troposphäre zu erwarten ist.

Die Bedeutung von Eisübersättigungen ist eng verknüpft mit der Rolle von Cirren für die Chemie der Atmosphäre und für das Klima (Abschnitt 1.1). So bestimmt unter anderem die Übersättigung Anzahl, Größe und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle und damit deren optische Eigenschaften. Deren Kenntnis wiederum ist notwendig, um den Einfluß von Cirren auf den Strahlungshaushalt der Erde quantitativ erfassen zu können. Allerdings könnten Über- und Untersättigungen indirekt auch einen Einfluß auf die Gasphasenkonzentrationen verschiedener Spurengase haben. Es ist denkbar, daß Spurengase in wachsendem Eis "eingeschlossen" werden und durch das gravitationsbedingte Absinken der Partikel aus der oberen Troposphäre entfernt werden. Beim Verdampfen der Partikel könnten sie dann erneut freigesetzt werden. Dies könnte die Chemie im Wirkungsbereich von Cirren nachhaltig verändern.

1.4. Moleküle auf der Eisoberfläche

1.4.1. Teiloxidierte organische Verbindungen

Die Wechselwirkung von Ethanol (Sokolov and Abbatt, 2002b; Peybernès et al., 2004a; Kerbrat et al., 2007), Butanol (Sokolov and Abbatt, 2002b) und Ameisensäure (Hessberg et al., 2008; Symington et al., 2010a) und anderer oxidierten organischer Verbindungen wurde sowohl in Laborexperimenten als auch mit Methoden der theoretischen Chemie (Bahr et al., 2005; Compoin et al., 2002; Peybernès et al., 2004b; Jedlovsky et al., 2006; Pártay et al., 2007) eingehend untersucht. Den erwähnten Molekülen ist gemeinsam, daß die Aufnahme - zumindest bei entsprechend kleinen Konzentrationen - sich durch das Langmuirsche Adsorptionsmodell beschreiben läßt. Es handelt sich stets um vollständig reversible Physisorption, die, das zeigen die Modellrechnungen, durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindung zwischen Sauerstoffatomen oder Wasserstoffatomen endständiger Hydroxylgruppen mit den Wassermolekülen der obersten Eisschicht erfolgt. Die Wechselwirkungen sind umso größer, je mehr oder stärkere Wasserstoffbrückenbindungen das Molekül mit dem Eis eingehen kann (Pártay et al., 2007). Die zeigt sich auch in einer guten Korrelation des Verteilungskoeffizienten K_{linC} (siehe Abschnitt 4.4) mit der Kondensationsenthalpie ΔG_{g-l} (Pouvesle et al., 2010). Auch für Alkansäuren, die im wäßrigen Medium teilweise dissoziieren, zeigt die Theorie eindeutig, daß keine Dissoziation stattfindet (Bahr et al., 2005; Compoin et al., 2002). Die experimentellen Daten weisen ebenfalls auf eine Adsorption im undissoziierten Zustand hin. In den Simulationen sind die Moleküle alle direkt auf der obersten Monoschicht Wassermoleküle adsorbiert. Die Sauerstoffatome der Spurengase sind dabei der Eisoberfläche zugewandt, während das Kohlenstoffgerüst vom Eis wegweist. Die Computermodelle, die jedoch teilweise auf experimentelle Daten als Parameter zurückgreifen, reproduzieren die Laborergebnisse gut, obwohl nicht alle Modelle die Existenz der quasiflüssigen Schicht berücksichtigen, und kein Modell das dynamische Gleichgewicht des Eises (Haynes et al. (1992)), vergleiche auch 1.2) in Betracht zieht. Für wachsendes Eis wurde nach meinem Wissen zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine Modellsimulationen von Spurengasaufnahmen durchgeführt.

1.4.2. Chlorwasserstoff

Der Mechanismus der Wechselwirkung eines Chlorwasserstoff-Moleküls mit einer Eisoberfläche war Gegenstand vieler Computersimulationen (Toubin et al., 2000; Pártay et al., 2007; Devlin et al., 2002; Calatayud et al., 2003; Svanberg et al., 2000; Gertner and Hynes, 1998, 1996; Bolton and Pettersson, 2001). Ein Ziel dieser Forschungen war unter anderem detailliertes Verständnis über die Vorgänge zu erlangen, die sich bei der

Adsorption auf molekularer Ebene abspielen. Gertner and Hynes (1996) und Svanberg et al. (2000) entwickelten mit Hilfe von Molekulardynamik- bzw. Quantenmechanik-Molekulardynamik-Simulation zwei verschiedene Mechanismen, die im Folgenden kurz skizziert werden sollen.

Der Gertner-Mechanismus

Dieser Mechanismus trägt der Tatsache Rechnung, daß Eis sich, wenn es nicht wächst oder verdampft, in einem dynamischen Gleichgewicht befindet, in dem zwar der Nettofluß von Wasser zum und vom Eis Null ist, jedoch ständig H_2O -Moleküle von der Eisoberfläche adsorbieren und desorbieren (Haynes et al., 1992). Betrachtet man eine Momentaufnahme gibt es Bereiche auf der Oberfläche in denen das Eis wächst (Adsorption von H_2O), während es in anderen sublimiert (Desorption von H_2O). An den Stellen, an denen das Eis lokal wächst wird nun ein HCl-Molekül, das molekular adsorbiert war, anstelle eines H_2O in den sich bildenden Sechsring "eingebaut". Es bilden sich starke ClH-OH_2 -Bindungen und schwächere $\text{HCl-H}_2\text{O}$ -Bindungen aus. Durch einen Protonentransfer von HCl auf ein Wassermolekül bildet sich ein Kontaktionenpaar (KIP) $\text{Cl}^- \text{H}_3\text{O}^+$. Die Aktivierungsenergie für die Bildung des KIP beträgt bei 190 K lediglich 2 bis 3 kcal/mol. Damit ist die Reaktion praktisch barrierefrei und thermodynamisch sehr günstig. Das Chlorid-Anion wird bei dieser Dissoziation in die erste Monoschicht eingebaut. Die Inkorporation auf dem Platz eines Sauerstoffatoms erfordert die Bildung einer neuen Monoschicht Wasser und läuft daher auf Zeitskalen von Millisekunden ab.

Es wird eine Verteilung von 40% zu 60% zwischen molekular gebundenem HCl und dem KIP berechnet. Dies deckt sich mit experimentellen Daten, wonach die Aufnahme auf "neuem" Eis, das zuvor noch keiner HCl-Exposition unterworfen war, ungefähr doppelt so groß ist wie die nachfolgenden und zu 50% irreversibel ist (McNeill et al., 2007). Der KIP-Mechanismus benötigt zum Funktionieren H-Donoren an der Oberfläche. Sind diese durch HCl-Aufnahme "verbraucht", wird so ein lokales Wachsen verhindert und HCl kann nur noch molekular adsorbiert werden. Da diese HCl-Moleküle deutlich schwächer gebunden sind ist diese Art der Adsorption dann vollständig reversibel.

Der Svanberg-Mechanismus

Im Unterschied zu Gertner and Hynes (1996) erfordert der Mechanismus von Svanberg et al. (2000) kein lokales Wachstum der Oberfläche. Vielmehr wird ein durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{HCl-H}_2\text{O}$ und ClH-OH_2) in einem Sechsring aus H_2O -Molekülen gebundenes HCl durch einen Bruch der H-Cl-Bindung bei gleichzeitigem "Springen" in die Mitte eines benachbarten Sechsrings ionisiert. Die stabile ClH-OH_2 -Bindung bleibt dabei erhalten, während die labilere $\text{HCl-H}_2\text{O}$ -Bindung gelöst wird. Das Chlorwas-

serstoffmolekül dissoziiert dann zu einem Cl^- - H_3O^+ -Kontaktpaar. Das Molekülgitter des Eises wird dadurch stark verzerrt: Der Sechsring mit dem Chloridanion wird wegen der elektrostatischen Wechselwirkungen stark zusammengezogen, die umgebenden Sechsringe entsprechend gedehnt. Diese strukturelle Relaxation des Gitters ist essentiell für das Ablaufen der Ionisierung.

Im Unterschied zum Gertner-Mechanismus wird das Chloridanion *über* dem Eiskristallgitter gebunden und nicht Teil des Gitters. Wie im Gertner-Mechanismus gibt es neben diesem ionisch auch molekular gebundenes HCl, welches nur über eine Wasserstoffbrückenbindung an die Eisoberfläche adsorbiert ist. Svanberg et al. (2000) sagen voraus, daß dessen Anteil auf Kosten des KIP-Anteils mit der Temperatur steigt. Da der Mechanismus keine lokale Neubildung neuer Eismonoschichten voraussetzt, sondern lediglich eine Abfolge von Bindungsbildungen und -Brüchen, läuft er auf Zeitskalen von Picosekunden ab und damit neun Größenordnungen schneller als der Gertner-Mechanismus.

Vergleich beider Mechanismen

Beiden Modellen gemeinsam ist die mit der Ionisierung von HCl einhergehende Verarmung an H-Donoren an der Oberfläche, welche die dissoziative Aufnahme beschränkt. Svanberg et al. (2000) nennen einen Maximalwert von $3,3 \cdot 10^{14}$ Molekülen pro Quadratcentimeter. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Maximalbedeckung zahlreicher Labormessungen (Sokolov and Abbatt, 2002a; Hynes et al., 2001; Lee et al., 1999). Auch wenn beide Modelle einen anderen Ionisierungsmechanismus verwenden ergeben sich bei vergleichender Betrachtung viele Gemeinsamkeiten:

- das Vorhandensein von ionischen und molekular gebundenem HCl
- die Verarmung an H-Donorstellen mit fortschreitender ionisierender Aufnahme
- die kleine Aktivierungsenergie für die Ionisierung, so daß die Reaktion fast barrierefrei abläuft und thermodynamisch günstig ist.

Ob einer und gegebenenfalls welcher der Mechanismen den Anlauf der Ionisierung im Detail tatsächlich beschreibt konnte noch nicht geklärt werden.

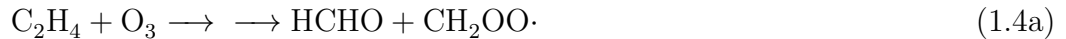
1.5. H_2O_2 in der Troposphäre- Quellen, Senken und Bedeutung

H_2O_2 ist ein wichtiges atmosphärisches Spurengas und Reaktionspartner sowohl in der Gasphase, als auch in Wolkenwasser, Schnee und Eis. Die Konzentration von H_2O_2

beeinflußt das Selbstreinigungs- und Oxidationspotential der Atmosphäre, da es eine Reservoirspezies für HO_x-Radikale ist (siehe Reaktionen 1.8 und 1.9). H₂O₂ bildet sich in der Atmosphäre hauptsächlich durch die Selbstreaktion zweier HO₂-Radikale:



Laborexperimente offenbaren neben Reaktion 1.3 weitere Quellen von H₂O₂: Die Ozonolyse diverser ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Alkenen (Horie et al., 1994), Isopren, das in großen Mengen von Vegetation emittiert wird und Terpenen (Becker et al., 1990), sowie anderer organischer Verbindungen (Anastasio et al., 1997).



Die höchsten H₂O₂-Konzentrationen werden in "unverschmutzten", anthropogen nicht beeinflussten Gebieten gemessen, da die Selbstreaktion von HO₂ bei entsprechenden NO-Konzentrationen stark zurückgedrängt wird (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000):



Über die Reaktion 1.5 hat H₂O₂ indirekt auch Einfluß auf den Ozonhaushalt, da NO₂ eine bedeutsame Quelle für Sauerstoffradikale in der Troposphäre darstellt, in der die Photonen eine zu geringe Energie besitzen, um Sauerstoff direkt photolytisch zu spalten:



Senken für H₂O₂ sind hauptsächlich die photolytische Spaltung bei Wellenlängen unter 360 nm (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) die auch in Schnee und Eis stattfinden kann (Jacobi et al., 2006):



sowie die Reaktion mit OH-Radikalen:



H_2O_2 besitzt eine große Henry-Konstante (circa $4 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ in der unteren Troposphäre) und wird daher durch nasse und trockene Deposition sehr effizient durch Hydrometeore und Oberflächen (Böden, Flora, Gebäude, Gewässer, etc.) aus der Atmosphäre entfernt. In der wäßrigen Phase ist H_2O_2 als Oxidationsmittel aufgrund seiner guten Löslichkeit bedeutsamer als Ozon. Es ist dort (Penkett et al., 1979) und auf Eis (beispielsweise Clegg and Abbatt (2001b)) das wichtigste Oxidationsmittel von Schwefel(IV):



Während die Löslichkeit von SO_2 gemäß Reaktionsgleichung 1.10a mit dem pH-Wert steigt, sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion 1.10b mit steigendem pH-Wert. In der Summe führt dies zu einem relativ pH-wertabhängigen Abbau von SO_2 . Die Konzentrationen von H_2O_2 in der unteren Atmosphäre ($h < 2 \text{ km}$) zeigen hohe Variabilität und reichen von einigen pptv bis zu einigen ppbv (Lee and O'Sullivan, 2000).

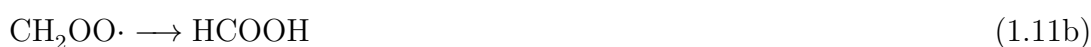
1.6. Ameisensäure in der Troposphäre - Quellen, Senken, Bedeutung

Ameisensäure (HCOOH) ist in der Atmosphäre allgegenwärtig. Aufgrund ihres hohen Dampfdrucks und guten Wasserslöslichkeit liegt sie hauptsächlich in der Gasphase (Talbot et al., 1988) oder den wäßrigen Phasen vor, kaum jedoch in Aerosolpartikeln. Sie wurde in Nebel-, Wolken-, und Regenwasser gefunden, ebenso in Schmelzwasser von Schnee und Eis, sowie in der Gasphase (Chebbi and Carlier (1996) und darin zitierte Quellen). Ameisensäure ist zusammen mit Essigsäure die Carbonsäure mit den höchsten Konzentrationen in der Atmosphäre und liefert Beiträge zur Niederschlagsacidität von circa 10 bis 35 % (Khare et al. (1999) und Referenzen darin). In einigen Fällen kann ihr Beitrag sogar den von HNO_3 deutlich übersteigen (Keene and Galloway, 1983; Grosjean, 1990). Die Gasphasenkonzentrationen in der Grenzschicht liegen typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2 ppbv, während die Konzentrationen in Wolkenwasser zwischen 3 und 51 $\mu\text{mol/L}$ beträgt (Khare et al., 1999).

Die Quellen von Ameisensäure in der Atmosphäre sind vielfältig. Es gibt sowohl Beiträge von anthropogenen als auch biogenen Quellen zum globalen HCOOH -Budget. Neben der Verbrennung von Biomasse (Waldbrände, Brandrodungen, Feuerstellen, siehe Talbot et al. (1988)), tragen auch die Verbrennung fossiler Kraftstoffe (Kawamura et al.,

1985) oder die Emission durch Vegetation (Talbot et al., 1988; Zhang et al., 2011) und Böden (Talbot et al., 100) zum Budget bei.

Sekundäre Quellen reichen von der Ozonolyse von Olefinen (Neeb et al. (1998); Khwaja (1995), Reaktion 1.11a), über die Reaktion von gelöstem Formaldehyd mit OH-Radikalen in Wolkentropfen (Chameides and Davis (1983), Reaktionen 1.12) bis zur Gasphasenreaktion von Formaldehyd mit HO₂-Radikalen (Atkinson (1990)).



Die wichtigsten Senken für Ameisensäure sind Deposition (trocken und naß, beispielsweise Arlander et al. (1990)) sowie Oxidation durch OH-Radikale (Atkinson, 1997):

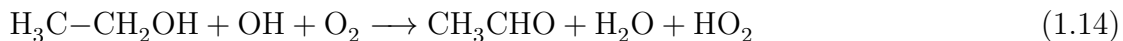


Die durchschnittliche Lebensdauer von Ameisensäure in der Atmosphäre wird auf einige Tage geschätzt, wobei nasse Deposition die Lebensdauer um den Faktor 2 bis 4 verkürzt (Hartmann et al., 1991).

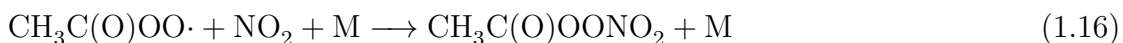
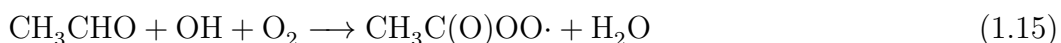
1.7. Ethanol und Butanol in der Troposphäre - Quellen, Senken, Bedeutung

Die Konzentration von Ethanol ist in ländlichen (Millet et al., 2004) und entlegenen Gebieten mit 0,02 bis 0,4 ppbv relativ gering. In Großstädten liegt die Konzentration typischerweise zwischen 1 und 2 ppbv. In Städten, in denen Ethanol als Kraftstoff(zusatz) genutzt wird kann seine Konzentration jedoch um ein vielfaches höher sein. Grosjean et al. (1998) beobachteten in Porto Alegre (Brasilien) Spitzenwerte von bis zu 68 ppbv. Laut einer aktuellen Modellstudie von Naik et al. (2010) ist die global wichtigste Quelle für Ethanol die Emission durch Vegetation (63%), gefolgt von Industrie und Biokraftstoffen (34%) und der Verbrennung von Biomasse (3%). Hauptsenke ist die Reaktion mit OH-Radikalen (65%), gefolgt von trockener (25%) und naßer Deposition (10%). Die

resultierende durchschnittliche Lebensdauer in der Troposphäre beläuft sich auf 3 bis 3,5 Tage (Naik et al., 2010; Singh et al., 2004). Das Hauptprodukt der Reaktion mit OH ist mit einer Ausbeute von 80 % Acetaldehyd (Carter et al., 1979):



Acetaldehyd wiederum ist ein Vorläufermodell für PAN (Peroxyacetylnitrat):



Beide Verbindungen sind Zellgifte (Temple and Taylor, 1983). PAN ist zusätzlich eine transportfähige Reservoirspezies für NO_x .

Die atmosphärische Chemie von n-Butanol ist der seines Homologen Ethanol vergleichbar. Riemer et al. (1998) maßen eine mittlere Konzentration von 0,05 bis 0,07 ppbv in einem ländlich geprägten Gebiet im Südosten der USA, während Legreid et al. (2007) in Zürich mittlere Konzentrationen von 0,01 bis 0,07 ppbv bestimmten. Die Konzentrationen von Butanol in der Troposphäre sind also, verglichen mit Ethanol, um ein bis zwei Größenordnungen kleiner.

Dementsprechend kleiner ist auch seine Bedeutung für die Atmosphärenchemie. Dies bedingt, daß insitu-Messungen sowie kinetische und Modellstudien die sich mit dieser Verbindung befassen recht selten sind. Huffman and Snider (2004) sind bis dato die einzigen, die das Aufnahmeverhalten von Butanol auf wachsendem Eis untersuchten. Es entspricht weitgehend dem von Ethanol (näheres siehe Kapitel 5). Jedoch ist auch hier unklar, inwieweit die Ergebnisse auf den für die obere Troposphäre relevanten Temperaturbereich übertragen werden können.

1.8. Chlorwasserstoff in der Troposphäre - Quellen, Senken und Bedeutung

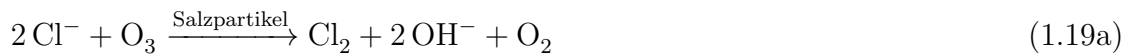
Seit der Beschreibung des Ozonlochs durch Farman et al. (1985) und der Aufklärung der Rolle von Chlorradikalen bei dessen Entstehung durch P. J. Crutzen, M. J. Molina und F. S. Rowland ist die stratosphärische Chemie von Chlorwasserstoff (HCl) und besonders die Wechselwirkung von HCl mit den Eisoberflächen von polaren Stratosphärenwolken und den folgenden heterogenen Reaktionen auf Eis Gegenstand zahlreicher Feldmessungen und Laborstudien (Leu, 1988; Hanson and Ravishankara, 1992; Fluckiger et al., 1998; Hynes et al., 2001; Huthwelker et al., 2004; McNeill et al., 2006). Die einzige Quelle von HCl in

der Stratosphäre ist die photolytische Spaltung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, die aufgrund ihrer chemischen Reaktionsträgheit und physikalischen Eigenschaften nicht in der Troposphäre abgebaut werden und sich daher in der Stratosphäre anreichern.

Jedoch spielt HCl auch eine wichtige Rolle für die Chemie der Troposphäre, besonders in der maritimen Grenzschicht. Die wichtigste Quelle von HCl in der Troposphäre ist die Reaktion von Meersalz-Aerosolpartikeln mit Salpeter- oder Schwefelsäure aus der Gasphase (Warneck, 2000):



Die zweitwichtigste natürliche Quelle nach Salzaerosolen sind Vulkanausbrüche (Symonds et al., 1988), die aber naturgemäß hochvariabel ist und die Konzentration in der Troposphäre nur vergleichsweise lokal und kurz stark beeinflusst. Anthropogene Quellen sind die Verbrennung fossiler Energieträger (vor allem Steinkohle), Müllverbrennung, sowie andere kommerzielle und industrielle Prozesse. Eine weitere natürliche Quelle sind indirekte Prozesse, die zu einer Bildung leicht photolysierbarer Chlorverbindungen wie ClNO₂ oder elementarem Chlor auf Salzpartikeln führen. Beispiele sind die Oxidation von Chlorid durch Ozon (Reaktion 1.19a) und die Reaktion von Natriumchlorid in Meersalzpartikeln mit Distickstoffpentoxid (Reaktion 1.20a):



Diese bilden bei Photolyse dann Chlorradikale, welche ihrerseits mit Kohlenwasserstoffen unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms zu HCl reagieren (Simpson et al., 2007).



Graedel and Keene (1995) führten eine Abschätzung der Senken für HCl in der Troposphäre durch. Ihnen zufolge hat nasse Deposition auf Aerosolen (100-800 Tg

Cl^- /Jahr) und Hydrometeoren (50 Tg Cl^- /Jahr) den größten Anteil, gefolgt von der trockenen Deposition auf Ozeanen (15 Tg Cl^- /Jahr). Der einzig relevante Verlustprozess in der freien Troposphäre (Platt and Honninger, 2003) ist die Reaktion mit OH-Radikalen (11 Tg Cl^- /Jahr):



Da die nasse Deposition für HCl sehr effizient ist, finden sich in praktisch allen Formen von Niederschlag Chloridionen, die meisten stammen von gelöstem HCl. Die gemessenen Konzentrationen variieren stark mit der Niederschlagsform (Regen, Schnee, Nebel) und der Geographie (Übersicht in (Graedel and Keene, 1995)). Selten jedoch ist die Konzentration unter $1 \mu\text{M Cl}^-/\text{L}$. In Gebieten mit vorwiegend kontinentalen Charakter bleibt sie jedoch meist unter $15 \mu\text{M Cl}^-/\text{L}$, während in maritim geprägten Gebieten durch den Beitrag von Meersalz-Aerosolen typischerweise $100 - 200 \mu\text{M Cl}^-/\text{L}$ gemessen werden. Die Konzentration im Schnee ist im allgemeinen eine Größenordnung höher als in Regen (bis $> \mu\text{M Cl}^-/\text{L}$), möglicherweise bedingt durch längere Kontaktzeit und größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Auch der Einfluß der Geographie auf die Chlorwasserstoff-Konzentration in der Gasphase zeigt sich deutlich: In entlegenen maritimen Gebieten beträgt sie ungefähr 100 bis 300 pptv, während in Städten typischerweise 100 bis 1500 pptv gemessen werden (Graedel and Keene, 1995). Das Höhenprofil der Konzentration wird durch die Quellen und effektiven Senken in der Grenzschicht bestimmt: Oberhalb derselben verringert sich die Konzentration rapide auf 0,1 ppbv (Vierkorn-Rudolph et al., 1984).

Die Bedeutung von HCl für die Chemie der Troposphäre liegt neben der Senkung des pH-Werts der flüssigen Phase, die Reaktionsgleichgewichte beeinflussen kann (vergleiche Reaktion 1.10b), vorwiegend in seiner Rolle als direkte (Reaktion 1.22) und indirekte Quelle (Reaktionen 1.19a und 1.20a) für Chlorradikale, die auch als "aktives Chlor" bezeichnet werden. Ihr Beitrag zum troposphärischen Ozonabbau via Reaktion 1.23 ist mit circa 2% in den Polarregionen (Simpson et al., 2007) nur gering.



Allerdings tragen sie zum Abbau von Kohlenwasserstoffen (RH) bei und erhöhen das Oxidationsvermögen der Troposphäre durch die Bildung von Peroxylradikalen (RO_2):





Da die Reaktionsratekonstanten von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen mit Cl-Radikalen eine bis zwei Größenordnungen höher sind als die mit OH-Radikalen (Wayne, 2000) wäre ein signifikanter Einfluß auf das globale Kohlenwasserstoff-Budget möglich. Reaktion 1.24 geht in Polarregionen oft ein heterogenkatalysierter Aktivierungsschritt voraus, bei dem HCl auf Eisoberflächen der *unteren Troposphäre* zu photolytisch leicht spaltbarem BrCl umgesetzt wird (Platt and Moortgat, 1999):



Die Effizienz der Oberflächenreaktion nimmt mit der Bedeckung des Eises mit HCl zu und trägt wahrscheinlich signifikant zum Recycling von Bromradikalen in der oberen Troposphäre bei (Mössinger et al., 2002).

1.9. Notwendigkeit von Laborexperimenten

1.9.1. Aufnahme von H_2O_2 auf statischem Eis

Trotz der Bedeutung von H_2O_2 für die atmosphärische Chemie sind die Untersuchungen seiner Wechselwirkungen mit Eisoberflächen eher spärlich (Conklin et al., 1993; Clegg and Abbatt, 2001a). Die Flußreaktor-Studie von Clegg and Abbatt (2001a) zeigt im Bereich von 213 bis 238 K eine unerwartet kleine Wechselwirkung und kommt zu dem Schluß, daß Cirrus-Eis typischerweise deutlich weniger als 0,1% H_2O_2 aus der Gasphase aufnimmt, d.h. der Prozess wäre für die Atmosphäre praktisch irrelevant. Dies ist etwas überraschend, da die Erfahrungen beim Umgang mit H_2O_2 im Labor eher darauf schließen lassen, das es bereits bei Raumtemperatur eine hohe Affinität zu polaren Oberflächen (zum Beispiel Glas) hat. Eine zweite Flußreaktor-Studie welche die Oberflächen-Aufnahme zum Gegenstand hat ist daher sinnvoll und gerechtfertigt.

1.9.2. Aufnahmen auf wachsendem Eis

Chlorwasserstoff (HCl)

Obwohl atmosphärisches Eis ein hochdynamisches und -variables System darstellt, das sich selten in Gleichgewicht befindet und Übersättigungen häufig zu beobachten sind, ist die Aufnahme von Spurengasen auf wachsendem Eis erst vergleichsweise kurze Zeit Gegenstand der Forschung. Erste Laboruntersuchungen stammen aus den 1990er Jahren (Mitra et al., 1990; Diehl et al., 1995; Santachiara et al., 1995, 1998; Domine and Thibert, 1996; Huthwelker, 1999). Auch im darauffolgenden Jahrzehnt wurden einige

Studien durchgeführt (Abbatt et al., 2008; Ullerstam and Abbatt, 2005; Domine and Rauzy, 2004; Hoog et al., 2007; Fries et al., 2007; Huffman and Snider, 2004). Die größte Aufmerksamkeit erhielten dabei anorganische Verbindungen, unter anderem die starken anorganischen Säuren Chlorwasserstoff und Salpetersäure (HNO_3). Die meisten Studien wurden jedoch zwischen -5 und -30°C durchgeführt und damit oberhalb von Temperaturen der oberen Troposphäre. Es ist jedoch unklar, inwieweit die Ergebnisse auf die relevanten Temperaturen extrapoliert werden können. Die Eiswauchstumsrate wurde nur selten experimentell bestimmt (meist wurde die Übersättigung angegeben) und dementsprechend ist ihr Einfluß auf die Aufnahme meist nicht quantitativ gemessen. Die Mechanismen und Triebkräfte die zur Aufnahme einer Verbindung in wachsendes Eis führen liegen noch weitgehend im Dunklen. Es gab meines Wissens noch keine Versuche diese Vorgänge auf quantenmechanischer und molekulardynamischer Ebene zu modellieren. Ebenso fehlen für die Mehrzahl der Spurengase geeignete Parametrisierungen, die in globalen Modellrechnungen verwendet werden könnten.

Dementsprechend wurde der Einbau von Gasen in wachsendes Eis nur bei sehr wenigen Modellrechnungen überhaupt berücksichtigt und wenn, dann sind die Unsicherheiten entsprechend groß respektive die getroffenen Annahmen waren stark vereinfachend. Eine aktuelle Modellstudie ergab von Marécal et al. (2010), daß die Aufnahme von HNO_3 in wachsendes Eisvolumen in der gleichen Größenordnung liegt, wie die bisher alleinig berücksichtigte Oberflächenaufnahme nach dem Langmuir-Modell (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Volumenaufnahme hat also das Potential die chemische Zusammensetzung der Troposphäre signifikant zu verändern.

Einige Feldmessungen von HNO_3 deuten ebenfalls daraufhin (Popp et al., 2004; Voigt et al., 2007; Kärcher and Voigt, 2006), allerdings erschwert die naturgemäß mit Feldmessungen einhergehende Variabilität in Salpetersäurekonzentration, Temperatur und Eiswassergehalt die Auswertung der Daten, besonders ohne begleitende Laboruntersuchungen. Eine Studie unter Laborbedingungen (Ullerstam and Abbatt, 2005) zeigt eine deutlich erhöhte Aufnahme von HNO_3 während des Wachstums (verglichen mit statischem Eis). Jedoch waren Übersättigung und Wachstumsrate bedingt durch den experimentellen Aufbau nur sehr unzureichend bekannt, so daß die Ergebnisse nicht quantitativ auf die Atmosphäre anwendbar sind.

Marécal et al. (2010) vermuten, daß die Volumenaufnahme für andere Gase wie HCl , H_2O_2 und HCOOH auch relevant sein könnte und betonen in diesem Zusammenhang die Notwendigkeit weiterer Laborexperimente, da es für die drei letztgenannten Spezies überhaupt noch keine Daten gibt. Kärcher and Basko (2004) entwickelten das erste semiempirische Modell um Aufnahme auf wachsendem Eis ("Trapping" oder "Burial") physikalisch zu beschreiben, welches Kärcher et al. (2009) um oberflächengesättigte

Aufnahme erweiterten. Dieses Modell wurde zwar für HNO_3 entwickelt, kann jedoch prinzipiell auf jedes physisorbierende Molekül angewendet werden. Kärcher et al. (2009) weisen ausdrücklich darauf hin, daß auch andere Moleküle, wie zum Beispiel HCl auch von Interesse sein könnten.

Eine Validierung des Modells durch Laborexperimente steht jedoch noch aus. Außerdem benötigt das Modell für jede Spezies zwei Parameter, die aus Labor- oder Feldmessungen stammen müssen, da es empirische Parameter sind, die - zumindest zum gegenwärtigen Zeitpunkt - nicht berechnet werden können. Die vorliegende Arbeit liefert durch die Bestimmung dieser Größen sowie durch die Parametrisierung der HCl -Aufnahme einen wichtigen, neuen Beitrag zur Klärung der im vorangegangenen beschriebenen Fragestellungen.

Ethanol und Butanol

In einer aktuellen Modellstudie kommen Marécal et al. (2010) zu dem Schluß, daß die Oberflächenaufnahme von Ethanol in Cirren die Gasphasenkonzentration nicht nennenswert verringert. Weiterhin vermuten die Autoren, daß auch die Aufnahme in wachsendes Eis dies nicht entscheidend verändern wird, jedoch betonen sie die Notwendigkeit umfassender Laboruntersuchungen zu diesem Thema.

Für Ethanol existieren, neben der hier vorliegenden, zwei weitere Studien die Aufnahme auf wachsendem Eis betreffend: Die Studie von Huffman and Snider (2004) ist aufgrund des gewählten Temperaturbereichs nicht ohne weiteres auf die obere Troposphäre anwendbar. Es wurden sowohl für Ethanol als auch für Butanol Aufnahmen beobachtet, die mit der Temperatur größer werden. Extrapoliert man die Daten auf niedrigere Temperaturen ergeben sich kleine, aber bei dem derzeitigen Stand der Technik sicher nachweisbare Aufnahmen. Die zweite, von Marécal et al. (2010) nicht angeführte Studie von Abbatt et al. (2008) wurde bei $T \leq 238 \text{ K}$ und damit im für die obere Troposphäre relevanten Bereich durchgeführt. Es wurde keine Aufnahme von Ethanol in wachsendes Eis beobachtet. Das Verhalten von Butanol wurde nicht untersucht.

Für die Chemie der Troposphäre haben beide Alkohole zwar eine untergeordnete Bedeutung. Die Untersuchung ihres Aufnahmeverhaltens auf wachsendem Eis war jedoch durch das Vorhaben motiviert, die physikalische Chemie von "Burial" zu verstehen: Wie läuft der Aufnahmeprozess mechanistisch ab? Welche Moleküle werden überhaupt aufgenommen und was hemmt oder begünstigt dies?

Trifluoressigsäure (TFA)

TFA ist das Abbauprodukt einiger anthropogener fluorierter Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise 1,1,1,2-Tetrafluorethan (McCulloch, 2003). Es ist in den derzeit in der

Troposphäre bestimmten Konzentrationen nicht toxisch (Roberts et al., 2010; Wujcik et al., 1998) und seine Bedeutung für die Chemie der Troposphäre ist als sehr gering einzustufen.

Dennoch ist seine Aufnahmeverhalten auf wachsendem Eis von Interesse, da TFA hinsichtlich seiner Säurestärke ($pK_s=0,52$) eine Mittelstellung zwischen den schwachen organischen Säuren wie HCOOH ($pK_s= 3,75$ (Haynes and Lide, 2011)) und den starken Mineralsäuren wie HCl einnimmt. Insofern könnte sein Aufnahmeverhalten auf wachsendem Eis Aufschluß, ähnlich wie das der Alkohole, über die mechanistischen Abläufe beziehungsweise über die physikochemischen Eigenschaften, die ein Molekül besitzen muß, um effektiv aufgenommen zu werden, geben.

Kapitel 2.

Experimentelle Aufbauten und Prozeduren

Obwohl sich Eis in der Atmosphäre sehr selten mit seiner Umgebung im Gleichgewicht befindet, und Wachsen und Verdampfen von Eiskristallen sehr häufig auftritt, sind bisher nur sehr wenige Studien zu diesem Themenkomplex veröffentlicht. Die meisten sind nur sehr eingeschränkt auf die obere Troposphäre, in der Cirren auftreten, anwendbar. Die Mikrophysik der Aufnahmeprozesse liegt weitgehend im Dunkeln. Ebenso ist bisher nur unzureichend geklärt, welche Eigenschaften ein Molekül besitzen muß, um im wachsenden Eis effizient aufgenommen zu werden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Aufnahmeverhalten von Ethanol, Butanol, Ameisensäure, Trifluoressigsäure und Chlorwasserstoff auf wachsendem Eis untersucht. Die entsprechenden Experimente wurden in einem neu konstruierten Reaktor durchgeführt, im Folgenden als Eiskristallreaktor (EKR) bezeichnet. Die Experimente wurden so angelegt, daß möglichst viele Parameter verändert werden können, um einen Beitrag zur Klärung dieser Fragestellungen zu leisten.

Außerdem wurde die Aufnahme von Wasserstoffperoxid auf statischem ("nicht wachsendem") Eis untersucht, da in der Literatur teilweise sehr unterschiedliche Größenordnungen der Aufnahme festgestellt wurden. Diese Experimente wurden in einem Flußreaktor durchgeführt.

Die Detektion aller Spurengase erfolgte massenspektrometrisch. In diesem Kapitel werden der Aufbau der beiden Reaktoren, die massenspektrometrische Detektion, die Herstellung der Gasgemische sowie andere experimentelle Prozeduren detailliert beschrieben.

2.1. Der Flußreaktor

Die Experimente auf statischem Eis werden in einem Flußreaktor (Abbildung 2.1) durchgeführt, der mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMS 410) gekoppelt

ist.

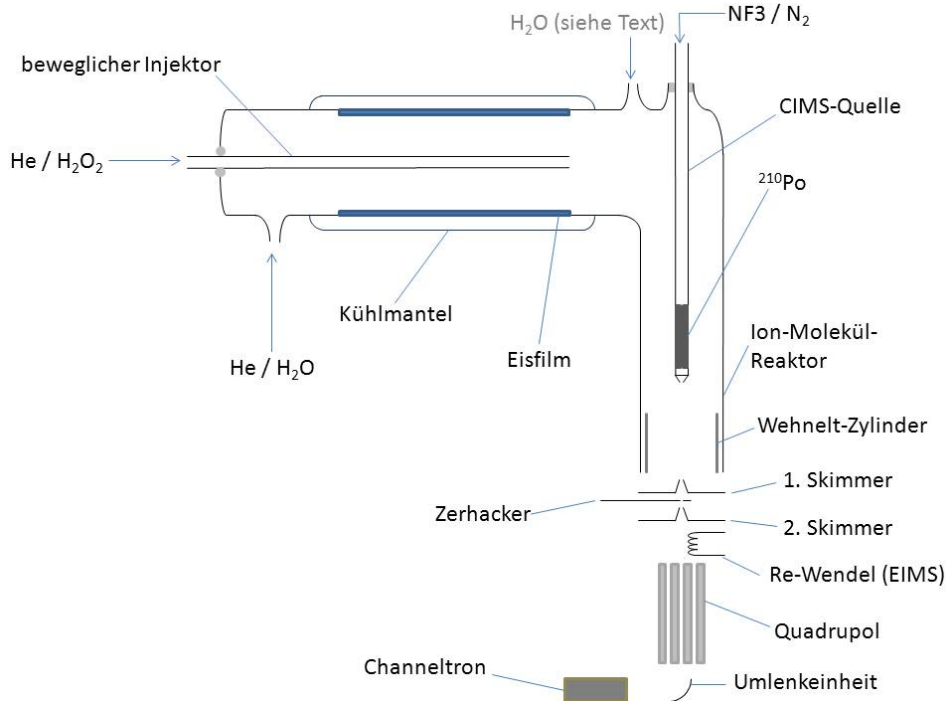


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des für die Experimente auf statischem Eis verwendeten Flußreaktors (mit CIMS-Schema für H_2O_2 -Detektion)

Der Reaktor besteht aus einem circa 30 cm langen Pyrexglasrohr, welches von einem gläsernen Kühlmantel umgeben ist. Mittels eines Kryostaten (Huber 390w, Huber Kältemaschinen, Offenburg, Deutschland), der Ethanol durch den Kühlmantel pumpt, wird der Reaktor auf Temperaturen zwischen 203 und 228 K gekühlt. Der Eisfilm befindet sich auf einem Glasinnenrohr (Innendurchmesser 1,28 cm), dessen Außendurchmesser so kalibriert wurde, daß es genau in den Flußreaktor paßt. Als Trägergas dient Helium 5.0 (Westfalen, Deutschland, Reinheit 99,9990 %) bei einem Gesamtdruck von 1 Torr und Flußraten von 400 bis 850 sccm. Die Flußgeschwindigkeiten betragen unter diesen Bedingungen 738 bis 1760 cm/s. Helium wurde als Trägergas gewählt, da die Diffusion anderer Gase in diesem Medium sehr schnell erfolgt. Der Hauptanteil des Gasstroms wird durch den Einlaß an der Seite des Reaktors geleitet, während das mit Helium verdünnte Spurengas (H_2O_2) durch den zur Reaktorlängsachse konzentrisch orientierten Injektor eingeleitet wird. Der Injektor besteht aus einem dünnen Glasrohr (Innendurchmesser circa 3 mm), das innen und außen dünn mit FEP 121A (fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer, Dupont) beschichtet ist, um Wechselwirkungen zwischen Glaswänden und den Gasen zu minimieren.

Der Gesamtfluß wird während des Experiments so befeuchtet, daß der Wasserparti-

alldruck dem Dampfdruck des Eises entspricht, um ein Sublimieren zu verhindern. Der Fluß an Wasserdampf wird mittels eines speziellen Niederdruck-Flußreglers (MKS, 5 sc-cm bei 20 Torr Eingangsdruck) geregelt, der mit einem Rundkolben verbunden ist, der deionisiertes Wasser (Merck LiChrosolv, spezifische Leitfähigkeit $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) enthält. Zu Beginn jedes Experimentes wird der Kolben evakuiert um zu gewährleisten, daß die Gasphase aus reinem Wasserdampf besteht. Gleichzeitig wird das Wasser bei diesem Vorgang entgast.

Der Eisfilm wird erzeugt, indem das Glasinnenrohr, dessen innere Oberfläche mit einem dünnen Wasserfilm benetzt ist (ebenfalls Merck LiChrosolv), im geöffneten Flußreaktor bei 243 K langsam gedreht wird. Der entstehende Eisfilm ist polykristallin, durchsichtig und seine Oberfläche erscheint glatt. Nach dem Gefrieren wird der Film weiter auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt. Vor Beginn jedes Experiments wurde das Glasinnenrohr mit verdünnter Schwefelsäure (circa 5%) gereinigt und mit mehreren hundert Millilitern deionisiertem Wasser gespült.

2.2. Das Massenspektrometer

Die Detektion der Spurengase erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMA 410). Der Analysator ist mit dem Reaktor durch ein zweistufiges Druckdifferential verbunden, das den Druck von 1 Torr (Reaktor) über $5 \cdot 10^{-4}$ Torr (nach 1. Skimmer) auf $5 \cdot 10^{-7}$ Torr (nach 2. Skimmer) verringert. Erhalten wird das Differential von zwei Turbopumpen (TPH 1600 und TMU 260, Pfeiffer, Deutschland). Vor dem zweiten Skimmer rotiert mit 244 Hz eine mit Löchern versehene Metallscheibe orthogonal zum Molekularstrahl. Dieser sogenannte Zerhacker zerteilt den vom Reaktor kommenden Molekularstrahl. Abhängig von der Phase wird das Signal in zwei Kanälen erfaßt. Das Hintergrundsignal (Molekularstrahl wird blockiert) wird intern von dem gemessenen Nutzsignal (Molekularstrahl wird durchgelassen) abgezogen. Auf diese Weise können sehr niedrige Nettohintergrundsignale realisiert werden. Der Zerhacker findet nur im Elektronenstoß-Modus Verwendung. Bei chemischer Ionisation ist er nicht nötig und wird daher aus dem Strahlengang entfernt.

Nach dem Durchtritt durch den 2. Skimmer passiert der Strahl einen Rheniumglühwendel, der im Elektronenstoß-Modus die für die Ionisierung notwendigen Elektronen bereitstellt. Die Ionen durchlaufen im Anschluß den Quadrupolanalysator, bestehend aus vier Molybdän-Stäben, indem die Ionen mit dem gewünschten Masse/Ladungsverhältnis herausgefiltert werden. Die selektierten Ionen werden nach Verlassen des Analysators durch eine Umlenkeinheit um 90° abgelenkt und durch ein Potential von 1 kV in den Eingangstrichter des Detektors gezogen.

Als Detektor dient ein Channel Electron Multiplier, kurz Channeltron (Typ KBL 510, Dr. Sjuts Optotechnik, Göttingen, Deutschland). Dessen Verstärkung ist bis zu einer Zählrate von $2 \cdot 10^4$ Pulsen/s konstant. Die während der Experimente auftretenden Zählraten liegen meist deutlich unter $5 \cdot 10^3$ Pulsen/s, daher arbeitet das Channeltron immer im dynamischen Bereich, d. h. die gemessenen Signale sind direkt proportional zur Konzentration. Die Signale des Channeltrons werden über einen Diskriminator in den Vorverstärker geleitet (Balzers CP 400) und dann von einem PC erfaßt.

2.3. Ionisationsmodi

Das Massenspektrometer kann in zwei verschiedenen Ionisationsmodi betrieben werden

2.3.1. Elektronenstoß-Ionisation (EI)

Die Ionisation erfolgt durch Zusammenstoß der Moleküle mit Elektronen, die mit einer Energie von 70 eV orthogonal zum Molekularstrahl aus einer Rheniumkathode austreten. Die entstehenden Ionen sind in der Regel einfach positiv geladen. Der Zerhacker befindet sich zur Hintergrundkorrektur im Strahlengang. Vorteil der Elektronenstoß-Ionisation ist ihre universelle Einsetzbarkeit, da nahezu alle Moleküle ionisiert werden können (was gleichzeitig natürlich geringe Selektivität bedeutet). Außerdem ist sie eine recht robuste Methode und gegenüber der chemischen Ionisation unempfindlich für geringe Druck- und Feuchtigkeitsschwankungen während des Experiments. Ihr Nachteil ist ihre geringe Selektivität und die damit einhergehenden Probleme bei der Hintergrundkorrektur sowie die Fragmentierung des Mutterions. Darüberhinaus ist die Empfindlichkeit oft geringer als bei der chemischen Ionisation. EI wird für einige Experimente mit H_2O_2 , Trifluoressigsäure, Ethanol und Butanol eingesetzt.

2.3.2. Chemische Ionisation (CI)

Bei der CI werden die Spurengase nicht auf direktem Wege ionisiert. Stattdessen werden zunächst aus einem Reaktandgas Primärionen gebildet, die dann mit den Spurengasen zu Sekundärionen reagieren. Letztere werden dann im Massenspektrometer detektiert. Dieses Verfahren bietet gegenüber Elektronenstoß zwei wesentliche Vorteile:

1. Da die chemische Ionisation bei vergleichsweise hohem Druck (1 Torr statt 10^{-6} Torr) reaktorseitig erfolgt ist sie deutlich empfindlicher als Elektronenstoßionisation, die nach dem zweiten Skimmer erfolgt. In Kombination mit dem geringeren Hintergrundsignal wird die quantitative Bestimmung kleinerer Konzentrationen ermöglicht, die den atmosphärisch relevanten eher entsprechen.

2. Abhängig vom gewählten Primärion werden nur bestimmte Moleküle ionisiert, so daß isobare Interferenzen unter den kontrollierten Versuchsbedingungen eines Laborexperiments unwahrscheinlich sind.

Daß bei CI im Gegensatz auf den Zerhacker verzichtet werden kann, erklärt sich aus dem unterschiedlichen Drücken, bei denen sich die Ionisierung vollzieht. Bei der EI werden erst 99,999% des Gases abgepumpt bevor bei einem sehr niedrigen Druck ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) wird. Unter diesen Druckverhältnissen ist die mittlere freie Weglänge eines Moleküls größer als die Abmessungen des Hochvakuumbereichs des Massenspektrometers. Daher können Teilchen nahezu widerstandslos durch das gesamte Volumen diffundieren. Dies kann dazu führen, daß ein vom Reaktor kommendes Spurengasmolekül aus dem Wirkungsbereich der Kathode herausdiffundiert bevor die Ionisation stattgefunden hat. Diffundiert es später wieder zurück zur Kathode und wird ionisiert hat es seine "Aussagekraft" für die Konzentration im Reaktor verloren und trägt nur noch zum Signalhintergrund bei. Durch die phasenweise Unterbrechung des Molekularstrahls durch den Zerhacker kann dieser Hintergrund vom Nutzsignal abgezogen werden. Bei der CI wird dagegen bei Reaktordruck ionisiert und erst anschließend wird ein Großteil des Spurengases abgepumpt. Die Konzentration im Hochvakuumbereich ist dann so gering, daß Kollisionen zwischen Primärionen und restlichen Spurengasteilchen, die zur Bildung weiterer Sekundärionen führen, sehr unwahrscheinlich sind, so daß praktisch kein Hintergrundsignal überhaupt entsteht.

2.4. Aufbau der CI-Quelle

Zur Erzeugung der Primärionen dient eine radioaktive Polonium-210-Quelle (Modell P-2021-1000, NRD). Die Quelle ist von einer zylindrischen, FEP-beschichteten Metallhülse umgeben, deren eines Ende sich im Abstand von einigen Zentimetern vor dem 1. Skimmer befindet. Am anderen Ende wird über eine 1/8-Zoll-Metalleitung das Reaktandgas eingeleitet (SF_6 oder NF_3). Am reaktorseitigen Ende befindet sich eine Teflonscheibe mit einer kleinen Öffnung, die zur Begrenzung des Flußes dient. Die vom Polonium beim Zerfall abgegebenen α -Teilchen erzeugen aus dem Reaktandgas die Primärionen. Diese reagieren nach Verlassen der Quelle im Ion-Molekül-Reaktor mit dem Spurengas zu den negativ geladenen Produktionen.

Die Ionen werden durch eine Reihe immer "positiver" werdender Potentiale an Quelle, erstem und zweitem Skimmer in das Massenspektrometer gezogen. Zwischen Quelle und 1. Skimmer ist zusätzlich ein Wehnelt-Zylinder angebracht, um die Ionen auf den 1. Skimmer zu fokussieren. Die Potentiale sind in Tabelle 2.1 im Einzelnen wiedergeben.

Tabelle 2.1.: Die massenspektrometer-externen Potentiale im CI-Modus

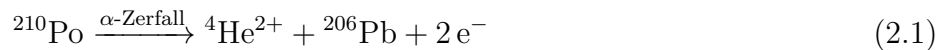
| Potential | Spannung / V |
|------------------|--------------|
| Quelle | -49 |
| Wehnelt-Zylinder | -45 |
| 1. Skimmer | -14 |
| 2. Skimmer | 190 |

2.5. Detektionsschemata

2.5.1. Chemische Ionisation

H_2O_2

Durch Einleiten von NF_3 (5 Vol% in Stickstoff 5.0, Air Liquide; Krefeld, Deutschland) in die Poloniumquelle werden Flouridanionen erzeugt, die außerhalb der Quelle ihrerseits mit Wassermolekülen Cluster bilden (Messer et al., 2000). Zunächst zerfällt das Polonium-210 unter Emission eines Heliumkerns ${}^4\text{He}$ (α -Strahlung) zu Blei-206.



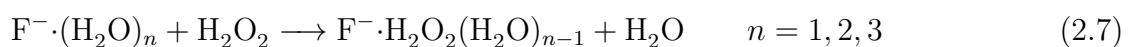
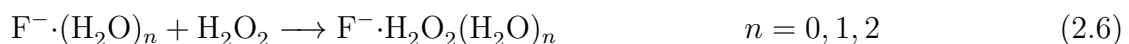
Der Heliumkern kollidiert mit den Stickstoffmolekülen und schlägt dabei ein Elektron aus deren Hülle.



Das Elektron bildet dann mit einem Stickstofftrifluorid-Molekül ein Fluoridanion, die außerhalb der Quelle ihrerseits mit Wassermolekülen Cluster bilden.



Diese Cluster oder die F^- -Ionen reagieren mit H_2O_2 in Substitutions- und Additionsreaktionen:



Die Reaktionskonstante k_r beträgt für Reaktion 2.6 und 2.7 nahezu unabhängig vom Hydratisierungsgrad n circa $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, was nahe am Kollisionslimit von $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ist (Messer et al., 2000).

Moleküle deren Flouridaffinität deutlich kleiner ist, werden nicht ionisiert. Für die Detektion während der Experimente wurde meistens die Masse 71 ($F^- \cdot H_2O_2(H_2O)$) benutzt, jedoch für einige Experimente auch das Masse 53 ($F^- \cdot H_2O_2$). Ein gelegentlicher Vergleich beider Signale führte in der Auswertung jedoch zu identischen Ergebnissen.

Welche Masse das höhere Signal ergibt hängt unter anderem vom Gesamtdruck im System, der Position der Poloniumquelle relativ zum 1. Skimmer und den Potentialen entlang des Ionenpfads ab. Entweder dissoziieren die Cluster bereits zwischen Quelle und erstem Skimmer, da in diesem Bereich ist die Stoßfrequenz der Teilchen untereinander aufgrund des hohen Drucks (1 Torr) hoch ist. Oder die Dissoziation findet zwischen ersten und zweiten Skimmer statt. In diesem Bereich ist die Anzahl der Stöße durch den um drei Größenordnungen kleineren Druck zwar geringer, aber die beteiligten Cluster besitzen auch eine größere kinetische Energie, da sie durch den Potentialunterschied zwischen den zwei Skimmern (200 V) stark beschleunigt werden.

Die Wasserdampfkonzentration hatte dagegen nur einen marginalen Einfluß auf die Signalhöhen. Möglicherweise dissoziieren bevorzugt die größeren Cluster, so daß die detektierte Ionenverteilung nicht der tatsächlichen im Reaktor entspricht.

HCl and HCOOH

Die Detektion von HCl und HCOOH erfolgt mit Schwefelhexafluorid anstelle von Stickstofftrifluorid als Reaktandgas. Eine kommerzielle Mischung von SF_6 (0,2 Vol% in Stickstoff, Air liquide, Krefeld, Deutschland) wird zur Erzeugung von SF_6^- in die Poloniumquelle geleitet. Die in der Quelle "erzeugten" freien Elektronen reagieren mit SF_6 :



Die Anionen reagieren mit den Analyten gemäß:



Die Ausbeute von Reaktion 2.9 wird in der Literatur mit 44 bis 66% angegeben (Huey et al., 1995; Lovejoy and Wilson, 1998). SF_6 dient auch zum Nachweis von HCOOH.



Die Detektionsschemata und Nachweisgrenzen für alle Substanzen sind in Tabelle 2.2 nochmals zusammengefaßt. Die Nachweisgrenze wurde gemäß der geltenden IUPAC-Empfehlung als die 3,3-fache Standardabweichung des Hintergrundsignals berechnet (Currie, 1995).

2.5.2. Elektronenstoßionisation

Die Ionisation von Ethanol, Butanol und Trifluoressigsäure erfolgte ausschließlich durch Elektronenstoß, da es diesen Fällen für eine effiziente chemische Ionisation eines Protonen-Transfer-Reaktionsmassenspektrometers bedurft hätte, das jedoch nicht zur Verfügung stand. Ameisensäure wurde überwiegend durch CI ionisiert. Jedoch wurde auf die EI zurückgegriffen, wenn dies experimentell notwendig war. Ebenso wurde H_2O_2 in einigen Experimenten durch Elektronenstoß ionisiert. Die Detektion erfolgte bei $m/z = 34$ (H_2O_2^+). Da auf dieser Masse auch $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ als isobare Interferenz detektiert wird, muß das Signal entsprechend korrigiert werden. Zu diesem Zweck wird simultan das Signal bei $m/z = 32$ gemessen, mit der bekannten Isotopenhäufigkeit von 0,2% (Haynes and Lide, 2011) multipliziert und von dem Signal bei $m/z = 34$ subtrahiert. Diese Korrektur erfaßt ebenfalls das $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, welches durch die thermale Zersetzung von H_2O_2 in der Quelle und durch seine katalytische Zersetzung an Metalloberflächen des Massenspektrometers entsteht. Der Zusammenhang zwischen Signalhöhe und Konzentration war für alle untersuchten Spurengase in beiden Ionisationsmodi im betrachteten Konzentrationsbereich. Die entsprechenden Kalibrationsgeraden sind im Anhang abgebildet.

Tabelle 2.2.: Überblick über die Spurengase und ihre Detektion

| Substanz | Ionisation | Reaktandgas | m/z | Ion | Nachweisgrenze / cm ⁻³ | Integrationszeit / s |
|----------------------------------|------------|-----------------|-----|--|-----------------------------------|----------------------|
| H ₂ O ₂ | EI | - | 34 | H ₂ O ₂ ⁺ | 6,1·10 ⁹ | 1,0 |
| | CI | NF ₃ | 53 | F ⁻ ·H ₂ O ₂ | 2,0·10 ⁸ | 0,4 |
| H ₂ ¹⁸ O | EI | - | 71 | F ⁻ ·H ₂ O ₂ (H ₂ O) | 5,0·10 ⁸ | 1,0 |
| | EI | - | 20 | H ₂ ¹⁸ O ⁺ | 5,4·10 ¹² | 0,25 |
| HCOOH | EI | - | 46 | HCOOH ⁺ | 7,9·10 ⁹ | 0,17 |
| | CI | SF ₆ | 65 | F ⁻ ·HCOOH | 1,3·10 ⁹ | 0,30 |
| C ₂ H ₅ OH | EI | - | 31 | CH ₃ O ⁺ | 9,5·10 ⁹ | 0,17 |
| C ₄ H ₉ OH | EI | - | 31 | CH ₃ O ⁺ | 9,4·10 ⁹ | 0,17 |
| CF ₃ COOH | EI | - | 69 | CF ₃ ⁺ | 7,4·10 ⁹ | 0,17 |
| HCl | CI | SF ₆ | 162 | SF ₅ Cl ⁻ | 3,2·10 ⁹ | 0,17 |

2.6. Herstellung der Gasgemische

Für die Durchführung der Experimente mit Ethanol (p. a., Merck, Darmstadt, Deutschland), 1-Butanol (98%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland), Ameisensäure (98 %, Fluka, Buchs, Deutschland), Trifluoressigsäure (peptide grade, Solvay, Hannover, Deutschland) und Chlorwasserstoff (4,9% in 94% Stickstoff, 1% Wasserstoff; Air Liquide, Krefeld, Deutschland) wurden jeweils Mischungen der Spurengase in Helium 5.0 in einem Glaskolben (Fassungsvermögen: 10,6 L) angesetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte manometrisch mit kapazitiven Druckmeßköpfen (MKS) mit einem Maximalmessbereich von 10 Torr (Spurengas) beziehungsweise 1000 Torr (Gesamtdruck). Die unter Normbedingungen flüssigen Substanzen (alle oben aufgeführten außer HCl) wurden in einem Glasfinger durch drei- bis viermaliges zyklisches Gefrieren, Evakuieren und Auftauen sorgfältig entgast. Ansonsten erfolgte keine weitere Aufreinigung. Das vorverdünnte HCl wurde direkt zum Ansetzen der Mischung verwandt. Die vom Hersteller angegebene Konzentration wurde durch Titration nochmals überprüft (siehe Abschnitt 2.7).

Die Endmischungsverhältnisse der organischen Verbindungen betragen zwischen 0,25 und 0,74 %. Geringer waren die Mischungsverhältnisse von HCl mit 0,03 bis 0,06 %. Die Mischungsverhältnisse wurde nicht durch andere Verfahren verifiziert. Aufgrund von Erfahrungswerten für den Fehler der Konzentration manometrisch erzeugter Mischungen wird der Fehler auf 5-10% geschätzt (Winkler, 2004; Hessberg, 2006).

Die wäßrige H₂O₂-Lösung (35%, Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) wurde vor der Verwendung zunächst aufkonzentriert. Dazu wurde die in einem Dampfdrucksättiger ("Bubbler") befindliche Lösung zwei Tage an die kontinuierlich ausgepumpte Gasmischanlage gehängt (bei Raumtemperatur). Um das Verdampfen des Wassers zu beschleunigen wurde zudem Helium 5.0 durch die Lösung geleitet. Basierend auf Messungen des Dampfdrucks der verbleibenden Flüssigkeit wurde die Reinheit auf circa 90% geschätzt. Das aufkonzentrierte H₂O₂ wurde zwischen Experimenten bei -20°C im Ethanolbad (Julabo F20) aufbewahrt. Das Überführen in die Gasphase erfolgte für H₂O₂ online, wie in Abschnitt 2.8 beschrieben.

2.7. Bestimmung des HCl-Gehalts des kommerziellen Gasgemischs

Über einen Dreiwegehahn kann entweder Helium oder die HCl-Mischung durch zwei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen geleitet werden. Ein Nadelventil zwischen dem Dreiwegehahn und den Flaschen dient zur Feinregulierung des Drucks, der mit dem MKS-Druckmeßkopf überwacht wird. Nachdem das Gas beide Waschflaschen passiert

hat, wird es durch den Flußregler, dessen Ausgang am Vakuum hängt, aus dem System entfernt.

Am Beginn jeder Bestimmung wurden in jeder Waschflasche 250 ml Wasser (HPLC-Qualität) vorgelegt, das für 20 min von 70 sccm Helium durchströmt wird, um es von gelösten Gasen zu befreien. Durch Umschalten des Dreiweiventils wurde anschließend die HCl-Mischung für 20 min beziehungsweise 30 min durch die Waschflaschen geleitet. Die Flußrate wurde auf 20 sccm reduziert um ein möglichst quantitatives Auswaschen des Chlorwasserstoffs sicherzustellen. Das Gewicht der Lösungen in den Waschflaschen wurde nach Abschluß des HCl-Einleitens durch Wiegen bestimmt, um Verluste an Wasser durch Verdunstung zu berücksichtigen. Das Gewicht des gelösten Chlorwasserstoff blieb dabei unberücksichtigt, was aufgrund der geringen Konzentrationen jedoch nur zu einem Fehler von weniger als 0,02% führt. Anschließend wurden dreimal je 25 ml aus jeder Waschflasche entnommen und mit 0,01 molarer Natriumhydroxidlösung (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) gegen Phenolphthalein als Indikator titriert.

Da immer ein Durchbruch in die zweite Waschflasche erfolgte, wurde die Konzentration für vier in Reihe geschaltete Flaschen berechnet. Dabei wurde angenommen, daß jede Flasche die gleiche prozentuale Effizienz beim Auswaschen besitzt. Die Konzentration wurde in zwei voneinander unabhängigen Durchläufen bestimmt. Die Standardabweichungen der Titrations der gleichen Probe lag bei 0,1 bis 2%. Aus den zwei Durchläufen wurde ein HCl-Gehalt der kommerziellen Mischung von $(3,95 \pm 3,3 \cdot 10^{-4})$ Volumenprozent bestimmt. Dies entsprach $(81,1 \pm 1,3)$ % des Sollwerts.

Da die MKS-Massenflußregler für reinen Stickstoff kalibriert sind, muß der angezeigte Fluß bei anderen Gasen oder Gasmischungen mit einem Gaskorrekturfaktor (*GKF*) multipliziert werden. Der *GKF* berechnet sich nach der folgenden Formel:

$$GKF = \frac{0,306 \cdot \sum_i a_i s_i}{\sum_i a_i d_i c_{p,i}} \quad (2.11)$$

Dabei ist a_i der anteilige Fluß des Gases i am Gesamtfluß, s_i der molekulare Strukturfaktor (1,030 für einatomige Gase, 1,000 für zweiatomige Gase), d_i die Dichte unter Normbedingungen und $c_{p,i}$ die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Der *GFK* der HCl-Mischung beträgt demnach 1,39. Die Wärmekapazitäten und Gasdichten wurden dem technischen Handbuch von MKS entnommen (MKS, 2005).

2.8. Kalibration des Massenspektrometers

Die Konzentrationsbestimmung von H₂O₂ erfolgte mittels UV-Absorptionsspektroskopie. Der Aufbau der Adsorptionszelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Ein schwarzer Metallzy-

linder umgibt eine Niederdruck-Zinklampe (Pen Ray Z-800, UVP, Upland, CA, USA), die UV-Strahlung der Wellenlänge 213,9 nm emittiert. Das Licht trifft auf einen Strahlteiler, der einen Teil auf Photodiode 1 lenkt. Der andere Teil durchläuft die Adsorptionszelle (Quarzglas), an deren Ende sich Photodiode 2 befindet. Der Druck innerhalb der Zelle wird mit einem Druckmesskopf gemessen (MKS Baratron, Meßbereich 1000 Torr). Das Signal der Photodiode nach der Zelle I_M dient zur Bestimmung der Konzentration von H_2O_2 gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$[H_2O_2]_{Zelle} = \frac{1}{\sigma \cdot l} \cdot \ln \frac{I_{M,0}}{I_M} \quad (2.12)$$

Dabei ist l die Länge der Zelle (34,5 cm) und σ der Absorptionsquerschnitt von H_2O_2 bei 213,9 nm ($(33,04 \pm 2,17) \cdot 10^{-20}$ cm²/Molekül, Vaghjiani and Ravishankara (1989)). Die Anfangsintensität $I_{M,0}$ wird von Photodiode 1 vor Beginn jedes Experiments bestimmt, wenn sich noch kein H_2O_2 in der Zelle befindet. Da die von der Zinklampe abgegebene Strahlungsintensität während eines Experiments schwankt wird zusätzlich an Photodiode 1 die Intensität I_{Ref} gemessen um die Fluktuationen kompensieren zu können. Gleichung 2.12 wird somit zu:

$$[H_2O_2]_{Zelle} = \frac{1}{\sigma \cdot l} \cdot \ln \frac{I_{M,0} \cdot I_{Ref}}{I_M \cdot I_{Ref,0}} \quad (2.13)$$

Da der Adsorptionsquerschnitt relativ klein ist, sind große Konzentrationen des Absorbers in der Zelle nötig, um eine zufriedenstellende Genauigkeit der Messung zu gewährleisten. Der Gesamtdruck in der Zelle lag bei 60 bis 220 Torr und die H_2O_2 -Konzentration im Bereich von $1 \cdot 10^{14}$ bis $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻³. Diese Konzentrationen sind jedoch zu hoch für die Aufnahme-Experimente. Daher wurde eine Verdünnungsstufe zwischen Zelle und Reaktor installiert. Dieser Aufbau ist ebenfalls in Abbildung 2.2 schematisch wiedergegeben.

Flußregler FC1 durchspült das konzentrierte, flüssige H_2O_2 mit Helium. Die Konzentration wird in der Adsorptionszelle bestimmt. Im Anschluß wird diese Konzentration durch FC2 verdünnt und gelangt über ein Kevlar-Nadelventil, das zur Druckreduzierung dient, in den Reaktor. Das überschüssige Gasvolumen wird über FC3 abgepumpt. Tabelle 2.3 zeigt die typischen Flußraten der Regler im Überblick.

Die Festlegung des Konzentrationsbereichs erfolgte durch die Veränderung der Temperatur des Dampfdrucksättigers, die Feineinstellung durch Veränderung der Flußrate der Regler FC 1-3. Dieser Aufbau ermöglicht die genaue optische Konzentrationsbestimmung, für die hohe Gasphasenkonzentrationen nötig sind, mit der Nutzung niedrigerer, für die Troposphäre relevanter Konzentrationen, zu verbinden.

Die Kalibration für alle anderen Gase erfolgte durch Auswertung des Druckabfalls im Kolben, welcher das stark verdünnte Spurengas (Abschnitt 2.6) enthielt. Zur Regulierung der Konzentration war der Kolben über ein Kevlar-Nadelventil mit dem Reaktor

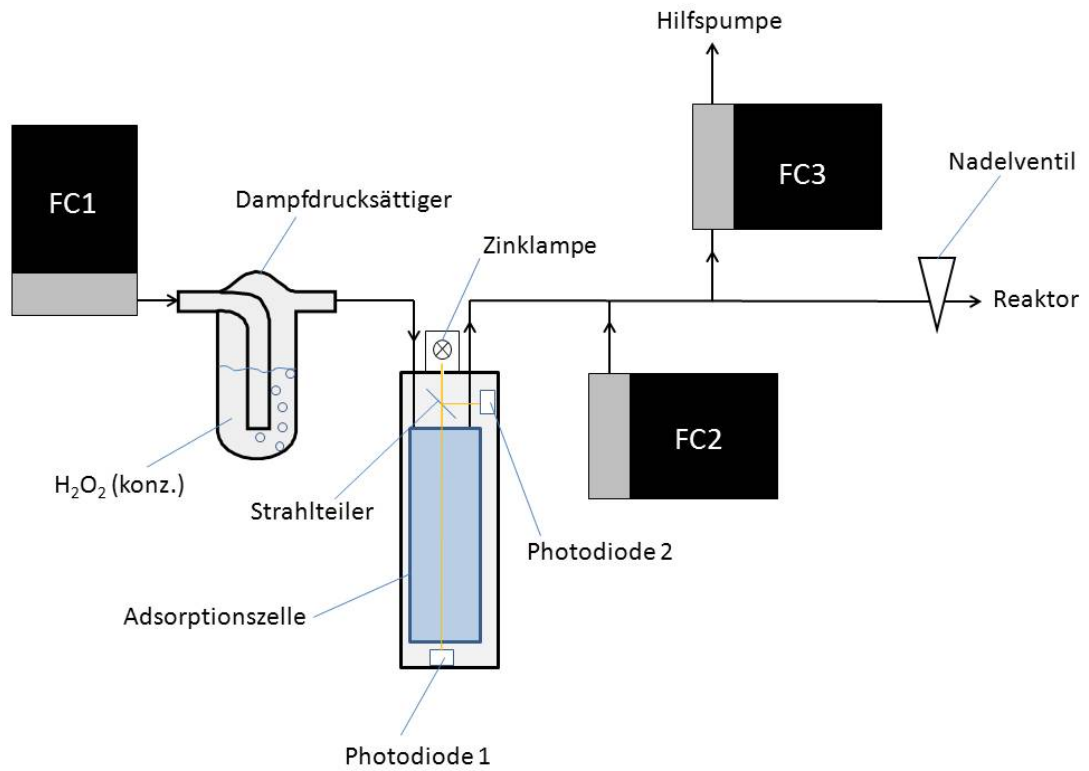


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Adsorptionsmessung und der Verdünnungsstufe für H_2O_2

| Flußregler | Flußrate / sccm |
|---------------------------------|-----------------|
| FC1 | 50 - 100 |
| FC2 | 750 - 950 |
| FC3 | 850 - 950 |
| Fluß zum Injektor 50 - 100 sccm | |

Tabelle 2.3.: Die einzelnen Flußraten in der Verdünnungsstufe

verbunden. Unter der Annahme, daß sich die Gemisch wie ein ideales Gas verhält, folgt aus der allgemeinen Gasgleichung:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\alpha \cdot N_A}{R \cdot T} \cdot V \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p_{Atm}^{Pa}}{p_{Atm}^{Torr}} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t}, \quad (2.14)$$

dabei ist dn/dt der Massenfluß in der Einheit Moleküle pro Zeit, α das Mischungsverhältnis des Spurengases, N_A die Avogadro-Konstante, V das Volumen des Kolbens, p_{Atm}^{Pa} der Normaldruck in Pascal, p_{Atm}^{Torr} der Normaldruck in Torr und Δp die Druckverringierung innerhalb des Glaskolbens im Zeitraum Δt .

2.9. Der Eiswachstumsreaktor

2.9.1. Aufbau

Für die Versuche auf wachsendem Eis wurde der Flußreaktor in Abbildung 2.1 durch den Eiswachstumsreaktor (EWR) ersetzt. Der veränderte Aufbau ist in Abbildung 2.3 schematisch wiedergegeben. Der EWR ähnelt einem Knudsen-Reaktor im Aufbau und ist in drei miteinander verbundene Kammern untergliedert.

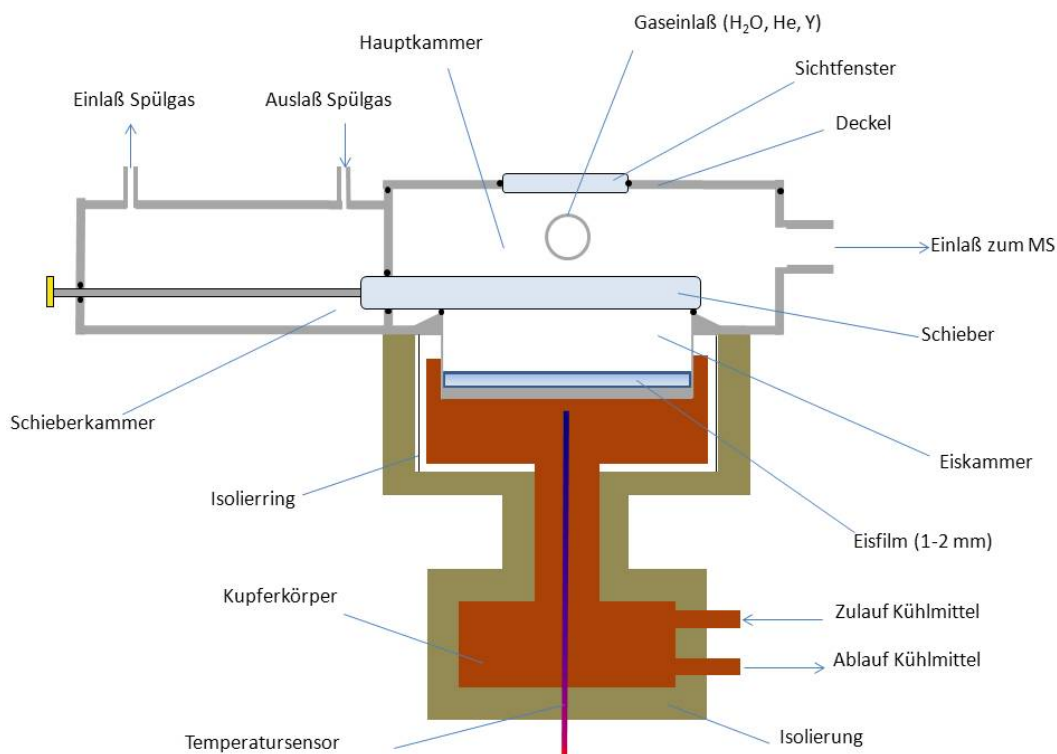


Abbildung 2.3.: Schema des Eiswachstumsreaktors; Y bezeichnet das jeweilige Spurengas

Der eigentliche Reaktor ist aus rostfreiem Stahl gefertigt und ist in insgesamt drei Kammern unterteilt. Zu unterst befindet sich die zylinderförmige Eiskammer (Durchmesser : 4,86 cm, Höhe: 1,3 cm) die durch einen beweglichen Quarzglasschieber von der über ihr liegenden Hauptkammer (Volumen circa 155 cm³) getrennt werden kann. Neben der Hauptkammer befindet sich die Schieberkammer, in welcher der Schieber während der eigentlichen Aufnahmen verbleibt. Die einzelnen Kammern sind mit Viton-Ringen gegeneinander abgedichtet.

Im rechten Winkel zur Bewegungsrichtung des Schiebers befindet sich der Einlaß für sämtliche verwendeten Gase wie Helium, Spurengas und Wasser. An der gegenüberliegenden Wandung befindet sich der Druckmesskopf zur Messung des Gesamtdrucks (Baratron, MKS, Meßbereich 10 Torr). Dem Schieber gegenüber befindet sich der Gasauslaß zum Ion-Molekül-Reaktor und zum Massenspektrometer. Der Boden der Eiskammer und die untersten 4 mm der Wand werden durch den umgebenden Kupferkörper gekühlt. Nicht der gesamte Kupferkörper, sondern nur das untere Teilstück wird von Kühlmittel durchströmt. Diese Bauweise gewährleistet eine möglichst homogene Temperaturverteilung an der Bodenplatte. Die Seitenwände der Eiskammer, die mit dem Kupferblock im Kontakt sind, wurden möglichst dünn gefertigt (0,4 mm), um einerseits optimale Wärmeübertragung zwischen Kupfer und Wand sicherzustellen und andererseits die Kammer von den anderen Reaktorteilen (bei Raumtemperatur) thermisch zu isolieren.

Direkt unter der Bodenplatte der Kammer befindet sich ein Temperaturfühler, welcher zur ungefähren Bestimmung und Überwachung der Arbeitstemperatur genutzt wird. Die Außenwände der Haupt- und Schieberkammer werden mit Heizschnüren (HSS-450°C, Horst, Lorsch, Deutschland) auf circa 27 °C temperiert. Die Schieberkammer wird während des Experiments kontinuierlich mit 100 sccm Helium gespült, das durch die vorhandenen 1/4-Zoll-Anschlüsse eingeleitet und wieder abgepumpt wird.

Zur "Herstellung" des Eises wurde bei Raumtemperatur Wasser (HPLC-Qualität) in die Eiskammer gefüllt (1-2 mm hoch). Anschließend wurde der Schieber geschlossen und die Kammer auf 243 K heruntergekühlt. Das entstehende Eis erschien dem unbewaffneten Auge glatt und durchsichtig. Im Anschluß wurde das Eis auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt. Dabei traten durch thermische Spannungen gelegentlich Risse im Eis auf.

2.9.2. Bestimmung der Eisoberflächentemperatur durch Dampfdruckmessung

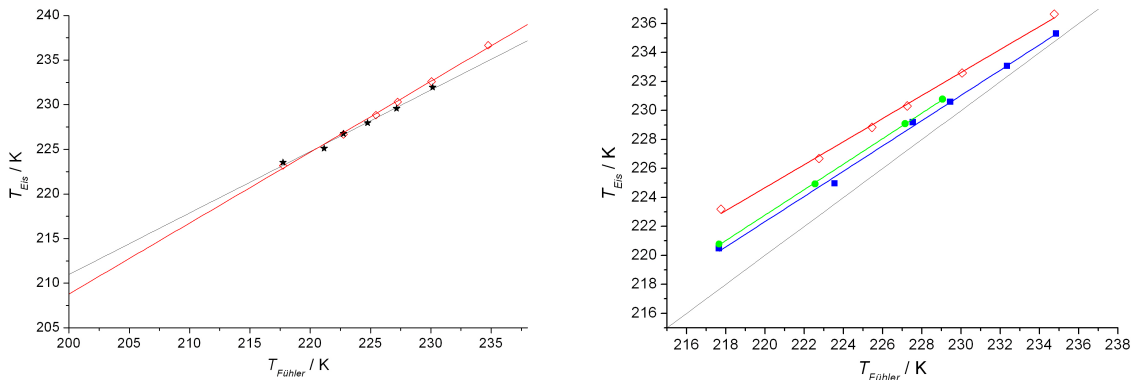
Der Temperatursensor unter der Eiskammer dient nur zur ungefähren Einstellung der Eistemperatur. Die genaue Messung der Eisoberflächentemperatur geschieht durch Messung des Wasserdampfdrucks mit Hilfe des massenspektrometrischen Signals von H₂O

und eines kalibrierten Massenflußreglers. Um den Eisdampfdruck messen zu können wird vor jedem Experiment zunächst das MS-Signal für H_2O kalibriert. Wasser wird im EI-Modus detektiert. Da die Intensität des Signal des hauptsächlich entstehenden Ions H_2^{16}O ($m/z = 18$) zu groß ist und zur Sättigung des Detektors führt, erfolgte die Detektion mittels des Ions H_2^{18}O ($m/z = 20$).

Zum Dosieren des Wasserdampfs dienen zwei Massenflußregler. Um größtmögliche Genauigkeit zu gewährleisten, wurde die Massenflußregler vor Gebrauch eigens für Stickstoff (Werksreferenz) kalibriert. Außerdem wurden zwei Regler mit unterschiedlichen Bereichen verwendet: Der erste für Flußraten von bis 8,4 sccm (Eistemperatur $T \leq 213$ K), der zweite für 8,4-84,0 sccm ($T \geq 213$ K). Mit deren Hilfe wurde zunächst das Massenspektrometer kalibriert. Die zugehörige Kalibrationsgerade ist im Anhang gezeigt. Die Kalibration erfolgt stets bei geschlossenem Schieber. Anschließend wird der Schieber geöffnet und der Wasserdampffluß solange verändert, bis das massenspektrometrische Signal bei wiederholtem Öffnen und Schließen des Schiebers konstant bleibt. Zu diesem Zeitpunkt entspricht der Partialdruck von Wasser $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in der Gasphase scheinbar dem Dampfdruck der Eisoberfläche p_{Eis} . Aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen Gas und Eis (70 bis 95 K) muß dieser Wert jedoch gemäß dem idealen Gasgesetz korrigiert werden, um die Druckzunahme bei der Temperaturerhöhung beim Übergang Eis-Gas zu berücksichtigen. Bei einer Reaktortemperatur T_{EWR} von 300 K und einer Eistemperatur T von 213 K ergibt sich eine Korrektur von 30%. Mit diesem korrigierten Wert erfolgt die Berechnung der Eisoberflächentemperatur. Dazu wurden die Daten von Haynes and Lide (2011) mit einem Polynom sechster Ordnung angefügt (Abbildung im Anhang).

Trotz sorgfältiger Kalibration der Massenflußregler, blieb eine geringe Abweichung zwischen beiden Geräten bestehen. Diese führt mit abnehmender Eistemperatur zu einem größer werdendem Fehler in der Temperaturbestimmung (Abbildung 2.4a). Der Fehler der Temperatur wird bei 200 K daher auf 2 K geschätzt.

Die durch Dampfdruckmessung ermittelte Temperatur lag stets über der am Temperaturfühler gemessenen. Da der Fühler sich unterhalb der Bodenplatte der Eiskammer befindet und vom Kupferblock umschlossen wird, erfaßt er, im Gegensatz zur Eisoberfläche, nicht den Wärmeeintrag der Reaktorwände, die Raumtemperatur haben. Außerdem ist Eis ein guter thermischer Isolator und vermutlich gibt es auch innerhalb des 1 bis 2 mm dicken Films einen Temperaturgradienten zwischen der Oberfläche und dem Eis, das in direktem thermischen Kontakt mit der Bodenplatte ist. Der am Temperaturfühler ermittelte Wert ist also lediglich als untere Grenze für die Oberflächentemperatur zu verstehen. Dies ist in Abbildung 2.4b veranschaulicht. Die am Fühler ermittelte Temperatur ist immer kleiner und die Differenz war umso größer, je dicker das Eis und je kleiner die ermittelten Temperaturen waren.



(a) Temperaturmessung durch Dampfdruckbestimmung auf dem gleichen Eisfilm. Ergebnisse für zwei unterschiedliche Flußregler (rote Rauten: 100sccm-Modell; schwarze Sterne: 10sccm-Modell)

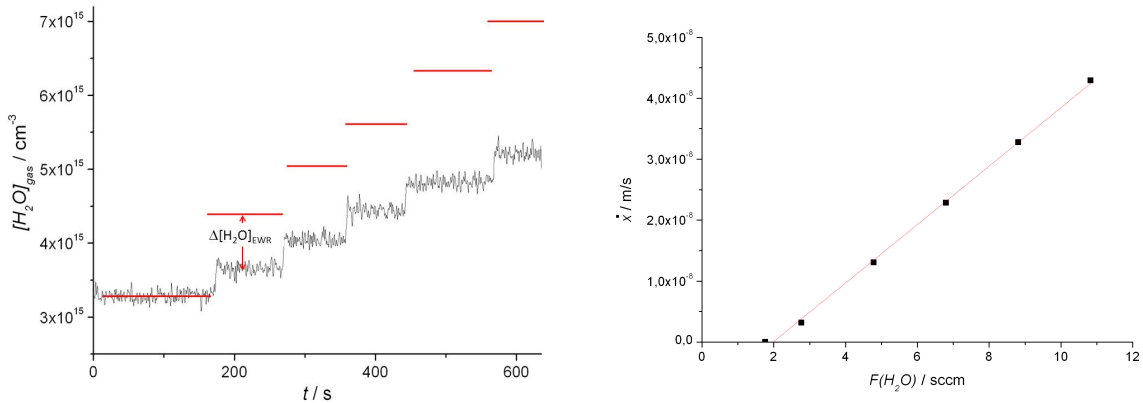
(b) Zusammenhang zwischen Meßfühler-Temperatur und durch Dampfdruckmessung ermittelte Eisoberflächentemperatur für drei verschiedene Eisfilme mit Stärken von ca. 1 mm (blau und grün) und ca. 3 mm (rot); die schwarze Gerade markiert die 1:1-Linie

Abbildung 2.4.: Zur Temperaturmessung mittels Dampfdruckbestimmung

2.9.3. Bestimmung der Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x}

Die Wachstumsgeschwindigkeit des Eises in Abhängigkeit von der im Reaktor vorhandenen Wasserdampfkonzentration wurde für jeden Film vor Beginn der eigentlichen Aufnahme-Experimente bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Konzentration bei geöffnetem Schieber schrittweise erhöht und die resultierende Signalhöhe bei $m/z=20$ aufgezeichnet. Aus der Differenz der Signale bei geschlossenem ("ohne Eis", rote Linien in Abbildung 2.5a) und bei offenem Schieber ("mit Eis", Rohdaten in schwarz) wurde die Anzahl der Wassermoleküle berechnet, die pro Zeit und Fläche auf Eis kondensiert.

Diese Wachstumsgeschwindigkeit war immer direkt proportional zur Wasserdampfkonzentration (bei Übersättigung). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse in Abbildung 2.5b entspricht dabei der benötigten Wasserdampfkonzentration, um das Eis im thermodynamischen Gleichgewicht zu halten. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde durch Bedeckung mit Chlorwasserstoff nicht beeinflusst (näheres dazu siehe Abschnitt 6.1).



(a) Rohdaten zur Berechnung der Eiswachstumsrate (Schieber offen), die roten Linien zeigen die Signalhöhe bei geschlossenem Schieber an. Die Stufen entstehen durch Erhöhung des Wasserdampfstromes durch den Flußregler

(b) Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x} als Funktion des Massenflusses von H_2O

Abbildung 2.5.: Rohdaten und Kalibrationsgerade zur Ermittlung der Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x}

2.9.4. Der maximale meßbare Aufnahmekoeffizient γ_{max} von HCl im EWR

Der Bestimmung von sehr großen Aufnahmekoeffizienten mit einem Flußreaktor oder dem EWR sind bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in der Gasphase Grenzen gesetzt. Erfolgt die Aufnahme eines Spurengases sehr schnell, so verarmt die Gasphase direkt über der Oberfläche an der aufgenommenen Spezies, während die Diffusion aus der übrigen Gasphase zu langsam erfolgt, um dies auszugleichen. So entsteht ein Konzentrationsgradient, der den maximal meßbaren Aufnahmekoeffizienten γ_{max} begrenzt.

Um den diffusionsbegrenzten Koeffizienten γ_{max} zu bestimmen ist eine Oberfläche mit - bezogen auf das betreffende Spurengas - sehr hoher Reaktivität nötig, da Prozesse an der Oberfläche die Aufnahme nicht begrenzen dürfen. Unter diesen Bedingungen ist γ nur noch durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Spurengas-Moleküls in der Gasphase begrenzt.

Um γ_{max} für Chlorwasserstoff zu messen wurde Eis verwendet, daß mit 25 Gewichtsprozent Ammoniak dotiert war. Die Eistemperatur belief sich auf 213 K. Da die Gasphase im EWR konstruktionsbedingt immer Raumtemperatur hat, hat die Eistemperatur keinen Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit. In Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse des

Experiments für zwei unterschiedliche Gesamtgasflüsse F_{ges} zusammengefaßt. Der Druck im Reaktor wurde durch die Anpassung der Pumpleistung über ein Ventil reguliert.

Tabelle 2.4.: Der maximal meßbare Aufnahmekoeffizient im EWR bei verschiedenen Drücken und Gesamtflüssen

| p_{ges} / Torr | γ_{max} | $\Delta\gamma_{max}$ | $F_{ges}/sccm$ |
|------------------|----------------|----------------------|----------------|
| 1,002 | 0,0191 | $9,6 \cdot 10^{-4}$ | 720 |
| 1,503 | 0,0116 | $5,8 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1,997 | 0,0086 | $4,3 \cdot 10^{-4}$ | |
| 2,505 | 0,0068 | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | |
| 0,717 | 0,0169 | $8,4 \cdot 10^{-4}$ | 420 |
| 1,000 | 0,0136 | $6,7 \cdot 10^{-4}$ | |
| 2,000 | 0,0069 | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | |

Die Diffusionsbegrenzung stellt im Bezug auf die Aufnahme eine Art "Widerstand" dar. Ist diese hauptsächlich durch Diffusion begrenzt, so ist nach dem "Widerstandsmodell" (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Kolb et al., 1997) der Kehrwert von γ direkt proportional zum druckabhängigen Diffusionskoeffizienten beziehungsweise zum Gesamtdruck p_{ges} . In Abbildung 2.6 ist der inverse Aufnahmekoeffizient für Gesamtflußraten von 400 sccm und 720 sccm als Funktion des Gesamtdrucks aufgetragen. Bei der höheren Flußrate ist γ_{max} um circa 30% größer (bei 1 Torr Gesamtdruck), daher wurde die Experimente bei Flußraten von 720 sccm durchgeführt.

Der lineare Zusammenhang in Abbildung 2.6 zeigt, das die Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasphase bei hohen Aufnahmekoeffizienten den "Flaschenhals" darstellt und den Koeffizienten auf 0,02 (1 Torr, 720 sccm Gesamtfluß) begrenzt. Der maximale Aufnahmekoeffizient des EWR ist demnach mit dem eines konventionellen Flußreaktors vergleichbar, der unter gleichen Bedingungen ebenfalls bei etwa 0,02 liegt. Allerdings setzt die Diffusionsbegrenzung bereits bei kleineren Koeffizienten ein, so daß die gemessenen Aufnahmekoeffizienten immer als Untergrenzen der tatsächlichen Werte zu verstehen sind.

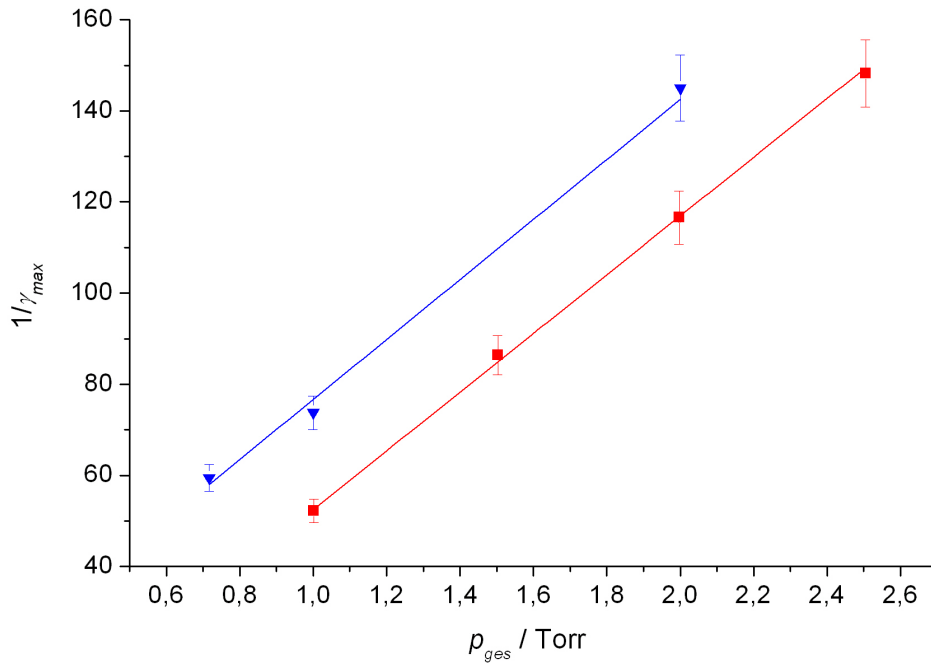


Abbildung 2.6.: Der inverse maximal beobachtbare Aufnahmekoeffizient γ_{max} als Funktion des Gesamtdrucks für Gesamtflußraten von 402 sccm (blau) und 720 sccm (rot)

Da die Geometrie des EWR vergleichsweise komplex und die Gasströmungsmuster in seinem Inneren nicht bekannt sind kann eine Diffusionskorrektur nicht berechnet werden. Der Versuch eine empirische Korrektur zu entwickeln war nicht erfolgreich (Details siehe Abschnitt 6.3).

Kapitel 3.

Theoretische Grundlagen

3.1. Die Adsorption von Gasen auf Oberflächen

Die Adsorption von Gasen auf Festkörperoberflächen wird durch Adsorptionsfunktionen beschrieben, die einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des jeweiligen Gases und der adsorbierten Gasmenge herstellen. Während eines Experimentes wird meist nur die Gasphasenkonzentration $[Y]_{gas}$ variiert, während die Temperatur konstant gehalten wird. Die Funktion adsorbierter Teilchen pro Fläche als Funktion der Gasphasenkonzentration bei konstanter Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. In einer detaillierten Studie werden normalerweise mehrere dieser Adsorptionsisothermen gemessen, um die Temperaturabhängigkeit der Aufnahme interpolieren zu können. Die Teilchen in der Gasphase werden als Adsorptiv, bereits adsorbierte Teilchen als Adsorbat und die adsorbierende Oberfläche als Adsorbens bezeichnet.

Grundsätzlich unterscheidet man bei der Adsorption zwei Kategorien: Physisorption und Chemisorption. Die Physisorption ist gekennzeichnet durch eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts zwischen Adsorptiv und Adsorbat und vollkommen reversibel, das heißt das Adsorbat desorbiert chemisch unverändert, wenn der Partialdruck wieder verringert wird. Die physikalischen Triebkräfte der Physisorption sind die gleichen intermolekularen, relativ unspezifischen Kräfte, die auch für die Kondensation von Flüssigkeiten verantwortlich sind. Das sind vorwiegend van-der-Waals-, Dipol-Dipol-, Londonsche Dispersionskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen. Adsorptionseenthalpien sind daher im Bereich von Kondensationsenthalpien. Die Adsorption von Aceton auf statischem Eis ist eine Beispiel für Physisorption (Winkler et al., 2002).

Bei der Chemisorption dagegen ist die Adsorptionseenthalpie so groß, daß zwischen Adsorbens und Adsorbat Bindungen entstehen, die ionischen oder kovalenten Charakter haben. Somit werden beide Spezies beim Adsorptionsprozess chemisch verändert. Im Unterschied zu einer regulären chemischen Bindung sind die Teilchen auf der Oberfläche jedoch noch beweglich. Chemisorptionen sind oft irreversibel und die Desorption erfolgt

bei Verringerung der Adsorptivkonzentration gar nicht oder nur unvollständig. Ein Beispiel für Chemisorption ist die ionische Adsorption von Chlorwasserstoff auf Eis (vergleiche Abschnitt 1.4.2).

Es existiert eine Vielzahl von Adsorptionsisothermen, die teilweise von sehr unterschiedlichen Prämissen ausgehen (Adamson, 1990). Die einzig für die vorliegende Arbeit relevante ist die Langmuirsche Adsorptionsisotherme, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

3.1.1. Die Langmuir-Isotherme

Der amerikanische Physiker und Chemiker Irving Langmuir stellte im Jahr 1918 die nach ihm benannte Adsorptionsisotherme auf (Langmuir, 1918). Dabei ging er von folgenden Annahmen aus:

- Die adsorbierten Moleküle wechselwirken nicht untereinander.
- Die Bedeckung der Oberfläche besteht maximal aus einer Monoschicht.
- Die Adsorptionsplätze an der Oberfläche sind physikalisch alle gleich (keiner wird bevorzugt besetzt) und die Oberfläche wird in ihren Eigenschaften durch das Adsorbat nicht verändert.

Eine Oberfläche mit N_{max} Adsorptionsplätzen, von denen N mit Gasteilchen besetzt sind, befindet sich mit der Gasphase über ihr im Gleichgewicht. Dann sind die Nettoadsorptions- und Desorptionsflüsse gleich 0: Die Anzahl der Teilchen auf der Oberfläche ändert sich nicht. Allerdings desorbieren ständig Teilchen von der Oberfläche, die sofort durch andere aus der Gasphase wieder ersetzt werden. Die Anzahl der adsorbierenden Teilchen ist also gleich der Anzahl der desorbierenden Teilchen. Der Fluß der adsorbierten Teilchen J_{ads} ist proportional zur Anzahl der unbesetzten Plätze ($N_{max} - N$) und der Konzentration in der Gasphase $[Y]_{gas}$, so daß gilt:

$$J_{ads} = (N_{max} - N) \cdot [Y]_{gas} \cdot k_{ads} \quad (3.1)$$

Der Desorptionsfluß J_{des} ist proportional zur Anzahl der belegten Plätze N :

$$J_{des} = N \cdot k_{des} \quad (3.2)$$

Im Gleichgewicht muß daher gelten

$$N \cdot k_{des} = (N_{max} - N) \cdot [Y]_{gas} \cdot k_{ads} \quad (3.3)$$

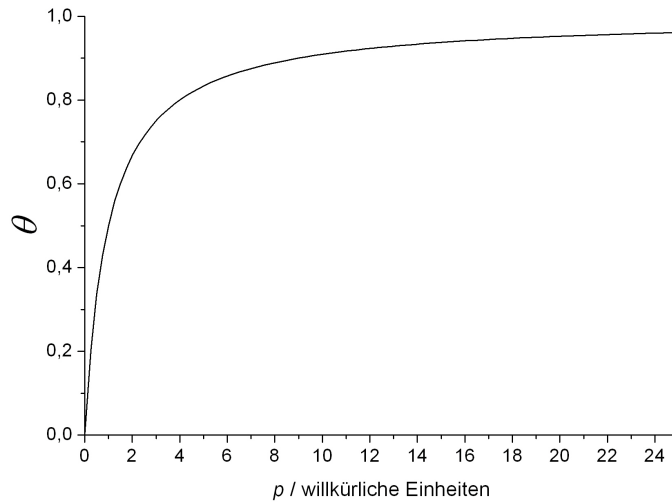


Abbildung 3.1.: Verlauf einer Langmuir-Isothermen

Faßt man k_{ads}/k_{des} zur Langmuir-Konstante K_{Lang} zusammen und definiert den Bedeckungsgrad θ als

$$\theta = \frac{N}{N_{\max}} \quad (3.4)$$

so erhält man durch Auflösen nach θ die Langmuirsche Adsorptionsisotherme:

$$\theta = \frac{K_{Lang} \cdot [Y]_{gas}}{1 + K_{Lang} \cdot [Y]_{gas}} \quad (3.5)$$

Für kleine Gasphasenkonzentrationen, für die $K_{Lang} \cdot [Y]_{gas} \ll 1$ gilt, kann die Langmuirsche Isotherme durch Näherung 3.6 beschrieben werden

$$\theta \approx K_{Lang} \cdot [Y]_{gas} \quad (3.6)$$

Abbildung 3.1 zeigt qualitativ den Verlauf der Isotherme. Ist die Gasphasenkonzentration klein, so gilt annähernd $[Y]_{gas} \propto \theta$, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß ein Molekül des Gases Y, das mit der Oberfläche kollidiert, auf einen Adsorptionsplatz trifft, der bereits mit einem Y-Molekül besetzt ist. Daher wird J_{ads} bei kleinem θ kaum von letzterem beeinflusst (siehe auch Gleichung 3.16).

Mit zunehmenden Konzentrationen flacht die Isotherme jedoch ab, da den mit der Oberfläche kollidierenden Gasteilchen immer weniger freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen und sie bei Kollision mit einem bereits adsorbierten Teilchen zurück in die Gasphase reflektiert werden. Für unendliche hohe Drücke erreicht die Bedeckung den Wert "1" (Oberfläche gesättigt). In der experimentellen Praxis jedoch verliert das Langmuir-Modell bei hohen Konzentrationen seine Gültigkeit, da Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen auftreten. Dadurch kommt es zum Beispiel zu Mehrschichtenadsorption, die

durch andere Isothermen (zum Beispiel BET-Isotherme) beschrieben werden muß, auf die jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll. Wenn es sich bei der untersuchten Oberfläche um Eis handelt, kann dessen Oberfläche bei hohen Konzentrationen zusätzlich durch Phasenübergänge oder Hydratbildung völlig verändert werden.

Eine Variante der Langmuirschen Adsorptionsisotherme ergibt sich, wenn ein Molekül bei der Adsorption in zwei Teilchen dissoziiert.

$$\theta = \frac{\sqrt{K_{Lang,diss} \cdot [Y]_{gas}}}{1 + \sqrt{K_{Lang,diss} \cdot [Y]_{gas}}} \quad (3.7)$$

Diese dissoziative Isotherme gilt allerdings nur wenn die beiden entstehenden Teilchen die gleiche Art Adsorptionsstellen besetzen.

3.1.2. Der Oberflächenakkommodationskoeffizient α und der Aufnahmekoeffizient γ

Nicht jedes Atom oder Molekül, das mit einer unbedeckten Oberfläche kollidiert wird auch akkommodiert. Vielmehr wird nur ein bestimmter Anteil akkommodiert, während der Rest in die Gasphase zurückgestreut wird. Das Verhältnis der kollidierenden Teilchen, die akkommodiert werden, zur Gesamtzahl der Kollision wird als

(Oberflächen-)Akkommodationskoeffizient α bezeichnet (McNaught and Wilkinson, 1997):

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der Kollisionen, die zur Akkommodation auf der Oberfläche führen}}{\text{Gesamtanzahl der Kollisionen von Teilchen mit der Oberfläche}} \quad (3.8)$$

Oberflächenakkommodation oder Adsorption liegt vor, wenn "das mit der Oberfläche kollidierende Gasmolekül weder sofort reagiert noch zurückprallt, sondern in einer Entfernung in der Größenordnung einer chemischen Bindung (circa 10^{-10} m) für eine Dauer, die größer ist als die mittlere Dauer einer (quasi-)elastischen Gas-Oberflächen-Kollision oder eines molekularen Streuprozesses, verbleibt" (Pöschl et al., 2007). Handelt es sich bei der Aufnahme um Physisorption so setzt mit der Adsorption zeitgleich auch die Desorption bereits adsorbierter Teilchen ein. Der experimentell ermittelte Nettowert wird als Aufnahmekoeffizient γ bezeichnet. Bei Beginn der Aufnahme, die mit dem Langmuir-Modell beschrieben werden kann, haben α und γ zum Zeitpunkt $t = 0$ denselben Zahlenwert. Befinden sich Oberfläche und Gasphase am Ende der Adsorption im Gleichgewicht, so erfolgt keine Nettoaufnahme mehr. Sondern es werden aus der Gasphase nur die Moleküle ersetzt, die von der Oberfläche desorbieren. In diesem Fall ist γ gleich 0, während α auch jetzt größer als 0 ist. Experimentell ist nur allenfalls der anfängliche Aufnahmekoeffizient γ_{anf} zugänglich, der eine untere Grenze für α darstellt.

Mathematisch ist γ definiert als das Verhältnis des von einer Oberfläche aufgenommenen Massenflusses von Gasmoleküle pro Sekunde J_{ads} zur Kollisionsfrequenz ω aller Gasteilchen mit der Oberfläche (Howard, 1979):

$$\gamma = \frac{J_{ads}}{\omega} \quad (3.9)$$

Die Kollisionsfrequenz der Teilchen in der Konzentration $[Y]_{gas}$ mit einer Fläche A folgt aus der kinetischen Gastheorie (zum Beispiel Wedler (1997)):

$$\omega = \frac{A \cdot \bar{c} \cdot [Y]_{gas}}{4} \quad (3.10)$$

Die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{c} der Gasteilchen berechnet sich gemäß

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (3.11)$$

Dabei ist R die molare Gaskonstante und M die Molmasse des betrachteten Gases. Der Fluß der Teilchen zur Oberfläche J_{ads} kann aus der Abnahme der Gasphasenkonzentration in einem Reaktor mit dem Volumen V berechnet werden:

$$\frac{dn_{ads}}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} \cdot V \quad (3.12)$$

Kombination von Gleichung 3.10 bis 3.12 ergibt somit:

$$\frac{d[Y]}{dt} = \frac{\gamma \cdot \bar{c}}{4} \cdot \frac{A}{V} \cdot [Y] \quad (3.13)$$

Gleichung 3.13 gilt jedoch nur dann streng, wenn die Diffusion des Spurengases Y sehr schnell erfolgt. Andernfalls verarmt die Gasphase direkt über der Oberfläche durch die Adsorption an Y und die nach Durchströmen des Reaktors gemessene Konzentration entspricht nicht derjenigen welche die Oberfläche "sieht". Für Flußreaktoren mit zylindrischer Geometrie und laminarer Strömung existieren Korrekturmodelle (Brown, 1978) mit der die gemessenen Werte γ_{exp} für die Diffusionslimitierung korrigiert werden können. Für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Flußreaktor gibt es keine Korrekturmodelle, da die Strömungsmuster im Reaktor nicht bekannt sind.

3.1.3. Die Lebensdauer des adsorbierten Zustands τ_{des}

Kollidiert ein Gasteilchen mit einer Oberfläche, ohne daß attraktive Wechselwirkung zwischen beiden vorliegt, so bleibt das Teilchen für die Zeit τ_0 (10^{-13} bis 10^{-12} s) in unmittelbarer Nähe der Oberfläche. Dieser Zeitraum entspricht einer molekularen Schwingung. Sind anziehende Wechselwirkungen vorhanden, so beträgt die durchschnittliche Lebensdauer τ_{des} eines Teilchens auf der Oberfläche bis zur Desorption

$$\tau_{des} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{des}}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Dabei ist ΔH_{des} die Desorptionsenthalpie des Teilchens. Im Fall von Physisorption ist der Betrag der Desorptionsenthalpie gleich dem Betrag der Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} (vollständige Reversibilität), vorausgesetzt, die Adsorption erfolgt barriereelos, was eine gute Näherung für einen Prozeß darstellt, bei dem nur schwache van-der-Waals-Bindungen entstehen. Im Folgenden wird daher in Gleichungen und bei Diskussionen immer von der Adsorptionsenthalpie gesprochen, auch wenn eigentlich die Desorptionsenthalpie gemessen wird.

Beträgt τ_{des} ein Mehrfaches von τ_0 , so war das Teilchen auf der Oberfläche adsorbiert. Die Desorptionslebensdauer kann auch mit Hilfe der Langmuir-Konstante berechnet werden. Zu Beginn der Aufnahme bei $t = 0$ ist der Massenfluß von Gasteilchen zur Oberfläche maximal und wird im Idealfall allein durch die Kollisionsfrequenz ω und den Oberflächenakkommodationskoeffizienten α begrenzt (Li et al., 2001)

$$J_{ads} = \omega \cdot \alpha = \frac{[Y]_{gas} \cdot \bar{c} \cdot \alpha}{4} \quad (3.15)$$

Für eine Oberfläche mit dem Bedeckungsgrad θ erweitert sich dies zu

$$J_{ads} = \frac{[Y]_{gas} \cdot \bar{c} \cdot \alpha}{4} \cdot (1 - \theta) \quad (3.16)$$

Kombination von Gleichung 3.15 mit Gleichung 3.1 für den Fall $N(t = 0) = 0$ (unbedeckte Oberfläche zu Beginn der Adsorption) und Einsetzen von $K_{Lang} = k_{ads}/k_{des}$ ergibt

$$\frac{1}{k_{des}} = \tau_{des} = \frac{4 \cdot K_{Lang} \cdot N_{max}}{\alpha \cdot \bar{c}} \quad (3.17)$$

3.2. Die Hertz-Knudsen-Gleichung

Der Nettofluß von Molekülen zwischen gasförmiger und kondensierter Phase wird benötigt um beispielsweise die Desorptions- und Adsorptionsrate von Wasser auf Eis sowohl im thermodynamischen Gleichgewicht als auch bei Über- oder Untersättigung zu berechnen. Ein einfaches Modell zur Berechnung des Flußes stellt die Hertz-Knudsen-Gleichung dar, die im folgenden hergeleitet wird.

Der Fluß von Wassermolekülen durch eine planare Oberfläche ist durch die kinetische Gastheorie gegeben

$$J = \frac{[H_2O]_{gas} \cdot \bar{c}}{4} \quad (3.18)$$

Durch Anwendung des idealen Gasgesetzes auf Gleichung 3.18 und Einsetzen von Gleichung 3.11 erhält man:

$$J = \frac{1}{4} \frac{p_{H_2O}}{RT} \frac{\sqrt{8RT}}{\sqrt{\pi M}} = \frac{1}{4} \frac{p_{H_2O}}{RT} \frac{\sqrt{2 \cdot 8RT}}{\sqrt{2 \cdot \pi M}} \quad (3.19)$$

Kürzen ergibt somit:

$$J = \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (3.20)$$

Befindet sich eine Eisoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase, muß der Nettofluß Null sein. Das bedeutet, daß sich Adsorptions- und Desorptionsfluß nur im Vorzeichen unterscheiden. Bei der Berechnung des Adsorptionsflusses J_{ads} muß berücksichtigt werden, daß nicht jedes Molekül, daß mit der Eisoberfläche kollidiert, auch aufgenommen wird. Im Gleichgewicht gilt:

$$J_{ads} = J_{des} = J \cdot \alpha \quad (3.21)$$

In Gleichung 3.21 wird implizit die Annahme gemacht, daß J_{ads} und J_{des} prinzipiell unabhängig voneinander sind. Ist die umgebende Gasphase bezogen auf Eis über- oder untersättigt ($p_{Eis} < p_{H_2O}$ beziehungsweise $p_{Eis} > p_{H_2O}$), ist der Nettofluß auf die Oberfläche nach Gleichung 3.20 und 3.21 gegeben durch

$$J_{H_2O} = J_{ads} - J_{des} = \alpha \frac{1}{\sqrt{2\pi MR}} \left(\frac{p_{Eis}}{\sqrt{T_{Eis}}} - \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{T_{gas}}} \right) \quad (3.22)$$

Wenn Gas und Eis die gleiche Temperatur haben, vereinfacht sich Gleichung 3.22 zur Hertz-Knudsen-Gleichung:

$$J_{H_2O} = \alpha \frac{1}{\sqrt{2\pi MRT}} (p_{Eis} - p_{H_2O}) \quad (3.23)$$

Die mittlere Aufenthaltszeit τ_{des} eines Wassermoleküls auf der Eisoberfläche ist nach Gleichung 3.2 und $\tau_{des} = k_{des}^{-1}$ gegeben durch

$$\tau_{des} = \frac{n}{J_{des}} \quad (3.24)$$

Dabei ist n die Anzahl der Wassermoleküle pro Eisfläche (circa 10^{15} cm^{-2}).

3.3. Das Trapping-Modell

Kärcher and Basko (2004) entwickelten ein semiempirisches Modell um die Aufnahme von Spurengasen auf wachsendem Eis zu beschreiben. Diese Art der Aufnahme bezeichnen

die Autoren als Trapping. Der Begriff "Trapping" wird definiert als "irreversible, nicht-reaktive Aufnahme eines Spurengases durch feste Partikel [oder Oberflächen], die durch einen äußeren Zwang wachsen" (Kärcher et al., 2009). Die physikalischen Größen, die mit Hilfe des Modells berechnet und auch in Laborexperimenten direkt bestimmt werden können, sind der experimentelle Nettoaufnahmekoeffizient während des Eiswachstums γ_{trapp} , der Fluß der aufgenommenen Moleküle J_{trapp} und der Molenbruch des Spurengases im Eis X_{trapp} .

Mechanistisch läuft Trapping in zwei Schritten ab: Zunächst erfolgt die Akkomodation / Adsorption des Spurengases auf der Eisoberfläche. In einem zweiten Schritt erfolgt der Einschluß des Gasmoleküls in den Eisfestkörper durch weitere Monoschichten von Wassermolekülen, die in einer übersättigten Atmosphäre auf dem Eis kondensieren und es wachsen lassen. Kärcher and Basko (2004) wählten für das Adsorptionsmodell eine ungesättigte, lineare Adsorptionsisotherme. Kärcher et al. (2009) ersetzen diese durch die Langmuir-Isotherme, die für hohe Gasphasenkonzentrationen in Sättigung geht, und eine bessere Näherung für das Adsorptionsverhalten vieler Gase darstellt als das ungesättigte Modell. Das Trapping-Modell wurde zwar zur Analyse von Labor- und Felddaten von Salpetersäure entwickelt, kann jedoch, worauf die Autoren explizit hinweisen, prinzipiell auch auf andere Spurengase angewendet werden, die Trapping-Verhalten zeigen.

Auf eine detaillierte Herleitung des Modells soll in dieser Stelle verzichtet werden, dazu sei auf die Originalliteratur verwiesen. Vielmehr sollen in den folgenden Abschnitten die zugrundeliegenden Prinzipien und Charakteristika des Modells anhand wichtiger physikalischer Größen wie X_{trapp} , γ_{trapp} und J_{trapp} mit besonderem Schwerpunkt auf den für die Auswertung der Experimente im EWR relevanten Bedingungen erläutert werden. Der Koeffizient γ_{trapp} beschreibt nicht die Aufnahmekinetik eines Gases auf einer unbedeckten Oberfläche und ist nicht identisch mit dem zeitabhängigen $\gamma(t)$ bei alleiniger Adsorption an der Oberfläche.

3.3.1. Physikalische Grundlagen des Modells

Kärcher et al. (2009) stellen die Gleichungssysteme sowohl für sphärische Partikel als auch für planare Eisoberflächen auf. Physikalisch besteht zwischen diesen Lösungen kein Unterschied, sie unterscheiden sich lediglich in der mathematischen Beschreibung der Oberflächengeometrie.

Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Prozesse die beim Trapping ablaufen. Das Spurengas diffundiert in Richtung der Eisoberfläche mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{c} . Seine Konzentration in sehr großer ("unendlicher") Entfernung von der Oberfläche wird durch $[Y]_{gas}$ gekennzeichnet, während seine Konzentrationen direkt an der Phasengrenze $[Y]_+$ beträgt. Das Gas wird auf der Oberfläche adsorbiert, die mit der

Geschwindigkeit \dot{x} wächst. Die maximal mögliche Teilchendichte von Y im Eis wird mit n^* bezeichnet. Sie stellt die Löslichkeitsgrenze des Gases Y im *während des Trappings gewachsenen* Eisfestkörper dar. Ersten Erkenntnissen von Kärcher et al. (2009) zufolge ist n^* jedoch *nicht* identisch mit der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze von Y in einem Eiseinkristall, sondern höher, möglicherweise weil das im Eis "eingebaute" Spurengas zu Gitterdefekten führt oder die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts kinetisch gehemmt ist.

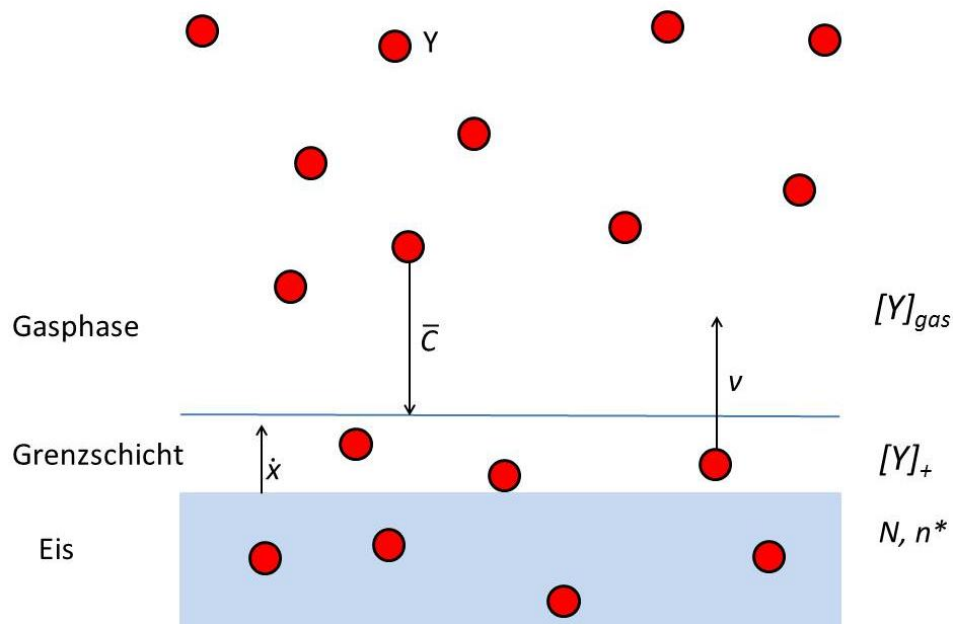


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Trapping-Modells von Kärcher et al. (2009) mit wichtigen Kenngrößen, adaptiert von Kärcher et al. (2009)

Die Eisoberflächenschicht wird mathematisch nicht aufgelöst, sondern die Gasphase geht unmittelbar in den Eisfestkörper über. Daher werden Vorgänge, wie Diffusion von der Oberfläche in den Festkörper und umgekehrt oder das Lösen des Gasen in einer quasiflüssigen Schicht, die Adsorptions- und Desorptionsraten beeinflussen, nicht explizit aufgelöst. Stattdessen werden alle Einzelprozesse in einem einzigen empirischen Parameter zusammengefaßt, der sogenannten Fluchtgeschwindigkeit ("escape velocity") v . Die Fluchtgeschwindigkeit ist letztlich ein Maß für die Desorptionsrate unter Einbeziehung aller Vorgänge auf der Oberfläche oder im Festkörper.

Ist die Fluchtgeschwindigkeit v groß gegen die Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x} so ist es sehr wahrscheinlich, daß ein beliebiges adsorbiertes Molekül von der Oberfläche desorbiert, bevor es von Wassermolekülen eingeschlossen wird. Ist v dagegen viel kleiner als \dot{x} , so wird ein Großteil der Teilchen auf der Oberfläche beim Wachsen von Wassermolekülen eingeschlossen. Da in die Fluchtgeschwindigkeit auch die Lebensdauer des adsorbierten

Zustandes τ_{des} eingehen muß, und τ_{des} und die Temperatur antikorreliert sind (Gleichung 3.14), wird auch zwischen Fluchtgeschwindigkeit und Temperatur eine Antikorrelation erwartet.

Die Gleichungen, die die Eiswachstumskinetik beschreiben, wurden der Literatur entnommen (vergleiche Pruppacher and Klett (1997), Seite 680). Von diesem theoretischen Ansatz ausgehend leiten Kärcher et al. (2009) durch Bilanzierung der Flüsse von im Eis eingeschlossenen und desorbierenden Molekülen (J_{trapp} beziehungsweise J_{des}) allgemeine Lösungen für γ_{trapp} , X_{trapp} und andere Parameter her (siehe Tabelle 3.1). Um die Darstellung des Modells zu vereinfachen und anschaulicher zu gestalten wird die Trapping-Effizienz ε definiert als

$$\varepsilon = \frac{\gamma_{trapp}}{\alpha} = \frac{n_{Eis}/[Y]_{gas}}{\alpha\bar{c}/4\dot{x}} \quad (3.25)$$

Dabei ist n_{Eis} die Teilchendichte des getrappten Gases Y im gewachsenen Eis. Alternativ kann ε auch dargestellt werden als

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \xi + \frac{\alpha\bar{c}}{4\dot{x}} \cdot \frac{[Y]_{gas}}{n^*}} \quad (3.26)$$

Mit ξ wird dabei das Verhältnis von Flucht- zu Eiswachstumsgeschwindigkeit bezeichnet:

$$\xi = \frac{v}{\dot{x}} \quad (3.27)$$

Zur Unterscheidung verschiedener Trapping-Kinetiken ist ξ eine nützliche Größe, wie in Abschnitt 3.3.2 aufgezeigt wird. Die Lösungen des Modells sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben. Es sind nur die Gleichungen für planare Geometrie aufgeführt, da nur diese für die Auswertung der EWR-Daten relevant sind.

Tabelle 3.1.: Lösungen des Trapping-Modells für planare Geometrie

| Variable | Allgemeine Lösung | Begrabungsgrenze | Adsorptionsgrenze | |
|------------------|---|--|---|--|
| | | | ungesättigt | gesättigt |
| ε | $\frac{1}{1 + \xi + \frac{\alpha\bar{c}}{4\dot{x}} \cdot \frac{[Y]_{gas}}{n^*}} = \frac{n_{Eis}/[Y]}{\alpha\bar{c}/4\dot{x}}$ | 1 | $\frac{\dot{x}}{v}$ | $\frac{4\dot{x}}{\alpha\bar{c}} \frac{n_*}{[Y]_{gas}}$ |
| γ_{trapp} | $\alpha \cdot \varepsilon$ | α | $\alpha \frac{\dot{x}}{v}$ | $\frac{4\dot{x}}{\bar{c}} \frac{n_*}{[Y]_{gas}}$ |
| J_{trapp} | $n_{Eis} \cdot \dot{x} = \varepsilon \frac{[Y] \cdot \alpha\bar{c}}{4}$ | $[Y]_{gas} \frac{\alpha\bar{c}}{4}$ | $[Y]_{gas} \frac{\alpha\bar{c}}{4} \frac{\dot{x}}{v}$ | $\dot{x} \cdot n^*$ |
| X_{trapp} | $v_w \cdot [Y]_{gas} \cdot \varepsilon \cdot \frac{\alpha\bar{c}}{4\dot{x}}$ | $v_w [Y]_{gas} \frac{\alpha\bar{c}}{4\dot{x}} = \frac{\alpha}{\alpha_w} \frac{\bar{c}}{c_w} \frac{p_{gas}}{e_{isi}}$ | $v_w [Y]_{gas} \frac{\alpha\bar{c}}{4v}$ | $v_w \cdot n^*$ |

Tabelle 3.2.: Randbedingungen für die Grenzfälle des Trapping-Modells; die letzte Zeile bezieht sich auf Gleichung 3.26 die zur Berechnung der Trapping-Effizienz ε dient

| Begrabungsgrenze | Adsorptionsgrenze | |
|---|---|---|
| | ungesättigt | gesättigt |
| $\dot{x} \rightarrow \infty$ | $\dot{x} \rightarrow 0$ | $\dot{x} \rightarrow 0$ |
| $v \rightarrow 0$ | $v \rightarrow \infty$ | $v \rightarrow \infty$ |
| $\xi \rightarrow 0$ | $\xi \rightarrow \infty$ | $\xi \rightarrow \infty$ |
| | $[Y]_{gas} \rightarrow 0$ | $[Y]_{gas} \rightarrow \infty$ |
| $\xi \approx \frac{\alpha \bar{c}}{4\dot{x}} \cdot \frac{[Y]_{gas}}{n^*} \ll 1$ | $\frac{\alpha \bar{c}}{4\dot{x}} \cdot \frac{[Y]_{gas}}{n^*} \ll \xi$ | $\frac{\alpha \bar{c}}{4\dot{x}} \cdot \frac{[Y]_{gas}}{n^*} \gg \xi$ |

3.3.2. Grenzfälle und Eigenschaften des Trapping-Modells

Die vollständige Lösung des Modells enthält die zwei Unbekannten v und n^* , die nicht berechnet werden können und daher aus experimentellen Daten ermittelt werden müssen. Für die praktische Anwendung des Modells auf die Daten ist es daher sinnvoll, die Eigenschaften des Modells zu analysieren und bestimmte Grenzfälle zu definieren, um die Anzahl der Unbekannten zu reduzieren. Dies ermöglicht v und n^* aus Labor- und Felddaten zu berechnen. Die entsprechenden Randbedingungen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Näherungen erläutert.

Begrabungsgrenze

Aus Gleichung 3.25 und 3.26 ist ersichtlich, daß ε Werte zwischen "0" und "1" annehmen kann. Wächst das Eis sehr schnell ($\dot{x} \gg \frac{\alpha \bar{c}[Y]_{gas}}{4 \cdot n^*}$ und $\dot{x} \gg v$) so werden 100% der Moleküle, die auf der Oberfläche adsorbieren im Festkörper eingeschlossen ($\varepsilon=1$). Der Trappingkoeffizient γ_{trapp} konvergiert dann gegen α , dies bedeutet, die Gesamtaufnahme J_{trapp} wird nur noch durch die Effektivität des Adsorptionsschritts begrenzt. Während γ_{trapp} durch α begrenzt wird ist J_{trapp} bei konstanter Temperatur rechnerisch allein durch die Gasphasenkonzentration $[Y]_{gas}$ begrenzt. Das Verhältnis von Flucht- zu Wachstumsgeschwindigkeit ξ konvergiert gegen Null. Unter diesen Bedingungen spricht man von der Begrabungsgrenze ("burial limit"). X_{trapp} und \dot{x} sind antikorreliert, da J_{trapp} durch $[Y]_{gas}$ gegeben ist und sich nicht mehr erhöht, während die aufgenommene Stoffmenge

an Wasser weiter proportional zu \dot{x} steigt. Deshalb wird Y mit steigender Wachstumsrate lediglich stärker "verdünnt". Die Lösung des Modells um den Molenbruch X_{trapp} zu berechnen ist für diese Grenze identisch mit der von Domine et al. (1995) am Beispiel von Chlorwasserstoff aufgestellten Gleichung für sehr große Wachstumsraten. X_{trapp} wird durch die Kinetik bestimmt, das heißt durch das Verhältnis der Partialdrücke von Y und Wasser in der Gasphase (Cokondensation).

Die Begrabungsgrenze kann mit dem EWR und den in Kapitel 2 beschriebenen Fluß- und Druckverhältnissen nicht untersucht werden, da die Diffusionsgeschwindigkeit den maximal meßbaren Aufnahmekoeffizienten auf 0,02 beschränkt, der Oberflächenakkommodationskoeffizient der meisten atmosphärischen Spurengase auf Eis jedoch circa eine Größenordnung höher ist.

Die Adsorptionsgrenze

Ein anderer Grenzfall liegt vor, wenn \dot{x} sehr klein ist oder gegen 0 konvergiert. Der Quotient ξ ist dann sehr viel größer als 1 ($\dot{x} \ll v$) und es werden - verglichen mit einem System an der Begrabungsgrenze - nur sehr wenige Moleküle aufgenommen ($\epsilon \ll 1$). Die Parameter ϵ , γ_{trapp} und J_{trapp} sind unter diesen Bedingungen alle direkt proportional zu \dot{x} , daß heißt je schneller das Eis wächst, desto mehr Moleküle werden aufgenommen. Der Molenbruch X_{trapp} ist unabhängig von \dot{x} , da sowohl J_{trapp} als auch J_{H_2O} mit \dot{x} skalieren. Für den Grenzfall $\xi \rightarrow \infty$ geht das Trapping in reine Oberflächenadsorption über und man erhält das Langmuirsche Adsorptionsmodell. Daher spricht man unter diesen Bedingungen von der Adsorptionsgrenze. Der Übergang zwischen Begrabungs- und Adsorptionsgrenze findet bei $\xi \approx 1$ statt (Abbildung 3.3). An der Adsorptionsgrenze sind jedoch nochmals zwei unterschiedliche Fälle zu unterscheiden: gesättigte und ungesättigte Oberfläche.

Ist die Oberfläche ungesättigt ($\theta \ll 1$) so sind ϵ , γ_{trapp} , J_{trapp} und X_{trapp} invers proportional zur Fluchtgeschwindigkeit v des Moleküls, das heißt je schneller die Spurengasmoleküle den Bereich der Oberfläche oder des Festkörpers verlassen und wieder in die Gasphase gelangen, desto geringer fällt die Aufnahme durch Trapping aus. J_{trapp} ist direkt proportional zur Gasphasenkonzentration $[Y]_{gas}$, weil die Anzahl der adsorbierten Moleküle im ungesättigten Bereich der Isotherme näherungsweise direkt proportional zu $[Y]_{gas}$ ist (siehe Gleichung 3.6. Die Gleichung für J_{trapp} erinnert stark an Gleichung 3.16 für J_{ads} im Langmuir-Fall mit ϵ beziehungsweise der Anzahl freier Adsorptionsplätze (als $1-\theta$) als unabhängigem Parameter. Die Proportionalität von γ_{trapp} und J_{trapp} zu α erklärt sich ebenfalls durch die Proportionalität von θ , da $\theta \propto K_{Lang} \propto \alpha$ (vergleiche hierzu Gleichungen 3.6 und 3.16)

Ist die Oberfläche dagegen gesättigt ($\theta \approx 1$), so steigt die Anzahl der adsorbierten Moleküle des Gases Y bei einer Erhöhung von $[Y]_{gas}$ nicht mehr. Vielmehr wird die

Kollisionsfrequenz ω zwischen den Molekülen und der Oberfläche erhöht, während J_{ads} und J_{trapp} konstant bleiben. Als Konsequenz dessen sind γ_{trapp} und ε invers proportional zu $[Y]_{gas}$ (siehe Gleichung 3.9). Für gesättigte Oberflächen sind alle Parameter zudem direkt proportional zur maximalen Teilchendichte n^* von Y im Eis, die eine Löslichkeitsgrenze von Y im Eis darstellt. Laborexperimente von Ullerstam and Abbatt (2005) mit HNO_3 deuten darauf hin, daß n^* nicht identisch ist mit der Löslichkeit eines Gases im Eis, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Aufnahme durch Trapping ist an der gesättigten Adsorptionsgrenze durch n^* begrenzt, da $J_{\text{H}_2\text{O}}$ nicht groß genug ist um die Teilchendichte von Y im Eis auf Werte unterhalb von n^* zu verdünnen. Daher werden die größten Molenbrüche an der Adsorptionsgrenze für $\theta=1$ erwartet.

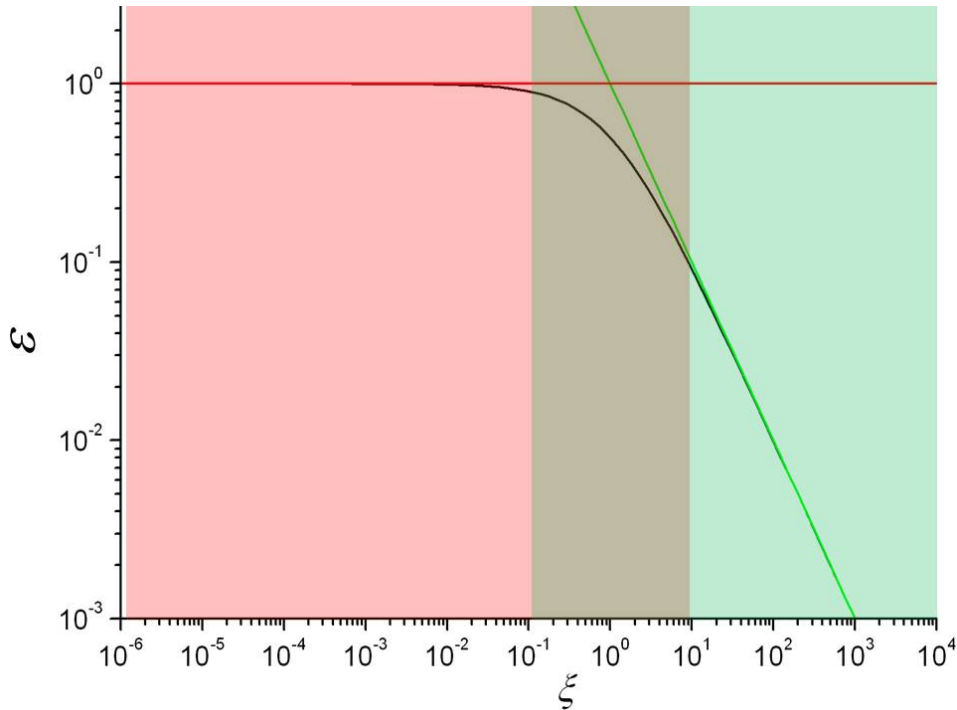


Abbildung 3.3.: Trapping-Effizienz ε als Funktion von ξ . Die rote Linie stellt die Näherung von ε für die Begrabungsgrenze, die grüne Linie für die Adsorptionsgrenze dar und die schwarze Kurve entspricht der allgemeinen Lösung. Die Berechnungen erfolgten mittels der in Tabelle 3.1 aufgeführten Gleichungen und den folgenden, für HNO_3 typischen Werten für die benötigten physikalischen Größen (Kärcher et al., 2009): $\alpha = 0,3$, $\bar{c} = 300 \text{ m/s}$, $\dot{x} = 10^{-8} \text{ m/s}$, $[Y]_{\text{gas}} = 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n^* = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (entspricht einem Molenbruch $X_{\text{trapp,max}}$ von circa $3 \cdot 10^{-6}$). Der Übergang (grau) zwischen Begrabungsgrenze (rotunterlegter Bereich) und Adsorptionsgrenze (grünunterlegter Bereich) erfolgt ungefähr zwischen $\xi=0,1$ und $\xi=10$. Die Temperatur geht über die mittlere thermische Geschwindigkeit \bar{c} und die Fluchtgeschwindigkeit $v(T)$ in die Rechnung ein. Die Abhängigkeit der Variablen v kann beim gegenwärtigen Kenntnisstand nicht berechnet werden, sondern muß aus experimentellen Daten berechnet werden. Sie ist jedoch sehr wahrscheinlich mit der Temperatur korreliert. Insgesamt ist daher eine Verringerung von ε mit steigender Temperatur zu erwarten.

Kapitel 4.

Aufnahme von H_2O_2 auf statischen Eisoberflächen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Aufnahme von H_2O_2 auf statischen Eisoberflächen vorgestellt. Da die in der Betriebsart CI gewonnenen Rohdaten (gemessen von Dr. N. Pouvesle, Pouvesle et al. (2010)) ein für nichtreaktive Aufnahme unerwartetes Profil zeigten, waren neue Experimente zur Validierung der Daten und ihrer Analyse nötig, worin der Beitrag der vorliegenden Arbeit besteht. Diese Experimente, ihre Durchführung und Resultate werden im Einzelnen besprochen. Ferner werden die erzielten Ergebnisse mit der Literatur verglichen und Unterschiede diskutiert. Die atmosphärische Relevanz der Aufnahme von H_2O_2 auf Eis vor dem Hintergrund der neuen Erkenntnisse untersucht und neu bewertet.

4.1. Durchführung der Experimente

Die Experimente wurden in einem Flußreaktor durchgeführt, wie in Kapitel 2 beschrieben. Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch einen Rohdatensatz der Adsorption und Desorption von H_2O_2 auf einem statischen Eisfilm. Die Detektion von H_2O_2 erfolgte durch chemische Ionisation mit $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen bei m/z 53 und 71.

Während des Experiments wird H_2O_2 durch den beweglichen Injektor in das System geleitet. Zu Beginn ragt das Ende des Injektors über den massenspektrometerseitigen Rand des Eisfilms hinaus, so daß es zu keiner Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und Eis kommt:

Die gemessene Gasphasenkonzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_{gas}$ ist konstant. Zum Zeitpunkt $t = 90$ s wird der Injektor 10 cm zurückgezogen, wobei eine Eisfläche von 80 cm^2 dem H_2O_2 -Fluß ausgesetzt wird. Die Gasphasenkonzentration sinkt durch die Adsorption von H_2O_2 auf der unbedeckten Oberfläche schlagartig ab und steigt mit zunehmender Oberflächenbedeckung langsam wieder an, kehrt scheinbar jedoch nicht wieder auf ihren Ausgangswert zurück.

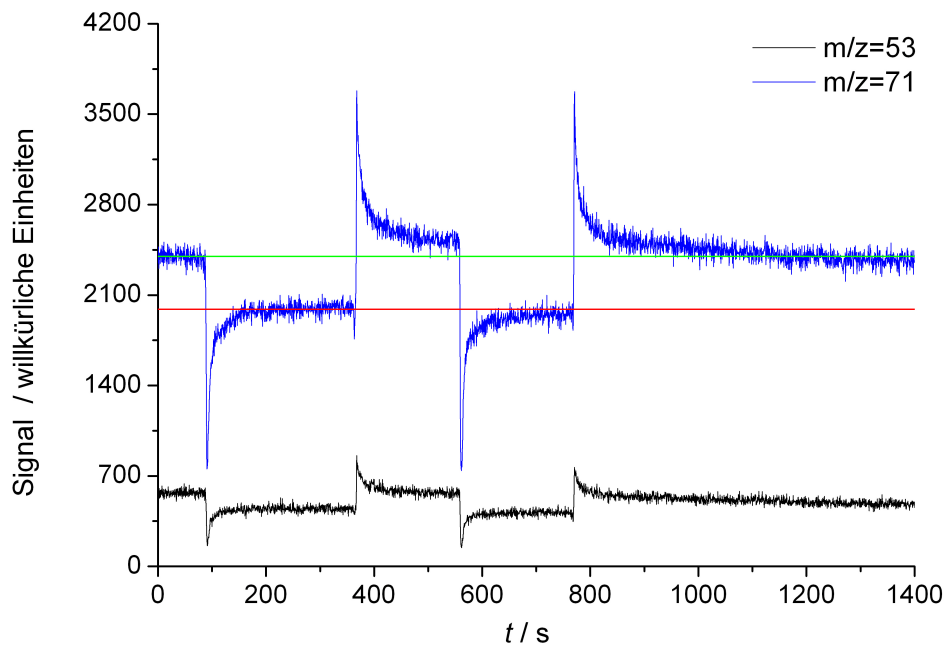


Abbildung 4.1.: Rohdaten eines Aufnahme-Experiments von H_2O_2 auf einer statischen Eisoberfläche von 80 cm^2 bei 213 K ; Die Detektion mittels chemischer Ionisation bei $m/z = 53$ und 71 . Die rote Linie entspricht der Basislinie für die Integration des Adsorptionspeaks, die grüne derjenigen für die Integration des Desorptionspeaks (Einzelheiten siehe Text)

Dieser Versatz ΔI zwischen Signal vor Beginn der Adsorption und nach deren Ende tritt unabhängig davon auf, wie lange die Aufnahme dauert und ob das Eis zum ersten oder wiederholten Male H_2O_2 ausgesetzt wird. Der Versatz tritt bei Masse/Ladungsverhältnisse 53 und 71 gleichermaßen auf. Zur Zeit $t = 370 \text{ s}$ wird der Injektor wieder in Nullstellung positioniert. Die einhergehende Erniedrigung der H_2O_2 -Konzentration über dem Eisfilm führt zur Desorption des adsorbierten H_2O_2 bis die Oberfläche wieder unbedeckt, und $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gas}}$ wieder auf den Ausgangswert vor Beginn der Aufnahme gesunken ist. Typischerweise werden für jede Konzentration zwei bis vier Adsorptions-/Desorptionspaare aufgezeichnet. Die Fläche der Peaks wird durch Integration bestimmt und in eine Oberflächenkonzentration umgerechnet. Die Aufnahme wurde bei $203, 213, 223$ und 228 K und für Konzentrationen von $7,0 \cdot 10^9$ bis $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt.

Der beschriebene Signalverlauf ist für ein Molekül, daß nicht-reaktiv auf der Oberfläche atypisch und läßt sich mit Adsorption allein nicht erklären. Bei der Untersuchung anderer Moleküle, die per Wasserstoffbrückenbindungen auf Eis adsorbieren, wurde kein Versatz ΔI im Signal beobachtet (Winkler et al., 2002; Hessberg et al., 2008; Sokolov and Abbatt, 2002b; Kerbrat et al., 2007). Daher stellte sich die Frage, ob die Signalform physikochemische Vorgänge auf einer Eisoberfläche widerspiegelt oder durch

andere Einflußfaktoren bestimmt wird. Um dies zu untersuchen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Kontrollexperimenten durchgeführt.

4.2. Ursache der Empfindlichkeitsänderungen in des Massenspektrometers

Eine potentielle Erklärung für das Auftreten von ΔI wäre eine kontinuierliche Reaktion von H_2O_2 mit einer unbekanntem Verunreinigung auf oder im Eisfilm, die zu einer konstanten Verlustrate führt. Da das Glasinnenrohr jedoch vor jeder Verwendung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt und anschließend mit hochreinem Wasser bis zur Neutralität sorgfältig gewaschen wurde und zur Erzeugung des Eisfilms HPLC-reines aus verschiedenen Quellen (Merck LiChrosolv, Roth Rotisolv, verschiedene Chargen; Wasser aus der Aufbereitungsanlage Purelab Ultra (Vivendi, Ransbach-Baumbach, Deutschland), Restwiderstand 18,2 M Ω) verwandt wurde, ohne das hinsichtlich der Signalform eine Veränderung eintrat, wurden reaktive Verunreinigungen als Ursache ausgeschlossen. Eine weitere hypothetische Erklärung ist die Diffusion von adsorbierten H_2O_2 -Molekülen in eine quasiflüssige Schicht oder via Venen und Knoten in den Eisfestkörper. In diesem Fall müßte sich γ direkt proportional zum Kehrwert der Quadratwurzel der Aufnahmezeit $1/\sqrt{t}$ verhalten (Huthwelker et al., 2006). Die Signalintensität ist jedoch, wie in Abbildung 4.1 klar zu erkennen nach dem Adsorptionspeak völlig konstant. Folglich ist γ ebenfalls konstant und diffusive Aufnahme als Erklärung ebenfalls nicht zutreffend.

Um Aufnahme in wachsendes Eis ("Trapping") auszuschließen wurden einige wenige Experimente durchgeführt, bei denen der Trägergasstrom bezogen auf Eis 20-40% untersättigt beziehungsweise überhaupt nicht befeuchtet war, so daß der Film vom reaktorfernen Ende beginnend zu sublimieren begann. Jedoch wurde der Signalversatz auch unter diesen Bedingungen gleichermaßen beobachtet. Trapping kommt deshalb als Erklärung ebenfalls nicht in Betracht.

Eine mögliche Erklärung ist, daß das Auftreten von ΔI nicht mit physikalischen oder chemischen Prozessen auf der Eisoberfläche zusammenhängt, sondern vielmehr mit den Charakteristika der CI.

Abbildung 4.2 zeigt die Rohdaten eines Experiments, bei dem neben den Produktionen auch die primären Flourid-Wasser-Cluster detektiert wurden.

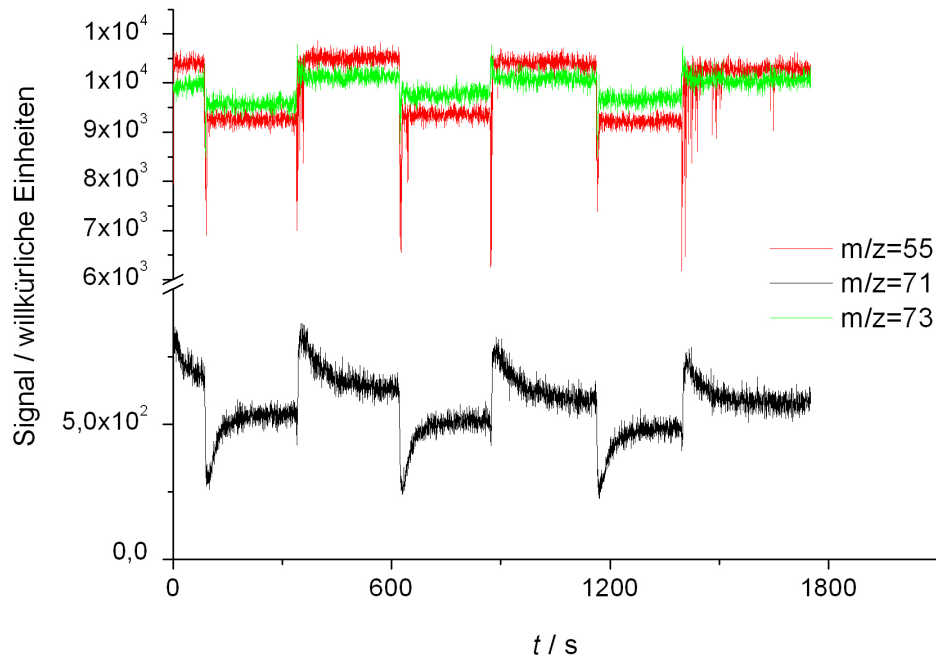


Abbildung 4.2.: Rohdaten eines Experiments im CIMS-Modus mit Signalen der Primärionen (rot, grün)

Deutlich sind auch in den Primärionen die "Stufen" in den Signalen zu erkennen. Das deutet darauf hin, daß sich die Konzentration der Cluster bei Änderung der Injektorposition ebenfalls verändert.

Sehr wahrscheinlich laufen folgende Prozesse bei Veränderung der Injektorposition ab: Durch den Injektor strömt trockenes Helium, in welches H_2O_2 eingemischt ist. Befindet sich das Injektorende vor Beginn einer Adsorption, dann wird die relative Feuchtigkeit im IMR durch das trockene Helium auf einen Wert unterhalb von 100% erniedrigt. Befindet sich das Injektorende dagegen über dem Eisfilm, so befeuchtet das Eis auch den Heliumfluß aus dem Injektor, und zwar in umso größerem Maße, je weiter der Injektor zurückgeschoben wurde (das heißt je länger die Kontaktzeit war). Im fraglichen Feuchtigkeitsbereich wird die Empfindlichkeit der Detektion verringert, wenn die Feuchtigkeit steigt (ΔI steigt mit Abstand des Injektors zur Nullstellung). Wenn diese Hypothese korrekt ist, so sollte eine Vervielfachung der relativen Feuchtigkeit im IMR das Ausmaß der durch die Injektorbewegung hervorgerufenen Feuchtigkeitsänderung und der einhergehenden Empfindlichkeitsänderung stark reduzieren.

Um dies zu überprüfen, wurde versuchsweise nach dem reaktorseitigen Ende zusätzlich Wasserdampf eingeleitet um die relative Feuchtigkeit (bezogen auf Eis) auf 500% zu erhöhen. Unter diesen Bedingungen wurde ΔI auf nahezu Null reduziert (Abbildung 4.3). Dieser Effekt wurde jedoch weder systematisch untersucht noch quantifiziert, da die Erhöhung der Feuchtigkeit zu einer substantiellen Verringerung der Nachweisempfindlich-

keit führte und sich somit als nicht praktikabel erwies.

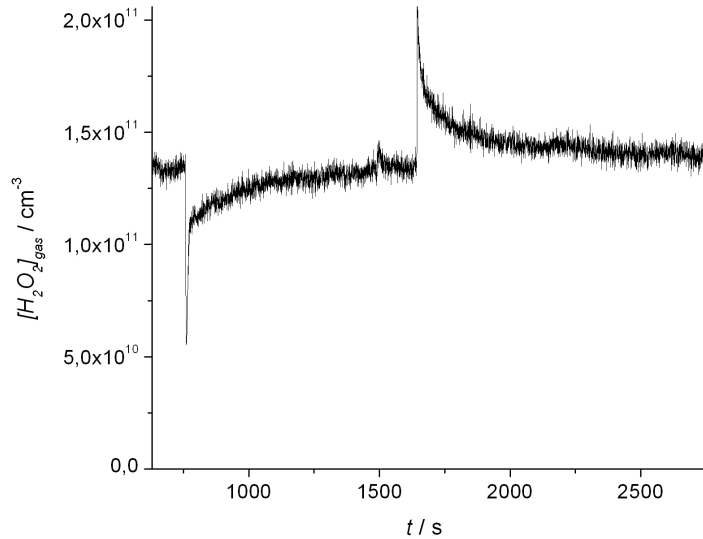


Abbildung 4.3.: Rohdaten einer Aufnahme von H_2O_2 bei 213 K mit Detektion durch CIMS bei einer relativen Feuchtigkeit von ca. 500% (bezogen auf Eis) im IMR

Anstatt die Empfindlichkeitsänderung durch eine massive Erhöhung der relativen Feuchtigkeit im IMR zu verringern, wurde die Empfindlichkeitsveränderung bei der Auswertung der Rohdaten berücksichtigt. Dazu wurde das Signal mittels UV-Adsorptionsmessung zunächst in einen Fluß dn/dt umgewandelt (s^{-1}). Danach wurde die Oberflächenbedeckung N durch Integration des Adsorptions- beziehungsweise Desorptionspeaks zwischen dem Zeitpunkt der Injektorbewegung und der Rückkehr zur Basislinie ermittelt. Die Basislinie zur Integration der Adsorption (grüne Linie, Abbildung 4.1) wurde, der Empfindlichkeitsänderung entsprechend, gegenüber der Basislinie der Desorption (rote Linie) korrigiert, das heißt *beide* Basislinien entsprechen der *gleichen* Gasphasenkonzentration.

Die Oberflächenbedeckungen für Adsorption und korrespondierende Desorption waren im Rahmen des experimentellen Fehlers (circa $\pm 10\%$) identisch. Dies zeigt, daß die Adsorption - physisorptionstypisch - vollständig reversibel verläuft. Die in diesem und Abschnitt 4.2 beschriebenen Experimente lassen in ihrer Gesamtheit den Schluß zu, daß ΔI von Änderungen der Empfindlichkeit des Massenspektrometers verursacht werden, die ihrerseits durch Veränderungen in der relativen Feuchtigkeit (beziehungsweise der Konzentration der $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster) zustande kommen.

4.3. Die Langmuir-Isothermen

In Abbildung 4.4 ist die Oberflächenbedeckung als Funktion der Gasphasenkonzentration für vier unterschiedliche Temperaturen aufgetragen (gemessen von Dr. N. Pouvesle, Pouvesle et al. (2010)). Die Linien sind Fits der Daten mit der Langmuir-Isotherme (Gleichung 3.5). Das Langmuir-Modell beschreibt die Aufnahme von H_2O_2 auf Eis im untersuchten

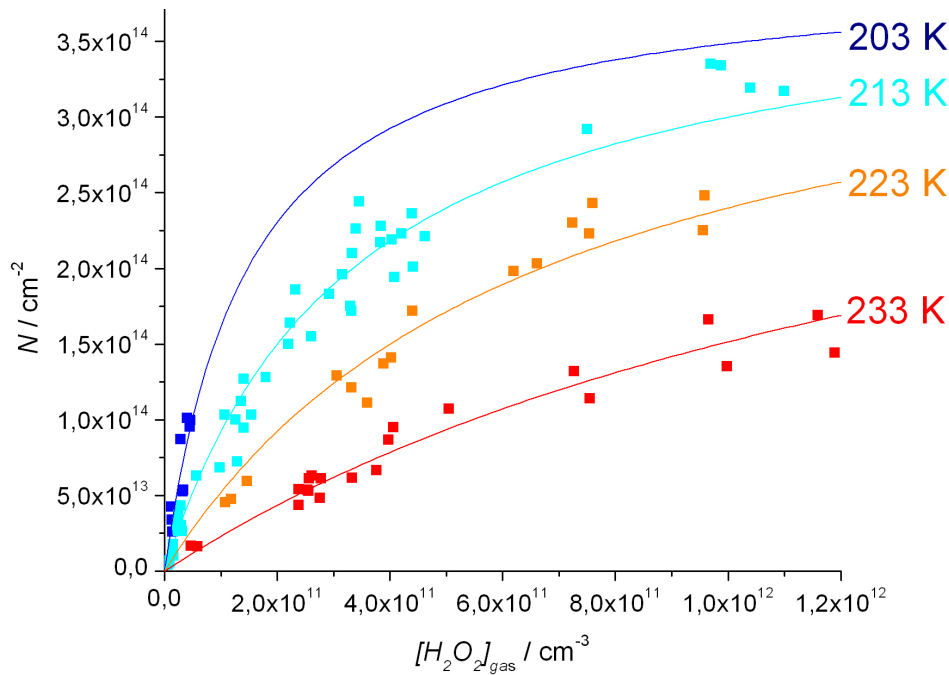


Abbildung 4.4.: Die Oberflächenbedeckung als Funktion der H_2O_2 -Gasphasenkonzentration bei verschiedenen Konzentration (Messungen: Dr. N. Pouvesle). Die durchgezogenen Linien sind Fits der Daten mit Gleichungen 3.5

Konzentrationsbereich sehr gut, wie bereits für andere atmosphärische Spurengase, vorwiegend oxidierte organische Verbindungen, die Wasserstoffbrücken ausbilden (Alkanole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren). N_{max} wurde während des Fittens bei einem Wert von $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ fixiert. In der experimentellen Praxis ist die Bestimmung dieses Werts nicht trivial, da das Langmuir-Modell bei hohen Bedeckungen durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen seine Gültigkeit verliert. Beispielsweise geht die Langmuir-Isotherme von HCOOH für hohe Bedeckungen in eine BET-Isotherme über (Hessberg et al., 2008). Jedoch sind diese hohen Konzentrationsbereiche für die Atmosphäre nicht relevant. Der zum Fitten aller H_2O_2 -Isothermen benutzte Wert von $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ wurde durch Auswertung der Daten für 213 K ermittelt, da bei dieser Temperatur die meisten Datenpunkte, verteilt über einen großen Konzentrationsbereich verfügbar sind. Der so ermittelte Wert

von N_{max} kann für Isothermen anderer Temperatur verwendet werden, da N_{max} von den verfügbaren Adsorptionsplätzen der jeweiligen Oberfläche und dem Platzbedarf des adsorbierten Moleküls abhängt und daher keine Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist. Die Resultate der Fits sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.1.: Oberflächenbedeckungen, Verteilungskonstanten und Adsorptionseenthalpie für H_2O_2 auf Eisoberflächen (Pouvesle et al., 2010)

| T / K | $K_{Lang}(H_2O_2) / 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ |
|-------------------------------------|---|
| 203 | $6,8 \pm 1,2$ |
| 213 | $3,0 \pm 0,2$ |
| 223 | $1,5 \pm 0,1$ |
| 233 | $0,61 \pm 0,04$ |
| $N_{max} / 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ | $4,0 \pm 1,0$ |
| $\Delta H_{ads} / \text{kJ/mol}$ | -32 ± 5 |

Bedingt durch die Variabilität der experimentellen Daten könnten die Fits auch mit Werten von N_{max} zwischen $3,5 \cdot 10^{14}$ und $4,5 \cdot 10^{14}$ durchgeführt werden, ohne das die Qualität des Fits sich entscheidend verschlechtert. Die berechneten Langmuir-Konstanten ändern jedoch ihre Werte um circa 25%. Alle übrigen Fehler, die sich aus der Bestimmung der Peakflächen, Messung der Gasphasenkonzentration etc. ergeben sind dagegen zu vernachlässigen. Der Fehler der angegebenen Langmuir-Konstanten wird daher auf $\pm 25\%$ geschätzt. Die in Tabelle 4.1 angegebenen Fehler ergeben sich aus der statistischen Streuung der Daten.

4.4. Berechnung der Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} aus Verteilungskonstanten

Die Verteilungskonstante K eines Gases Y zwischen der Gasphase und einer Oberfläche ist gegeben durch

$$K = \frac{N}{[Y]_{gas}} \cdot \frac{A}{V} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Dabei ist A/V das Verhältnis von Fläche zu Volumen eines auf einer Oberfläche adsorbierten idealen Gases (circa $1,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$, Kemball and Rideal (1946)) und ΔG_{ads} die Freie Energie der Adsorption. Ist $K(T)$ bekannt, so kann ΔG_{ads} nach Formel 4.2 berechnet werden:

$$\Delta G_{ads} = -RT \cdot \ln K = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (4.2)$$

$K(T)$ kann aus K_{Lang} berechnet werden:

$$K(T) = \frac{K_{Lang} \cdot A \cdot N_{max}}{V} \quad (4.3)$$

Um die Daten verschiedener Adsorptionsstudien, die oft unterschiedliche Werte von N_{max} für die gleiche Spezies ermitteln besser vergleichen zu können werden die Langmuir-Konstanten in Verteilungskoeffizienten K_{linC} umgerechnet.

$$K_{linC} = K_{Lang} \cdot N_{max} \quad (4.4)$$

K_{linC} hat den Vorteil, daß Daten im linearen Bereich von Isothermen direkt miteinander verglichen werden können, *ohne* daß die unterschiedlichen N_{max} -Werte den Verteilungskonstanten verändern, da $N = [Y] \cdot K_{linC}$:

Ein größerer Wert von N_{max} gleicht sich durch einen niedrigeren Wert von K_{Lang} wieder aus.

Aus Gleichung 4.2 bis 4.4 folgt, daß ΔH_{ads} aus der Geradengleichung ermittelt werden kann, wenn der natürliche Logarithmus von K_{linC} als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen wird (Abbildung 4.5).

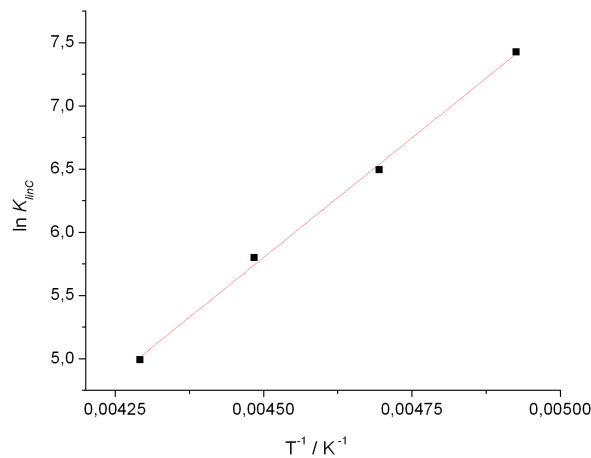


Abbildung 4.5.: Auftragung des natürlichen Logarithmus von K_{linC} H₂O₂ als Funktion der inversen Temperatur nach van't Hoff

Da in den Fehler von K_{linC} die oben beschriebenen Fehler von K und N_{max} eingehen, ergibt sich ein Fehler ΔK_{linC} von ungefähr 30% für alle Temperaturen. Der aus der Steigung der Gerade errechnete Wert von ΔH_{ads} ist mit 32 ± 5 kJ/mol niedriger als für andere polare Spurengase, die über Wasserstoffbrücken-Bindung auf Eis adsorbieren, wie H₂O₂ dies sehr wahrscheinlich auch tut. Die Ursache dafür könnten systematische, beispielsweise temperaturabhängige Fehler der Oberflächenbedeckungen sein. Möglicherweise ist auch der Bindungsmechanismus eine anderer, was sich jedoch ohne zusätzliche experimentelle und theoretische Untersuchungen nicht belegen läßt.

Bei der Analyse von Daten früherer Studien, die in unseren Laboren durchgeführt wurden (Winkler et al., 2002), hat sich gezeigt, daß die Adsorptionenthalpie potentiell genauer bestimmt wird, wenn nur die Daten bei niedrigen Bedeckungen für die Analyse berücksichtigt werden. Unter diesen Gegebenheiten sind Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, welche die Stärke der Bindung zur Oberfläche herabsetzen, nur sehr schwach ausgeprägt.

Im konkreten Fall wurden darum nur Daten bei Konzentrationen kleiner als $1 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$ berücksichtigt. In diesem Bereich sind alle gemessenen Isothermen annähernd linear, lediglich die Isotherme von 233 K wurde bei der Analyse nicht berücksichtigt, da keine Datenpunkte im entsprechenden Konzentrationsintervall vorliegen. Die lineare Regression ergibt einen Wert für ΔH_{ads} von 28 kJ/mol. Dies stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit dem aus allen Datenpunkten errechneten Wert überein. Da allerdings der kleinere Wert auf der Analyse vergleichsweise weniger Datenpunkte beruht, ist er statistisch nicht so verlässlich wie der aus dem kompletten Datensatz errechnete Wert.

4.5. Vergleich mit der Literatur

Es gibt bisher drei weitere Laborstudien, in welchen die Adsorption von H_2O_2 auf Eis untersucht wurde (Clegg and Abbatt, 2001a; Symington, 2010b; Conklin et al., 1993). In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Studien summarisch vorgestellt, miteinander verglichen und Ursachen etwaiger Unterschiede erörtert.

4.5.1. Clegg and Abbatt (2001a)

Clegg and Abbatt (2001a) untersuchten die Aufnahme von H_2O_2 in einem Flußreaktor bei Temperaturen von 213 bis 238 K und Partialdrücken von $4 \cdot 10^{-8}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ Torr bei einem Arbeitsdruck von 0,75 Torr. Die Detektion erfolgte durch ein Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoß-Ionisation. Die Signale wurden für isobare Interferenzen ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) korrigiert. Der Eisfilm wurde durch Frieren eines Wasserfilms bei Arbeitstemperatur auf einen Glasinnenrohr erzeugt, wie in der vorliegenden Studie. Im untersuchten Konzentrationsbereich war die Oberflächenbedeckung linear abhängig vom herrschenden Partialdruck, was darauf hindeutet, daß H_2O_2 undissoziiert adsorbiert und, sollte die Aufnahme durch das Langmuir-Modell beschrieben werden können, nur der lineare, ungesättigte Teil der Isotherme betrachtet wurde. Der pH-Wert des Eisfilms hatte zwischen 3,7 und 10,7 keinen Einfluß auf die Aufnahme, die unter allen Bedingungen völlig reversibel war. K_{linC} scheint entgegen den Erwartungen mit der Temperatur zu steigen. Jedoch stellen die Autoren fest, daß wenn der experimentelle Fehler berücksichtigt wird, auch ein temperaturunabhängiger Wert ihre Daten korrekt beschreibt.

Sowohl bei der Temperaturabhängigkeit, als auch bei der Größenordnung der Aufnahme zeigen sich zwischen Clegg and Abbatt (2001a) und Pouvesle et al. (2010) gravierende Unterschiede. Die Aufnahme von Pouvesle et al. (2010) ist unter gleichen Bedingungen zwei bis drei Größenordnungen über der von Clegg and Abbatt (2001a) und die Aufnahme zeigt unzweifelhaft eine starke negative Temperaturabhängigkeit. So verdoppelt sich die Bedeckung bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{11}$ im Bereich von 213 bis 233 K etwa alle 10 K. Clegg and Abbatt (2001a) geben für K_{linC} einen Wert von 1,6 cm im Bereich von 228 bis 240 K an, während aus unseren Messungen Werte zwischen 120 cm ($T = 233$ K) und 1680 cm ($T = 203$ K) resultieren.

Angesichts der Ähnlichkeit des verwendeten apparativen Aufbaus und der übrigen experimentellen Prozeduren (vor allem die Erzeugung des Eisfilms), sowie der guten Übereinstimmung zwischen beiden Laboren für andere Spurengase wie Essigsäure (Hessberg et al., 2008; Sokolov and Abbatt, 2002b) ist die beschriebene Diskrepanz unerwartet und nicht trivial zu erklären. In den EI-Rohdaten beider Gruppen deutet nichts auf eine kontinuierliche Aufnahme hin, wie sie beispielsweise durch einen Fest-Flüssig-Phasenübergang des Eises oder H_2O_2 -Hydratbildung zu erwarten wären. Auch Berechnungen von Symington (2010b) zeigen, daß beide Gruppen im Eisstabilitätsbereich des H_2O_2 -Eis-Phasendiagramms gearbeitet haben.

4.5.2. Symington (2010b)

Symington (2010b) bestimmten die Aufnahme ebenfalls in einem Flußreaktor mit massenspektrometrischer Detektion (EI) bei $T = 230$ K und H_2O_2 -Konzentrationen von $1 \cdot 10^{12}$ bis $8 \cdot 10^{12}$ cm^{-3} . Für K_{linC} wurde ein Wert von 85 cm bestimmt, was zwar lediglich 27% des entsprechenden Werts von Pouvesle et al. (2010) darstellt, jedoch um Faktor 50 höher als die 1,6 cm, die Clegg and Abbatt (2001a) ermittelten.

Da sich alle Laborstudien in einem Bereich des H_2O_2 -Eis-Phasendiagramm bewegen in dem es zu keinem Oberflächenschmelzen oder Hydratbildung kommt (Foley and Giguere (1951), zitiert nach Symington (2010b)) sind die Diskrepanzen zwischen den drei Laboratorien nicht durch die Thermodynamik des H_2O_2 -Eis-Systems zu erklären. Da die Arbeitsabläufe zur Präparation des Eisfilms in allen drei Laboratorien nahezu identisch sind und bereits gezeigt wurde, daß solche Eisfilme glatt sind und ihre Oberfläche der geometrischen Oberfläche entspricht (McNeill, 2005), sind signifikante, beständige Unterschiede in Morphologie und Oberfläche sehr unwahrscheinlich.

Symington (2010b) führen die Diskrepanzen vielmehr auf eine systematische Unterschätzung der Peakfläche beziehungsweise der aus ihr berechneten Oberflächenbedeckung, da der Endzeitpunkt für die Integration von Clegg and Abbatt (2001a) und Symington (2010b) kürzer geschätzt wurde als von Pouvesle et al. (2010). Das Ausmaß

der Unterschätzung wird definiert durch die Größe des Signal/Rausch-Verhältnisses in Relation zum zeitabhängigen Aufnahmekoeffizienten $\gamma(t)$ und der Datenerfassungsrate des Massenspektrometers. Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

Im Vergleich mit oxidierten organischen Verbindungen wie Methanol, Aceton oder Ameisensäure weisen die H_2O_2 -Adsorptions- und Desorptionspeaks eine ausgeprägte Asymmetrie ("Tailing") auf:

Am Beginn der Adsorption besteht der Peak aus einer Kurzzeitkomponente in Form einer großen, gut definierten Spitze, die nach circa 30 bis 60 Sekunden in eine langsam steigende Langzeitkomponente übergeht, die noch minutenlang zur Gesamtaufnahme beiträgt. Dies gilt analog auch für den Desorptionspeak.

Symington (2010b) führen die Diskrepanzen zwischen den drei Laborstudien auf die unterschiedliche Auflösung dieser Komponenten durch die verschiedenen massenspektrometrischen Systeme zurück. Sei die zeitliche Auflösung, das bedeutet die Abtastrate des Quadrupol-Detektor-Systems zu gering, würde die Kurzzeitkomponente der Adsorption möglicherweise nur unzureichend erfasst und die Aufnahme somit systematisch unterschätzt. Die Abtastfrequenzen von Symington (2010b) und Pouvesle et al. (2010) sind mit 1 respektive 2-3 Hz ausreichend schnell, um die Kurzzeitkomponente zu erfassen. Clegg and Abbatt (2001a) geben die Abtastfrequenz ihres Systems nicht an.

Der Beitrag der Langzeitkomponente zur experimentell ermittelten Aufnahme hänge in der Praxis vom Signal/Rausch-Verhältnis des Detektors bei der jeweiligen Gasphasenkonzentration ab. Sinke die Differenz zwischen Basislinie und dem Langzeit-Signal während der Adsorption unter die Standardabweichung des Rauschens, scheine die Adsorption beendet so sein, obwohl die Oberflächenbedeckung tatsächlich noch minutenlang steige. Das Ausmaß dieses Effekts hänge im Wesentlichen von zwei Faktoren ab:

- Zum einen vom Adsorptionskoeffizient zum Beginn der Adsorption ($t = 0$) γ_{Anf} , der entscheidend die Höhe und teilweise auch die Breite des Peaks definiert, und damit auch den Beitrag von Kurz- und Langzeitkomponente: Je kleiner γ_{Anf} desto niedriger und breiter sei der Peak.
- Zum anderen vom Signal/Rausch-Verhältnis bei der gegebenen Konzentration. Je kleiner dieses sei, desto früher geht die Langzeitkomponente im Rauschen unter und desto kleiner falle die scheinbare Gesamtaufnahme aus.

Der Koeffizient γ_{Anf} wird durch das betrachtete Gas festgelegt und beträgt im Fall von H_2O_2 etwa 0,015. Daher sind die Adsorptionspeaks relativ schmal und weniger "in die Breite gezogen", der Anteil der Langzeitkomponente ist relativ klein. Die Bestimmung des Endzeitpunkts für die Peakintegration ist daher leichter als bei kleineren γ_{Anf} .

Den "richtigen" Zeitpunkt für das Ende der Flächenintegration der Peakfläche zu ermitteln hänge hauptsächlich vom Signal/Rausch-Verhältnis ab, so Symington (2010b).

Der Unterschied zwischen Pouvesle et al. (2010) und Symington (2010b) kann jedoch nicht mit einer unterschiedlichen Datenerfassungsfrequenz begründet werden. Zwar war die Frequenz in der vorliegenden Studie im CI-Betrieb mit 2-3 Hz höher als die von Symington (2010b) (1 Hz), jedoch bestätigen unsere EI-Daten - ebenfalls aufgenommen mit 1 Hz - die CI-Daten. Da γ durch die Wahl des Spurengases gegeben ist, bleibt allein das Signal/Rausch-Verhältnis als potentielle Ursache der Diskrepanz. Dieses beträgt bei Symington (2010b) bei einer Konzentration von $7,5 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$ etwa 8, während es in der vorliegenden Arbeit bei $6,5 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$ bei 40 (CI) liegt und somit die Langzeitkomponente besser zu erfassen ist. Die wahrscheinlichste Ursache für die Unterschiede in K_{linC} ist folglich ein unterschiedliches Signal/Rausch-Verhältnis.

Die Unterschiede zwischen Symington (2010b) und Clegg and Abbatt (2001a) beziehungsweise zwischen Pouvesle et al. (2010) und Clegg and Abbatt (2001a) lassen sich jedoch damit nicht begründen, da Clegg and Abbatt - soweit man dies aus den publizierten Rohdaten entnehmen kann - mit 40 ein ähnliches Signal/Rausch-Verhältnis (bei $1,9 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$) wie die vorliegende Arbeit haben und sich drei Größenordnungen Unterschied dementsprechend keinesfalls erklären lassen. Zwar ist die Abtastrate der massenspektrometrischen Detektion nicht in Clegg and Abbatt (2001a) angegeben, jedoch lassen die gute Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Gruppe für eine Reihe von organischen Verbindungen (Sokolov and Abbatt, 2002b) mit unserem und anderen Laboren (Hessberg et al., 2008; Kerbrat et al., 2007) darauf schließen, daß die Abtastrate schnell genug ist, um schnelle Adsorption zeitlich hinreichend genau aufzulösen. Die Diskrepanz kann also *nicht* durch die Eigenschaften der Detektion erklärt werden. Deren Ursache bleibt weiter unbekannt.

Ein Leck im experimentellen Aufbau von Clegg and Abbatt (2001a), durch das Sauerstoff aus der Umgebungsluft einströmt, könnte jedoch eine Erklärung sein. Unter diesen Umständen würde das Nutz- gegenüber dem Hintergrundsignal bei $m/z=34$ so sehr verringert werden, daß die Korrektur für $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (vergleiche Abschnitt 2.5.2), die für die EI-Daten dieser Studie lediglich wenige Prozent beträgt, sehr groß ausfallen und dadurch sehr ungenau würde. Die korrigierten Rohdaten könnten dann noch Beiträge der isobaren Interferenz durch Sauerstoff enthalten, was zu einer beträchtlichen Unterschätzung der Aufnahme führen könnte. Dies ist jedoch rein spekulativ.

4.5.3. Conklin et al. (1993)

Conklin et al. (1993) verwendeten im Unterschied zu den anderen Studien keinen Flußreaktor, sondern eine mit gesinterten Eispartikeln (Radius $200 \mu\text{m}$) gepackte Säule, so daß die exakte Bestimmung der verfügbaren Oberfläche schwierig war. Die Eistemperatur betrug zwischen 228 und 270 K während die anderen Studien bei maximal 233 K durchgeführt

wurden. Außerdem betrug die Zeitdauer eines einzelnen Aufnahme-Experiments zwischen 2 und 16 Stunden statt weniger Minuten, so daß neben Adsorption auch Diffusion in die Eismasse einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag (15 bis 35 % schätzen die Autoren) zur beobachteten Gesamtaufnahme leistet.

Durch die bereits diskutierten Unterschiede im Aufbau und den unterschiedlichen experimentellen Zeitskalen sind die Ergebnisse von Conklin et al. (1993) mit diesen übrigen Arbeiten nur eingeschränkt vergleichbar.

In Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen berichteten Conklin et al. (1993), daß die Aufnahme mit sinkender Temperatur größer wird. Allerdings ist unklar welchen Anteil Konkurrenzprozesse der Adsorption, wie Diffusion in den Festkörper an der Gesamtaufnahme haben. Diese Prozesse könnten bei den Zeitskalen von mehreren Stunden stark an Bedeutung gewinnen. Conklin et al. (1993) geben keine Oberflächenbedeckungen an.

4.6. Validierung der CI-Daten von Pouvesle et al. (2010)

Die in Abschnitt 4.5 vorgestellten Laborstudien kommen zu teilweise sehr unterschiedlichen Resultaten hinsichtlich Größenordnung und Temperaturabhängigkeit der Aufnahme. Auf den ersten Blick sind die Gründe dafür nicht ersichtlich, da drei der vier Studien mit Flußreaktoren zylindrischer Geometrie, massenspektrometrischer Detektion, bei ähnlichen Arbeitsdrücken und in ähnlichen Temperatur- und Konzentrationsbereichen durchgeführt wurden. Auch die Methodik der Eispräparation war identisch. Die Ergebnisse der Studie von Conklin et al. (1993) sind aufgrund von prinzipiellen Unterschieden im experimentellen Aufbau und dem betrachteten Temperaturbereich nur sehr eingeschränkt mit den übrigen Studien vergleichbar.

Es stellt sich daher die Frage, welche Studie die Aufnahme "korrekt" beschreibt. In diesem Abschnitt werden eine Reihe von Experimenten und Berechnungen vorgestellt, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, diese Fragestellung zu beantworten. Das erforderte auch eine Validierung der CIMS-Daten von Pouvesle et al. (2010), um eine Verfälschung der Ergebnisse durch die in Abschnitt 4.1 beschriebene Methode der Datenauswertung per Basislinienverschiebung auszuschließen.

4.6.1. Elektronenstoßionisation

Um die beschriebene Analyseprozedur der CIMS-Daten zu validieren und um vollständig auszuschließen, daß die in Abschnitt 4.5 dargelegten Unterschiede zwischen Ergebnissen von Pouvesle et al. (2010) und anderen Studien auf etwaige Artefakte der CIMS zurückgehen, wurde die Konzentration in einigen Experimenten mit Elektronenstoß-Ionisation

bei 213 K bestimmt.

Bei der EI sind Effekte der relativen Feuchtigkeit auf die Nachweisempfindlichkeit in der für die CI beschriebenen Größenordnung nicht zu erwarten. Die Rohdaten eines dieser Experimente sind in Abbildung 4.6 dargestellt und zeigen zweifelsfrei, daß die Basislinie unabhängig von der Injektorposition ist und auch für die Adsorption mit zunehmender Sättigung der Oberfläche tatsächlich wieder den Ausgangswert erreicht.

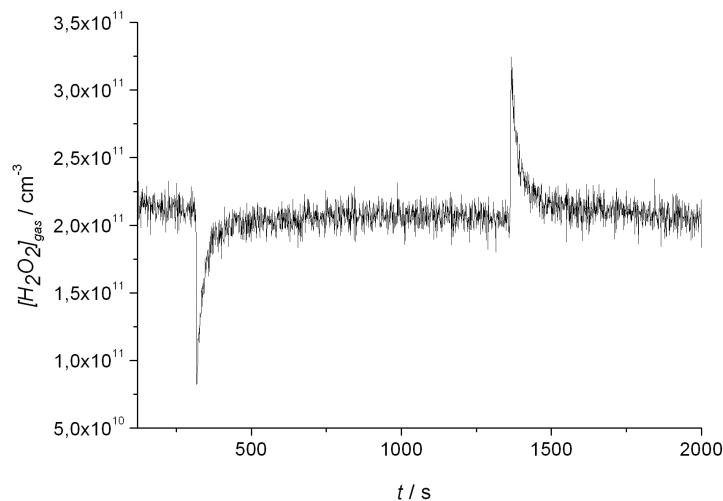


Abbildung 4.6.: Rohdaten eines Aufnahme-Experiments von H_2O_2 auf einer statischen Eisoberfläche von 80 cm^2 bei 213 K; Die Detektion erfolgte mittels Elektronenstoßionisation bei $m/z = 31$.

Dieses Verhalten ist charakteristisch für Gase, die ausschließlich oder überwiegend durch Adsorption an einer Oberfläche aufgenommen werden wie zum Beispiel diverse Alkohole (C1-C5, Kerbrat et al. (2007); Sokolov and Abbatt (2002b)), Ameisensäure (Hessberg et al., 2008) oder Aceton (Winkler et al., 2002).

Abbildung 4.7 zeigt die Oberflächenbedeckung bei 213 K ermittelt in den Betriebsarten CI (grüne Datenpunkte) und den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen EI-Daten (schwarze Datenpunkte). Ein Vergleich der zwischen EIMS- und CIMS-Datensätzen bei $T=213 \text{ K}$ zeigt völlige Übereinstimmung und validiert damit die oben beschriebene Analyse der CIMS-Daten, allerdings ist die Streuung der EI-Daten etwas höher. Das ist dem etwas niedrigerem Signal/Rausch-Verhältnis in Verbindung mit der ausgeprägten Asymmetrie der Peaks geschuldet, da diese zwei Faktoren die Bestimmung des korrekten Endzeitpunkts für die Integration erschweren. Da Ionisation durch Elektronenstoß zusätzlich sehr unselektiv ist, was eine $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -Korrektur erforderlich macht, bietet sie gegenüber der CI insgesamt mehr Nachteile, weshalb die Bestimmung der Langmuir-Konstanten ausschließlich mit CI-Daten erfolgte. Der schwarze Graph unterhalb der Messdaten zeigt die lineare Adsorptionsisotherme nach Clegg and Abbatt (2001a), die mit mindestens zwei

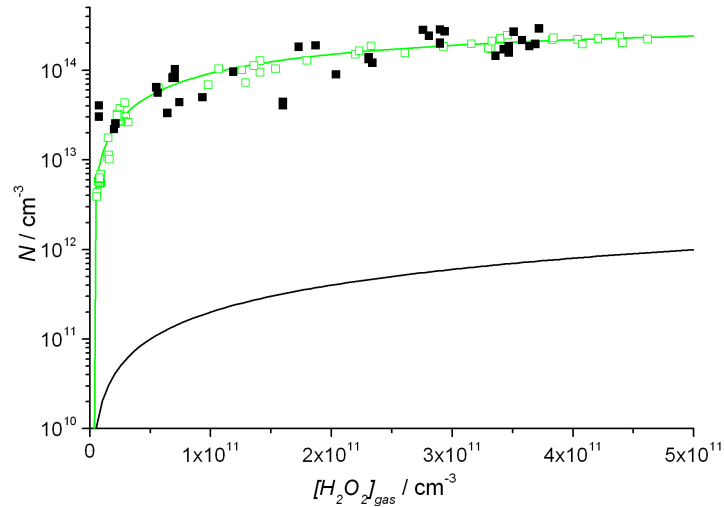


Abbildung 4.7.: Vergleich der Langmuir-Isothermen bei 213 K von CIMS- (grüne Quadrate) und EIMS-Daten (schwarze Quadrate) und der linearen Isotherme von Clegg and Abbatt (2001a)

Größenordnungen deutlich unterhalb der Isotherme von Pouvesle et al. (2010) verläuft (grüne Kurve).

Der Vergleich zwischen EIMS- und CIMS-Daten validiert zum einen die CIMS-Daten selbst und deren Analyse und zeigt somit, daß die massiven Größenunterschiede in der Aufnahme zwischen Clegg and Abbatt (2001a) und Pouvesle et al. (2010) nicht mit Artefakten bei der CIMS zu erklären sind.

4.6.2. Coadsorption von H_2O_2 und $HCOOH$

Um Diffusion in den Festkörper (via Venen und Knoten) als Ursache für die unterschiedlichen Größenordnungen der Aufnahmen von Pouvesle et al. (2010), Symington (2010b) und Clegg and Abbatt (2001a) auszuschließen, wurden Coadsorptionsexperimente durchgeführt. Diese Experimente ermöglichen es, den Oberflächenanteil der Aufnahme von einem eventuell vorhandenen Festkörperanteil experimentell trennen zu können. Bei der Coadsorption treten mindestens zwei Gase in Konkurrenz um die verfügbaren Adsorptionsstellen einer Oberfläche. Gleichung 3.5 erweitert sich unter diesen Bedingungen zu:

$$\theta = \frac{K_{Lang,i} [i]}{1 + \sum_j K_{Lang,j} [j]} \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnet der Index i ein einzelnes Spurengas, während der Index j sich auf alle betrachteten Spurengase bezieht. Das Coadsorptions-Langmuir-Modell geht davon

aus, daß beide Spurengase im Wettbewerb um die gleiche Art freier Adsorptionsstellen stehen. In den im Folgenden beschriebenen Coadsorptionsexperimenten beträgt $j=2$, das bedeutet H_2O_2 konkurriert mit einem weiteren Spurengas um die Adsorptionsplätze. Um allein den Oberflächenanteil an der H_2O_2 -Gesamtaufnahme bestimmen zu können muß das konkurrierende Spurengas folgende Eigenschaften besitzen:

- Es sollte über den gleichen Mechanismus, also über Wasserstoffbrücken-Bindungen an die Oberfläche gebunden werden.
- Seine Langmuir-Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur sollten aus Einzeladsorptionsexperimenten bereits bekannt sein.
- Es sollte nur an der Oberfläche adsorbiert werden, ohne daß innerhalb der für das Experiment relevanten Zeitskalen nennenswerte Diffusion in den Festkörper zu beobachten ist. So wird sichergestellt, daß H_2O_2 nur an der Oberfläche verdrängt wird und nicht zusätzlich im Festkörper.
- Die Langmuir-Konstanten beider Gase sollten in ihrer Größenordnung vergleichbar sein. Ist die Langmuir-Konstante des zweiten Spurengases im Vergleich mit H_2O_2 zu groß, so werden sehr kleine Gasphasenkonzentrationen des ersteren benötigt, was zu Problemen bei der Detektion führen kann. Ist die Langmuir-Konstante zu klein, so sind vergleichsweise hohe Gasphasenkonzentrationen notwendig, was ebenfalls zu experimentellen Problemen wie Kondensation im Injektor, oder von Langmuir-Modell abweichendes Verhalten durch Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen führen kann.

Die Wahl für das konkurrierende Spurengas fiel auf Ameisensäure (HCOOH):

Es erfüllt die oben genannten Voraussetzungen, hat eine gut definierte, symmetrische Peakform (was die Integration der Peaks erleichtert) und die beiden Studien zur Bestimmung der Langmuir-Parametern (Hessberg et al., 2008; Symington et al., 2010a) zeigen gute Übereinstimmung.

Ein Vergleich der Flächen von Adsorptions- und Desorptionspeak für HCOOH während der Experimente ergab, daß die Aufnahme von HCOOH auch in Gegenwart von H_2O_2 vollständig reversibel war. Da die HCOOH -Konzentration in der Gasphase nach Abschluß der Adsorption zudem wieder ihren Ausgangswert erreichte, liegen somit unter den experimentellen Bedingungen keine Hinweise auf eine nennenswerte Reaktion von HCOOH mit H_2O_2 in der Gasphase oder auf Eis vor.

Durchführung

Die Elektronenstoßionisation ist leider nicht empfindlich genug um HCOOH und H₂O₂ in den geringen Konzentrationen und der hohen Zeitauflösung (< 1s) zu detektieren, wie es die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente erfordern. Die chemische Ionisation ist zwar deutlich empfindlicher, jedoch läßt sich H₂O₂ nicht mit SF₆ detektieren und HCOOH umgekehrt nicht mit NF₃. Daher wurde versucht, beide für die Ionisierung benötigten Gase simultan einzusetzen.

Ein Problem ergibt sich für die Bestimmung der Ameisensäurekonzentration, da sich auf der Masse 65 kurz nach Einleiten beider Gase kontinuierlich ein Hintergrundsignal aufbaut, dessen Intensität zudem auch nach zwei Stunden Messzeit noch stark schwankt, so daß eine hinreichend genau Bestimmung der adsorbierten Ameisensäuremenge nicht möglich war. Dieser Hintergrund geht sehr wahrscheinlich auf eine Reaktion zwischen beiden CI-Gasen zurück. Der simultane Einsatz von SF₆ und NF₃ zur Konzentrationsbestimmung von HCOOH und H₂O₂ war daher nicht möglich.

Stattdessen wurde HCOOH während der Coadsorptionsexperimente als Masse $m/z = 65$ ([HF·HCOO⁻]) detektiert. Mit H₂O₂ reagiert SF₆ nur in einem sehr geringen Maße. So kann die Sättigung des Eises mit H₂O₂ zwar auf der Masse 140 als [SF₄O₂]⁻ verfolgt werden, allerdings ist die Signalintensität zu gering um Adsorption oder Desorption verlässlich quantifizieren zu können.

Die Durchführung der Coadsorptionsexperimente ist derjenigen der Einzeladsorptionsexperimente sehr ähnlich. Die Ameisensäure wurde durch den Injektor geleitet und in der Konzentration variiert, während das H₂O₂ mit konstanter Konzentration am Beginn des Eisfilms durch einen seitlichen Gaseinlaß in den Reaktor geleitet wurde. Die Konzentration von H₂O₂ während einer Messung betrug $1,8 \cdot 10^{11}$ bis $3,0 \cdot 10^{11}$ cm⁻³. Der H₂O₂-Fluß wurde circa 30 min vor Beginn der eigentlichen Messungen eingeschaltet um sicherzustellen, daß Gasphase, Eisfilm und Reaktorwände im Gleichgewicht waren. Die Sättigung wurde durch Auswertung des Signals bei $m/z = 140$ überprüft.

Alle Experimente wurden durchgeführt mit einer Gesamtflußrate von 730 sccm, einem Gesamtdruck von 1 Torr und mit einer Injektorbewegung von 10 cm, was einer Eisoberfläche von 80 cm² entspricht. Die Adsorptions- und Desorptionsspeaks wurden analog den Einzeladsorptionsexperimenten zu Oberflächenbedeckungen umgerechnet und für jede Temperatur als Funktion der Gasphasenkonzentration aufgetragen. Abbildung 4.8 zeigt die Daten der durchgeführten Coadsorptionsexperimente bei den Temperaturen 203 und 213 K.

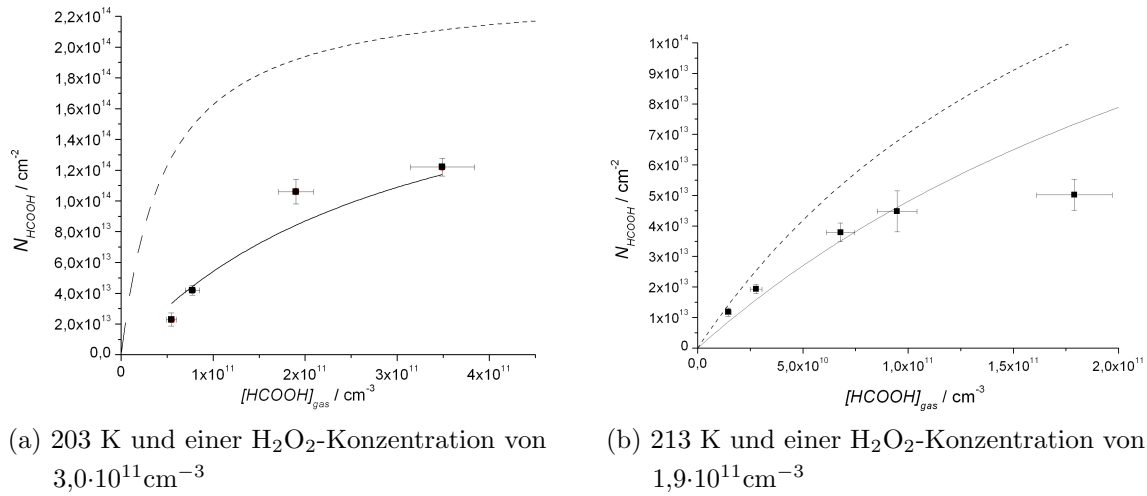


Abbildung 4.8.: Isothermen der Coadsorptionsexperimente mit HCOOH und H₂O₂. Die durchgezogenen Linien sind Fits der Daten mittels Gleichung 4.5. Die gestrichelten Linien entsprechen den gerechneten Isothermen (nach Hessberg et al. (2008)) für HCOOH in Abwesenheit anderer Gase

Die erhaltenen Messpunkte für HCOOH wurden dann mittels Gleichung 4.5 mit K_{Lang, H_2O_2} als variablem Parameter gefittet, wobei für die maximale Oberflächenkonzentration ein konstanter, theoretischer Wert von $2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ angenommen wurde, was einer monomolekularen Bedeckung entspricht (Hessberg et al., 2008).

Innerhalb des experimentellen Fehlers von circa 15% besitzen Adsorptions- und Desorptionsspeaks die gleiche Fläche, das heißt die Aufnahme von HCOOH auf Eis ist auch in Gegenwart von H₂O₂ vollständig reversibel. Aufgrund der geringen Anzahl der Datenpunkte ist der statistische Fehler jedoch größer als bei im gleichen experimentellen Aufbau durchgeführten Einzeladsorptionen von Hessberg (2006) (circa 10% Standardabweichung).

Durch den Wettbewerb um die Adsorptionsplätze wird die Aufnahme von HCOOH in Gegenwart von H₂O₂ gegenüber der Einzeladsorption deutlich verringert: Die Isotherme verläuft deutlich flacher.

Für 203 K wurde eine Langmuir-Konstante von $(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3$ und für 213 K eine Konstante von $(2,4 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3$ ermittelt. Aufgrund der verglichen mit den Isothermen für H₂O₂ geringeren Anzahl von Datenpunkten ist der statistische Fehler der ermittelten Langmuir-Konstante für die Coadsorptionsexperimente größer.

Vergleich von Ergebnissen der Einzel- und Coadsorption

Die aus den direkten Adsorptionsmessungen ermittelten Langmuir-Parameter stimmen in ihrer Größenordnung mit den aus den Coadsorptionsexperimenten erhaltenen überein.

Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Clegg and Abbatt (2001a) und unserem Labor *nicht* durch Diffusionsprozesse im Eis bedingt ist. Während die berechneten Langmuir-Konstanten bei 213 K für Einzel- und Coadsorption innerhalb der kombinierten Fehlergrenzen übereinstimmen, weichen die Werte für 203 K um den Faktor 3 voneinander ab.

Hierfür können mehrere Gründe verantwortlich sein: Der statistische Fehler ist bei den Coadsorptionmessungen bedingt durch die geringe Anzahl der Datenpunkte und das indirekte Messprinzip größer.

Durch die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Moleküle kommt es möglicherweise auch verstärkt zu Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen. So liegt N_{max} für HCOOH laut Hessberg (2006) bei $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, also etwas mehr als die Hälfte im Vergleich mit H₂O₂. Wasserstoffperoxid könnte also theoretisch bei insbesondere bei höheren Bedeckungen Zwischenräume auf der Oberfläche ausfüllen, die aus sterischen Gründen von HCOOH nicht besetzt werden können. Dadurch würden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen gegenüber der HCOOH-Adsorption in Abwesenheit von H₂O₂ verstärkt. Die Bindung zwischen einem Ameisensäuremolekül und der Oberfläche wird dadurch geschwächt und deshalb wird tendenziell ein höherer Wert für K_{Lang, H_2O_2} ermittelt.

Dennoch läßt der Vergleich beider Ergebnisse bei Experimente die Schlußfolgerung zu, daß es sich bei der Aufnahme von H₂O₂ auf dem Eisfilm in erster Linie um einen Oberflächenprozeß handelt. Generell bestätigen die Coadsorptionsexperimente daher die Größenordnung der von Pouvesle et al. (2010) beobachteten Aufnahme. Ein signifikanter Anteil von diffusiver Aufnahme an der Gesamtaufnahme kann daher als Erklärung der Unterschiede zwischen den drei Flußreaktor-Studien ausgeschlossen werden.

4.6.3. Korrelation von ΔG_{g-l} und K_{linC}

Da drei Laborstudien mit praktisch identischen Methoden zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen kommen, und die Ursachen nicht abschließend geklärt werden können, werden die Ergebnisse für H₂O₂ im Folgenden mit denen für andere adsorbierende Verbindungen verglichen und zueinander in Bezug gesetzt.

Sokolov and Abbatt (2002b) haben gezeigt, daß die Gibbs-Energie der Kondensation ΔG_{g-l} mit K_{linC} für Moleküle, die fähig sind Wasserstoffbrücken-Bindungen einzugehen, korreliert ist. Dies gilt für mehrere Substanzklassen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Die temperaturabhängigen K_{linC} -Werte aller Substanzen wurden der aktuellen IUPAC-Datenbank entnommen (<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>), abgesehen von Hexanal (Sokolov and Abbatt, 2002b). Die Quellen im Einzelnen sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A.1).

Die ebenfalls temperaturabhängigen Werte für ΔG_{g-l} wurden mit Gleichung 4.6

berechnet, die Werte der Kondensationsenthalpie ΔH_{g-l} und der Kondensationsentropie ΔS_{g-l} wurden der NIST-Datenbank entnommen (<http://nist.gov/chemistry>).

$$\Delta G_{g-l} = \Delta H_{g-l} - T\Delta S_{g-l} \quad (4.6)$$

Sind die benötigten Größen nicht tabelliert, so kann ΔG_{g-l} alternativ auch aus dem Dampfdruck p_{vap} berechnet werden:

$$p_{vap} = \exp\left(\frac{\Delta G_{g-l}}{RT}\right) \quad (4.7)$$

Der Dampfdruck p_{vap} bei einer Temperatur T kann mit Antoine-Parametern A, B und C berechnet werden, deren Temperaturabhängigkeiten ebenfalls in der NIST-Datenbank tabelliert sind.

$$\log_{10} p_{vap} = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.8)$$

Die Parameter sind jedoch aus experimentellen Daten bestimmt, die oft bei 273 K oder höheren Temperaturen gemessen wurden. Die Extrapolation auf eine deutliche niedrigere Temperatur von 228 K könnte daher mit einem beachtlichen Fehler verbunden sein.

Abbildung 4.9 zeigt die Korrelation zwischen K_{linC} und ΔG_{g-l} bei 228 K. Obwohl sich die Korrelation über mehr als drei Größenordnungen erstreckt, ist die augenscheinliche Qualität des Fits als sehr gut zu bezeichnen. Dies weist daraufhin, daß für diese Moleküle die Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen den dominierenden Prozeß bei der Adsorption auf Eisoberflächen darstellt.

Der Datenpunkt von Formaldehyd liegt etwas höher als ΔG_{g-l} vermuten lassen würde, möglicherweise weil Formaldehyd im wäßrigen Medium Methandiol bilden kann. Denkbar wäre auch, daß der experimentelle Fehler der Daten deutlich größer ist als für die anderen Substanzen, da die Bestimmung sehr kleiner K_{linC} sehr schwierig ist, und Artefakte in Kalibration und Datenanalyse sich zunehmend auf die Resultate auswirken können. In der Tat ist Formaldehyd die einzige in der Korrelation berücksichtigte Substanz, deren Aufnahme keine Temperaturabhängigkeit zeigt.

Legt man die von uns ermittelten K_{linC} -Werte für H₂O₂ zugrunde, so fügt sich der Datenpunkt sehr gut in die Korrelation ein, während der Wert von Symington (2010b) etwas niedriger ist, und der von Clegg and Abbatt (2001a) mit drei Größenordnungen noch deutlich darunterliegt. Praktische Erfahrungen beim Umgang mit H₂O₂ im Labor zeigen zudem, daß die Substanz auf polaren Oberflächen wie Glas bereits bei Raumtemperatur haftet und quantitative Desorption selbst bei kontinuierlichem Pumpen und wenigen Torr Druck Minuten dauern. Die niedrige Affinität zu den kälteren Eisoberflächen ist im Licht dieser Erfahrungswerte ebenfalls unerwartet.

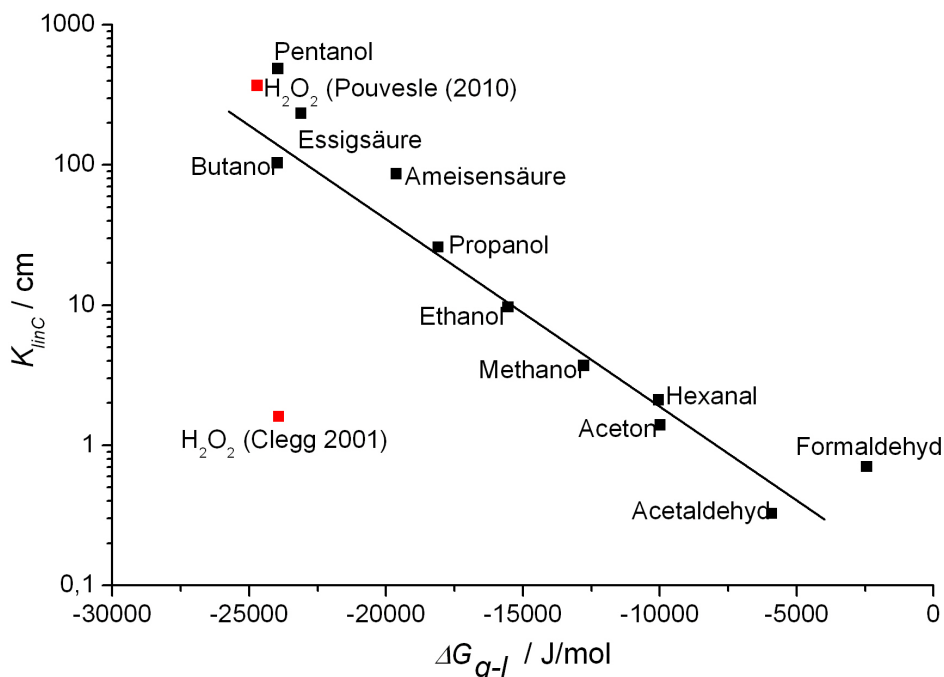


Abbildung 4.9.: K_{linC} als Funktion der Kondensationsenthalpie ΔG_{g-l} bei 228 K für verschiedene organische oxidierte Verbindungen. Daten für H₂O₂ von Clegg and Abbatt (2001a) und Pouvesle et al. (2010)

All dies beweist zwar nicht zwingend, daß die hohen Werte korrekt sind, ist jedoch ein gewichtiges Argument dafür. Denn falls H₂O₂ wie die übrigen Verbindungen ebenfalls über Wasserstoffbrücken-Bindungen an der Oberfläche adsorbiert, wovon nach derzeitigen Kenntnisstand auszugehen ist, kann ein derart niedriger K_{linC} -Wert kaum erklärt werden. Die sehr gute Korrelation von K_{linC} und ΔG_{g-l} erlaubt es zukünftig, den Verteilungskoeffizienten polarer Spurengase, die reversibel über Wasserstoffbrücken auf Eisoberflächen adsorbieren, abzuschätzen. So können in Zukunft in Modellen auch Gase berücksichtigt werden, für die keine Labordaten existieren.

4.6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Validierung

Die Ergebnisse der CIMS-Daten wurden mittels EI-Experimenten und Coadsorptionsexperimenten validiert. Beide experimentellen Ansätze zeigen gute Übereinstimmung mit den Resultaten von Pouvesle et al. (2010). Damit können diffusive Prozesse oder Artefakte der CIMS-Detektion als Ursache der Diskrepanzen zwischen Pouvesle et al. (2010) und Clegg and Abbatt (2001a) ausgeschlossen werden. Die Korrelation von K_{linC} und ΔG_{g-l} stützt die Ergebnisse zusätzlich.

Auch wenn die Ursachen der Unterschiede derzeit nicht abschließend geklärt werden können, so spricht vieles dafür, daß die Validierung und die Korrelation von K_{linC} und

ΔG_{g-l} die Ergebnisse von Pouvesle et al. (2010) (hohe Affinität von H₂O₂ für Eisoberflächen) bestätigen.

4.7. Atmosphärische Relevanz

Mittels der von Pouvesle et al. (2010) bestimmten und im Rahmen dieser Arbeit verifizierten Verteilungskoeffizienten kann die Verteilung von H₂O₂ zwischen gasförmiger und kondensierter Phase in der Troposphäre abgeschätzt werden. Der Verteilungskoeffizient R zwischen beiden Phasen berechnet sich gemäß

$$R = K_{lin} \cdot A \quad (4.9)$$

Dabei ist A die Oberflächendichte, das heißt die verfügbare Eisoberfläche in einem bestimmten Volumen der Atmosphäre (in cm²/cm³). Der Anteil δ des adsorbierenden Gases an dessen Gesamtmenge ist gegeben durch

$$\delta = \frac{K_{lin} \cdot A}{K_{lin} \cdot A + 1} \quad (4.10)$$

Abbildung 4.10 zeigt δ als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Oberflächendichten. Je kleiner die Temperatur und je höher die Oberflächendichte, desto mehr H₂O₂ wird prozentual aufgenommen.

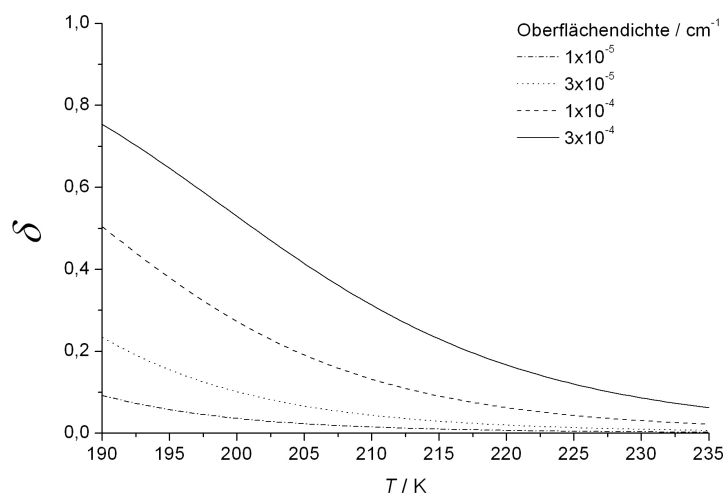


Abbildung 4.10.: Gleichgewichtsverteilung von H₂O₂ zwischen Gas- und Eisphase in Eiswolken verschiedener Oberflächendichte in Abhängigkeit von der Temperatur

In den dichtesten Cirren wird die Gasphasenkonzentration bei 203 K um circa 50% reduziert, bei 213 K noch um 25 % und bei 223 K werden noch etwa 15 % aufgenommen. Während bei Temperaturen oberhalb von 210 K nur die dichtesten Cirren ($A \geq 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, Popp et al. (2004)) signifikanten Einfluß auf die H_2O_2 -Konzentration in der Gasphase haben, sind die Effekte unterhalb von 210 K auch für Cirren mittlerer Dichte signifikant. Diese simple Überschlagsrechnung wird durch die aktuelle Modellstudie von Marécal et al. (2010) bestätigt, die einen signifikanten Durchschnittswert von 8% und Spitzenwerte von bis zu 36% für δ berechnet haben.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen geht hervor, daß kalte, dichte Cirruswolken einen beträchtlichen Einfluß auf die Gasphasenkonzentration von H_2O_2 in der freien Troposphäre haben.

Kapitel 5.

Aufnahme verschiedener organischer Verbindungen in wachsendes Eis

Die meisten Experimente welche das Aufnahmeverhalten von Spurengasen untersuchen, werden auf statischem, also nicht wachsendem Eis durchgeführt, das mit der sich über ihm befindlichen Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Wie in Kapitel 1 dargestellt sind Gas- und Eisphase in der Troposphäre jedoch selten im Gleichgewicht. Es stellt sich daher die Frage, ob die unter Laborbedingungen gemessenen Aufnahmen die tatsächlichen Vorgänge in der Atmosphäre widerspiegeln, ob die Aufnahme einiger Spezies auf wachsendem Eis höher ist als auf statischem und ob dies gegebenenfalls signifikanten Einfluß auf die troposphärische Chemie nehmen könnte. Die in diesem und im nächsten Kapitel dargelegten Experimente haben zum Ziel das Aufnahmeverhalten verschiedener Spezies mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften auf wachsendem Eis zu untersuchen. Die Ergebnisse können einen wichtigen Beitrag zur Klärung offener Fragen liefern, beispielweise

- welche der untersuchten Spezies eine nennenswerte Steigerung der Aufnahme über den Oberflächenbeitrag hinaus aufweisen.
- welche physikochemischen Eigenschaften eines Moleküls darüber entscheiden, ob und in welchem Umfang es im wachsenden Eis aufgenommen wird.
- wie diese Aufnahme von experimentellen Bedingungen, wie Temperatur, Partialdruck und Wachstumsrate abhängt.

Konkret wurde in diesem Kapitel der Einfluß von wachsendem Eis auf die Aufnahme von Ethanol, 1-Butanol, Ameisensäure und Trifluoressigsäure betrachtet.

5.1. Messung der Adsorptionsisothermen von Ethanol und 1-Butanol

Die Experimente wurden in Eismwachstumsreaktor (EWR) durchgeführt, dessen Aufbau in Kapitel 2 beschrieben ist. Die Detektion der Alkanole erfolgte mit Elektronenstoß-Ionisation bei m/z 31. Abbildung 5.1 zeigt die typischen Rohdaten einer Ethanol-Aufnahme auf statischem Eis. Die Messung der Isothermen von Butanol wurde in identischer Weise durchgeführt.

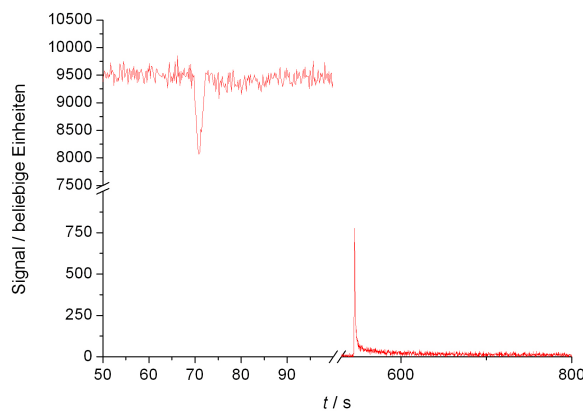


Abbildung 5.1.: Rohdaten eines Adsorptionsexperiments von Ethanol auf statischem Eis im EWR bei 219 K

Nachdem sich das Ethanol-Signal stabilisiert hat wird die Eiskammer durch zurückziehen des Schieber bei $t = 70$ s geöffnet und das Signal fällt sofort ab, da ein Teil der Moleküle auf der Eisoberfläche adsorbiert werden. Das Signal steigt wieder auf seinen Anfangswert an, während sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellt. Zum Zeitpunkt $t = 90$ s wird der Schieber wieder geschlossen. Die Signalhöhe ändert sich jedoch nicht. Dies zeigt, daß die Adsorption von Ethanol auf der Quarzglasoberfläche vernachlässigbar klein ist. Anschließend wird die Ethanolquelle geschlossen und das Signal fällt auf Hintergrundniveau ab (nicht gezeigt). Nun wird der Schieber erneut geöffnet ($t = 550$ s) und das Ethanol desorbiert vollständig von der Eisoberfläche. Der Desorptionspeak ist gegenüber dem Adsorptionspeak etwas verbreitert, da ein von der Eisoberfläche desorbiertes Molekül entlang seiner Flugbahn zum Massenspektrometer auf vollkommen unbedeckte Flächen trifft und so erneute Adsorptions-/Desorptionszyklen durchlaufen werden.

Die Erhöhung der in den Reaktor eingeleiteten Wasserdampfkonzentration hat im Elektronenstoß-Modus eine geringe Verringerung des Signals der Alkanole bei $m/z = 31$ und anderer Massen im Bereich von 3 bis 15% zur Folge. Dieser Effekt wurde auch

bei anderen Massen festgestellt wie $m/z = 41$. Um dies zu korrigieren wurde NF_3 als Referenzgas zwischen Reaktor und Massenspektrometer eingeleitet, welches bei $m/z = 52$ als NF_2^+ detektiert wurde. Das Signalverhältnis bei $m/z = 54$ von Gleichgewichts- und Wachstumsbedingungen wurde dann benutzt, um das Signal bei $m/z = 31$ zu korrigieren. Diese Korrektur wurde für Ethanol, 1-Butanol und in weiteren Experimenten auch für Ameisensäure und Trifluoressigsäure angewendet.

Abbildung 5.2 zeigt die Langmuir-Isothermen beider Alkanole. Der Fehler im Wert der Bedeckung jedes einzelnen Datenpunkts wird auf $\pm 25\%$ geschätzt, der sich aus dem Fehler der Gasphasenkonzentration von 10% und dem statistischen Aufnahmen wiederholter Aufnahmen von 15% ergibt. Auf das Einzeichnen der Fehlerbalken der experimentellen Daten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Adsorptionen und korrespondierende Desorptionen waren im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch, das heißt die Aufnahme ist vollständig reversibel. Daher wurden zur Bestimmung der Isothermen beide Arten von Peaks integriert. Die aus den Fits erhaltenen Langmuir-Konstanten und die Literaturwerte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

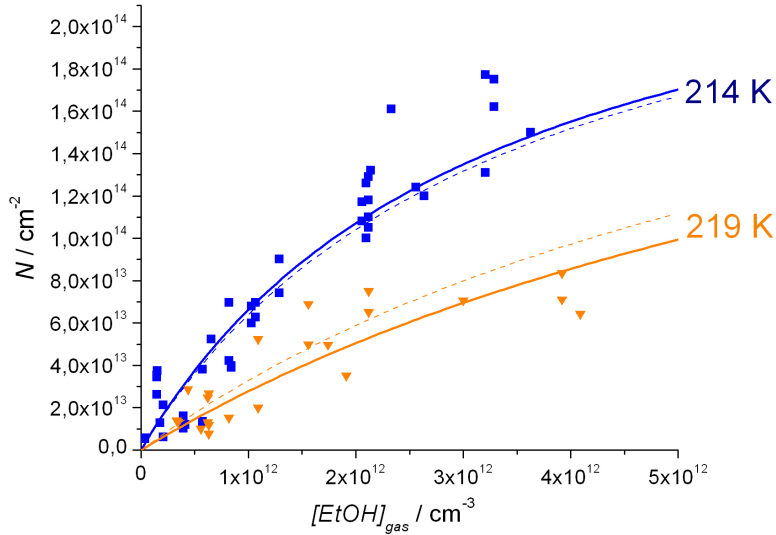
Tabelle 5.1.: Ermittelte Langmuir-Konstanten von Ethanol und 1-Butanol und Literaturwerte

| T / K | diese Arbeit | | IUPAC | | Substanz |
|-------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------|
| | K_{Lang} / cm^3 | $\Delta K_{Lang} / \text{cm}^3$ | K_{Lang} / cm^3 | $\Delta K_{Lang} / \text{cm}^3$ | |
| 214 | $3,1 \cdot 10^{-13}$ | $7,0 \cdot 10^{-14}$ | $3,0 \cdot 10^{-13}$ | $-2,1E-13$ $+7,7E-13$ | Ethanol |
| 219 | $1,1 \cdot 10^{-13}$ | $2,0 \cdot 10^{-14}$ | $1,1 \cdot 10^{-13}$ | $-9,6E-14$ $+3,4E-13$ | |
| 209 | $2,6 \cdot 10^{-11}$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | $-1,1E-11$ $+1,9E-9$ | 1-Butanol |
| 223 | $8,3 \cdot 10^{-13}$ | $7,5 \cdot 10^{-14}$ | $7,6 \cdot 10^{-13}$ | $-7,5E-13$ $+9,4E-11$ | |
| 228 | $3,6 \cdot 10^{-13}$ | $3,3 \cdot 10^{-14}$ | $3,1 \cdot 10^{-13}$ | $-3,1E-13$ $+3,5E-11$ | |

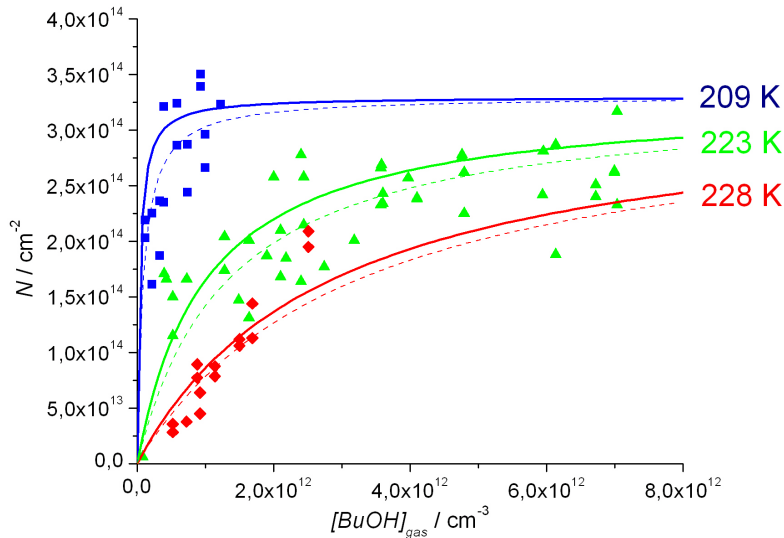
Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Langmuir-Konstanten $K_{Lang,EW R}$ für Ethanol zeigen sehr gute Übereinstimmung mit der Empfehlung der IUPAC. Die Übereinstimmung für Butanol zwischen dieser Arbeit und der IUPAC-Empfehlung ist ebenfalls sehr gut, lediglich bei der niedrigsten Temperatur ist die Abweichung größer als 10% . Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die empfohlenen Werte für Butanol lediglich auf einer einzigen Studie von Sokolov and Abbatt (2002b) beruht, daher ist der von der IUPAC angegebene Fehler entsprechend groß um dieser Tatsache Rechnung zu tragen.

Der Vergleich der in dieser Studie ermittelten Konstanten mit der Literatur zeigt zum einen, daß der Eiswachstumsreaktor funktioniert wie erwartet und zum anderen, daß die tatsächliche Oberfläche des Eises der geometrischen entspricht und die Aufnahme daher mit der auf dünnen Filmen (etwa $50\text{-}200 \mu\text{m}$ Schichtdicke) wie sie in Flußreaktoren zum

Einsatz kommen, vergleichbar ist.



(a) Gemessene (Punkte und durchgezogene Kurve) und von der IUPAC empfohlene Langmuir-Isothermen (gestrichelt) von Ethanol



(b) Gemessene (Punkte und durchgezogene Kurve) und von der IUPAC empfohlene Langmuir-Isothermen (gestrichelt) von Butanol

Abbildung 5.2.: Die Oberflächenbedeckung als Funktion der Gasphasenkonzentration von Ethanol und Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen. Die durchgezogenen Kurven sind Fits der Daten mit Gleichung 3.5, wobei N_{max} als fester Parameter mit einem Wert von $2,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für Ethanol und $3,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ für Butanol behandelt wurde. Die gestrichelten Kurven geben die von der IUPAC empfohlenen Langmuir-Isothermen bei der gleichen Temperatur wieder (Crowley et al., 2010)

5.1.1. Berechnung der Adsorptionseenthalpie aus der Lebensdauer des adsorbierten Zustands τ_{des}

Ein zusätzliches Instrument zur Validierung des EWR ist die Berechnung der Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} (eigentlich der Desorptionseenthalpie, vergleiche Abschnitt 3.1.3). Nach Gleichung 3.17 kann die Lebensdauer τ_{des} des adsorbierten Zustandes aus der Langmuir-Konstanten eines Moleküls berechnet werden. Die zur Berechnung verwendete Langmuir-Konstante folgt der Empfehlung der IUPAC (Crowley et al., 2010). Außerdem kann τ_{des} auch durch Analyse der experimentell gemessenen Desorptionspeaks ermittelt werden, wenn die "Flugzeit" der desorbierten Moleküle bis zum Massenspektrometer verglichen mit τ_{des} klein ist. Für die betrachteten Alkanole liegt τ_{des} im untersuchten Temperaturbereich bei mindestens 300 ms, während die Flugzeit bei weniger als 30 ms liegt. Innerhalb des experimentelle Fehlers ist die Flugzeit daher vernachlässigbar. Daher kann τ_{des} aus den Desorptionspeaks bestimmt werden, indem der Peak mit der folgenden Formel angefitet wird:

$$S(t) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau_{des}}t\right) \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet S_0 das Signal direkt nach dem Öffnen des Schiebers (d.h. dem Beginn der Desorption) bei $t = 0$ und $S(t)$ das zeitabhängige Signal. Die Ergebnisse der Berechnung und Peakanalysen für Ethanol und Butanol sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Da der für die Berechnungen notwendige Oberflächenakkommodationskoeffizient α für die Alkanole in der Literatur nicht bekannt ist, wurde er anhand der experimentellen Daten geschätzt, indem τ_{des} als Funktion der inversen Temperatur mit Gleichung 3.17 und α als freiem Parameter gefittet wurde. Aus diesem Fit wurde ein α von 0,07 für Butanol erhalten (Abbildung 5.3), der Fehler wird auf $\pm 0,02$ geschätzt.

Für Ethanol ergab die Auswertung einen deutlich niedrigeren Wert von 0,01. Da für Ethanol nur zwei Temperaturen durchgemessen wurden ist eine Aussage über den Fehler nur schwierig zu treffen. Bei der Fehlerrechnung von $\tau_{des,IUPAC}$ wurde der Fehler von α für Ethanol nicht berücksichtigt.

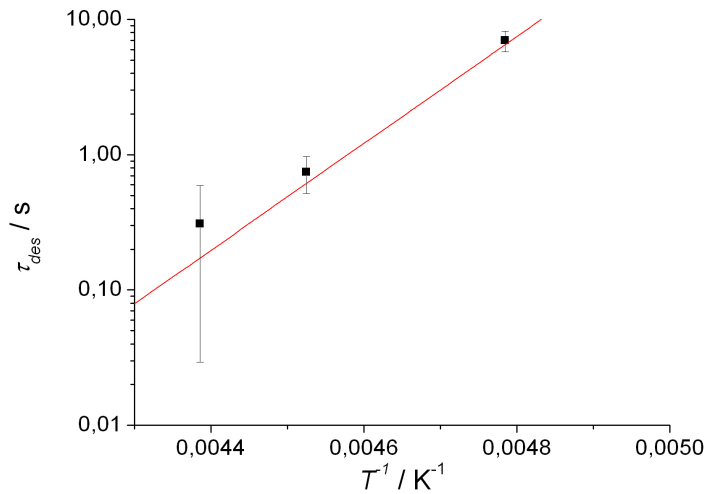


Abbildung 5.3.: Zur Abschätzung des Massenakkommodationskoeffizienten von 1-Butanol auf Eis. Details siehe Text

Die aus den Desorptionspeak ermittelten und die berechneten Werte stimmen innerhalb der kombinierten Fehler überein. Für Ethanol sind die Abweichungen zwischen Experiment und Berechnung im Vergleich zu Butanol größer, was auf eine Überschätzung von α hinweisen könnte.

Tabelle 5.2.: Berechnete und aus experimentellen Daten bestimmte Lebensdauer von Ethanol und 1-Butanol auf Eisoberflächen

| T / K | $\tau_{des,EWR} / s$ | $\Delta\tau_{des,EWR} / s$ | $\tau_{des,IUPAC} / s$ | $\Delta\tau_{des,IUPAC} / s$ | Substanz |
|-------|----------------------|----------------------------|------------------------|------------------------------|----------|
| 214 | 0,7 | 0,3 | 1,2 | -0,12 +0,31 | Ethanol |
| 219 | 0,4 | 0,1 | 0,5 | -0,05 +0,14 | |
| 209 | 7,0 | 1,2 | 8,7 | -8,7 +1460 | Butanol |
| 223 | 0,6 | 0,2 | 0,6 | -0,6 +70 | |
| 228 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | -0,2 +26 | |

Bei 209 K bleibt ein Butanol-Molekül deutlich länger als eine Sekunde adsorbiert und eine Aufnahme in den Eisfestkörper wäre daher prinzipiell vorstellbar, da in dieser Zeit je nach eingestellter Wachstumsgeschwindigkeit bis zu 300 Monolagen Wasser auf der Oberfläche kondensierten (Näheres siehe Abschnitt 5.2). Die Adsorptionenthalpie kann aus τ_{des} gemäß Gleichung 3.14 berechnet werden. In Abbildung 5.4 ist daher der natürliche Logarithmus von τ_{des} beider Alkanole nach van't Hoff als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Aus den Steigungen der Geraden können die Enthalpien ausgerechnet werden. Sie beträgt $60,8^{(-50,1)}_{(+122,2)}$ kJ/mol für Ethanol und $(46,7 \pm 12)$ kJ/mol für Butanol. Da die Berechnung in Fall von Ethanol nur auf zwei Temperaturen beruht,

wurde der Fehler aus der minimalen und maximalen Geradensteigung ermittelt, sich aus dem Fehler von $\ln(\tau_{des})$ ergibt. Diese Vorgehensweise führt zu einem großen Fehler von ΔH_{ads} (Ethanol). Der in dieser Studie ermittelte Wert für ΔH_{ads} (*Ethanol*) stimmt mit den in der Literatur bereits veröffentlichten Werten, die zwischen (57 ± 8) und (68 ± 15) kJ/mol liegen (Peybernès et al., 2004a; Kerbrat et al., 2007), überein.

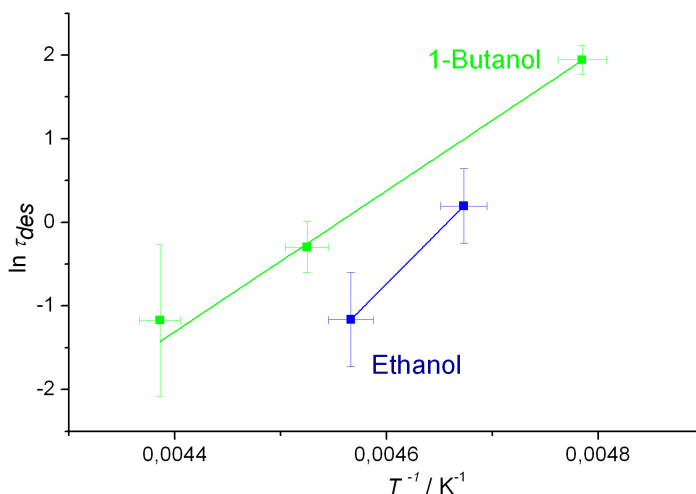


Abbildung 5.4.: Auftragung des natürlichen Logarithmus von τ_{des} von Ethanol und Butanol auf Eis als Funktion der inversen Temperatur nach van't Hoff zur Berechnung der Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads}

5.2. Lebensdauer der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche und Vergleich mit der Eiwachstumsgeschwindigkeit

Derzeit ist nicht sicher bekannt, welche Eigenschaften eines Moleküls darüber entscheiden, ob und in welchem Umfang es in wachsendes Eis aufgenommen wird.

Eine zunächst sicher naheliegende Vermutung ist jedoch, daß ein adsorbiertes Molekül, wenn es lange genug auf der Oberfläche verbleibt, von den bei Wachsen auf der Oberfläche kondensierende Monolagen von Wassermolekülen förmlich "begraben" werden könnte. So kondensieren bei den für die Experimente mit den Alkanolen verwendeten Wachstumsraten 3 bis 300 Monoschichten Wasser pro Sekunde auf der Eisoberfläche.

Mit den Werten in Tabelle 5.2 aufgeführten Werten von τ_{des} läßt sich berechnen, daß während der Experimente im EWR unter Wachstumsbedingungen 21 bis 9000 Monoschichten Wasser auf der Oberfläche kondensieren, während die Butanol-Moleküle adsorbiert sind, ohne das letzteres "begraben" wird.

Aber die Eisoberfläche ist selbst für nicht wachsendes Eis genaugenommen alles andere als "statisch":

Mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Gleichung (3.22) läßt sich berechnen, daß unter den Versuchsbedingungen etwa 1000 bis 4000 Monolagen von Wassermolekülen pro Sekunde an der Oberfläche adsorbieren und desorbieren.

Für ein adsorbiertes Spurengasmolekül, das mehrere Zehntel Sekunden oder mehrere Sekunden auf der Oberfläche verbleibt, ist daher selbst nicht wachsendes Eis außerordentlich dynamisch. Daher wäre vorstellbar, daß ein adsorbiertes Molekül mit der Zeit selbst im Gleichgewichtszustand von den kondensierenden Monolagen im Festkörper eingebettet wird. Abbildung 5.5 veranschaulicht nochmals die Größenordnungen in τ_{des} von Ethanol, Butanol und Wasser auf Eis.

Dennoch werden weder Ethanol noch Butanol unter den untersuchten Bedingungen im Eis begraben. Über den Grund, warum dies nicht geschieht kann derzeit nur spekuliert werden, sowohl theoretische als auch experimentelle Studien zu diesem Themenkomplex fehlen. Möglicherweise wächst das Eis bei niedrigen Wachstumsgeschwindigkeiten nur lokal dort, wo gerade kein Spurengas adsorbiert ist. Oder die Wassermoleküle diffundieren durch die monomolekulare Spurengasschicht, so daß das Eis gewissermaßen die Spurengasschicht beim Wachsen "hochdrückt".

Die in diesem Abschnitt dargelegten Überlegungen zeigen deutlich, daß die Lebensdauer eines Moleküls auf der Oberfläche nicht der entscheidende Faktor für die Aufnahme in wachsendes Eis sein kann.

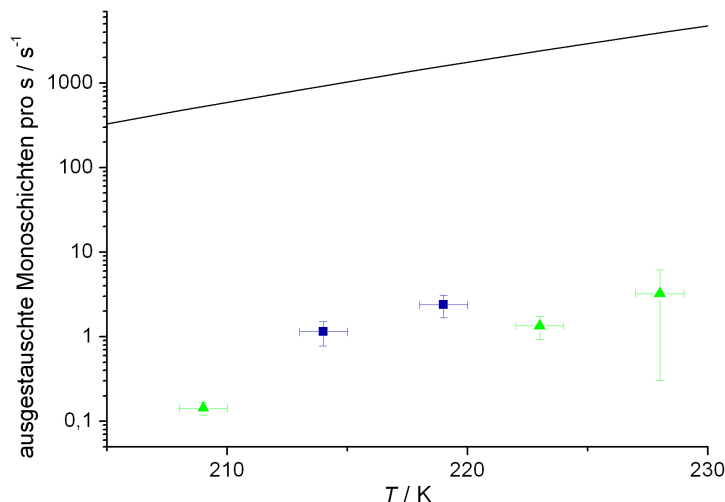


Abbildung 5.5.: Ausgetauschte monomolekulare Schichten pro Sekunde von Ethanol (blau), 1-Butanol (grün) und Wasser (schwarz) auf Eis als Funktion der Temperatur. Die Berechnung erfolgte mit Gleichung 3.24 und für Wasser zusätzlich mit Gleichung 3.20.

5.3. Ergebnisse der Aufnahme-Experimente von Ethanol und Butanol auf wachsendem Eis

Die Aufnahme von Ethanol auf wachsendem Eis wurde bei 214 und 219 K bei Eiswachstumsgeschwindigkeiten von $2,0 \cdot 10^{-8}$ bis $1,8 \cdot 10^{-7}$ m/s untersucht, die von 1-Butanol bei 209, 223 und 228 K und bei Wachstumsgeschwindigkeiten von $2,0 \cdot 10^{-8}$ bis $2,3 \cdot 10^{-7}$ m/s. Die Oberflächenbedeckungen lagen für beide Substanzen im Bereich von 0,2 bis 0,8. Bei keinem dieser Experimente konnte eine signifikante Aufnahme nach Abschluß der Adsorption beobachtet werden. Aufgrund der beschriebenen Basislinien-Korrektur kann jedoch eine sehr geringe Aufnahme nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die aus den Daten ermittelte obere Grenze für γ_{trapp} liegt für beide Spezies bei $6 \cdot 10^{-5}$.

5.3.1. Vergleich der Ergebnisse für Ethanol Butanol und mit der Literatur

Es wurden bis heute zwei weitere Laborstudien veröffentlicht, die sich mit der Aufnahme von Ethanol beziehungsweise Butanol in wachsendem Eis befassen.

Abbatt et al. (2008)

Die Aufnahme von Ethanol wurde unter Wachstumsbedingungen bei 228 K, 2 Torr Gesamtdruck und durchschnittlichen Wachstumsgeschwindigkeiten von 1,2 bis $4,0 \cdot 10^{-8}$ m/s in einem Flußreaktor und massenspektrometrischer Detektion (Protonen-Transfer-Massenspektrometer) untersucht. Die Konzentration von Ethanol betrug $4,2 \cdot 10^{12}$ bis $1,7 \cdot 10^{13}$ cm⁻³. Ebenso wie in der vorliegenden Studie wurde gegenüber der Adsorption unter statischen Bedingungen keine erhöhte Aufnahme auf wachsendem Eis festgestellt.

Huffman and Snider (2004)

Die Aufnahme von Ethanol und 1-Butanol auf wachsendem Eis bei Temperaturen von 249 bis 269 K in einem Windkanal untersucht. Die Partialdrücke beliefen sich auf $1 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ Pa für Ethanol und $2 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Pa für Butanol. Das Eis wuchs während der Experimente mit Geschwindigkeiten zwischen $2,4 \cdot 10^{-9}$ und $1,1 \cdot 10^{-8}$ m/s. Die Analyse erfolgte am Ende einer Wachstumsphase durch Schmelzen des Eises und Bestimmung der Analyt-Konzentration mittels GC-FID. Die Ergebnisse werden als Volumen-Aufnahmekoeffizienten $K_{g,ss}$ in der Form aufgenommene Stoffmenge des Spurengases pro Partialdruck des Spurengases und Eismasse angegeben. Oberflächen-

Aufnahmekoeffizienten die einen direkten Vergleich mit dieser Studie ermöglichen wurden können aus den Daten daher nicht berechnet werden.

Die entsprechenden Molenbrüche können dagegen zumindest abgeschätzt werden, da der Partialdruck der Alkanole nur in einem vergleichsweise engen Bereich variiert wurde. Nimmt man sowohl für Ethanol als auch für Butanol einen Durchschnittswert von $2 \cdot 10^{-3}$ Pa an, so ergeben sich für beide Alkanole Molenbrüche zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-7}$. Molenbrüche im Bereich von $1 \cdot 10^{-8}$ sind im unteren Bereich dessen, was mit dem EWR noch sicher quantifiziert werden kann. Es ist jedoch nicht sicher, ob die von Huffman and Snider (2004) gemessene Aufnahme wirklich auf Eiswachstums zurückzuführen ist (siehe unten).

Huffman and Snider (2004) stellten keinen Einfluß der Wachstumsgeschwindigkeit auf die Aufnahme fest. Der Volumen-Aufnahmekoeffizient $K_{g,ss}$ war positiv mit der Temperatur korreliert. Dies steht, wie die Autoren bei ihrer Analyse selbst feststellen, im Widerspruch zu gängigen Aufnahme-Modellen wie Codeposition oder Aufnahme in eine quasiflüssige Schicht auf der Eisoberfläche. Es steht auch im Widerspruch zum analytischen Model von Kärcher et al. (2009) oder den Ergebnissen für Chlorwasserstoff (siehe Kapitel 6 und 7), auch wenn bei letzterem eventuell ein anderer Aufnahmemechanismus vorliegen könnte, da es sich bei Chlorwasserstoff um ein sehr leicht ionisierbares Molekül handelt.

Eine Möglichkeit, die von den Autoren nicht diskutiert wird, ist die Möglichkeit, daß die Aufnahme in die Venen und Knoten erfolgt, die flüssiges Wasser beinhalten, und in polykristallinem Eis existieren. Huthwelker (1999) hat am Beispiel der Aufnahme von Schwefeldioxid auf Eis gezeigt, daß Venen die Aufnahme in polykristallinen Systemen bei 243 bis 273 K dominieren können und daß andere Aufnahmereservoirs wie eine quasiflüssige Schicht auf der Oberfläche oder Oberflächenschmelzen dann vergleichsweise wenig zur Gesamtaufnahme beitragen.

Die aufgenommene Spurengasmenge ist demnach proportional zu (Huthwelker (1999); Huthwelker et al. (2001)):

$$H^*(T) \sqrt{D} r_v^2 \quad (5.2)$$

Dabei ist $H^*(T)$ die Henry-Konstante, D die Diffusionskonstante des Spurengases in der Vene und r_v der Venenradius. Es gilt außerdem

$$r_v^2 \propto (T_0 - T)^{-1,1} \quad (5.3)$$

T_0 bezeichnet dabei die Schmelztemperatur des Eises. Nach Snider and Dawson (1985) ist die temperaturabhängige Henry-Konstante gegeben durch:

$$H^*(T) = \frac{\Psi_0}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{tr}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (5.4)$$

Ψ_0 bezeichnet die dimensionslose Henry-Konstante bei $T = T_0$ und ΔH_{tr} die Enthalpie des Gas-Flüssig-Phasenübergangs. Nach Gleichung 5.2 bis 5.4 ist die Aufnahme in die Venen also proportional zu

$$(T_0 - T)^{-1,1} \sqrt{D} \frac{\Psi_0}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{tr}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (5.5)$$

In Abbildung 5.6 ist diese Funktion qualitativ zusammen mit den Daten von Huffman and Snider (2004) für Ethanol dargestellt. Ausdruck 5.5 gibt den Verlauf der Daten in guter Näherung wieder. Es ist daher fraglich, ob die von Huffman and Snider (2004) beobachtete Aufnahme tatsächlich durch das Wachsen des Eises oder die Venen verursacht wurde. Da keine Experimente mit statischem Eis durchgeführt wurden, kann dies jedoch nicht mit endgültiger Sicherheit beantwortet werden. Ein Vergleich mit der vorliegenden Studie ist daher nicht sinnvoll.

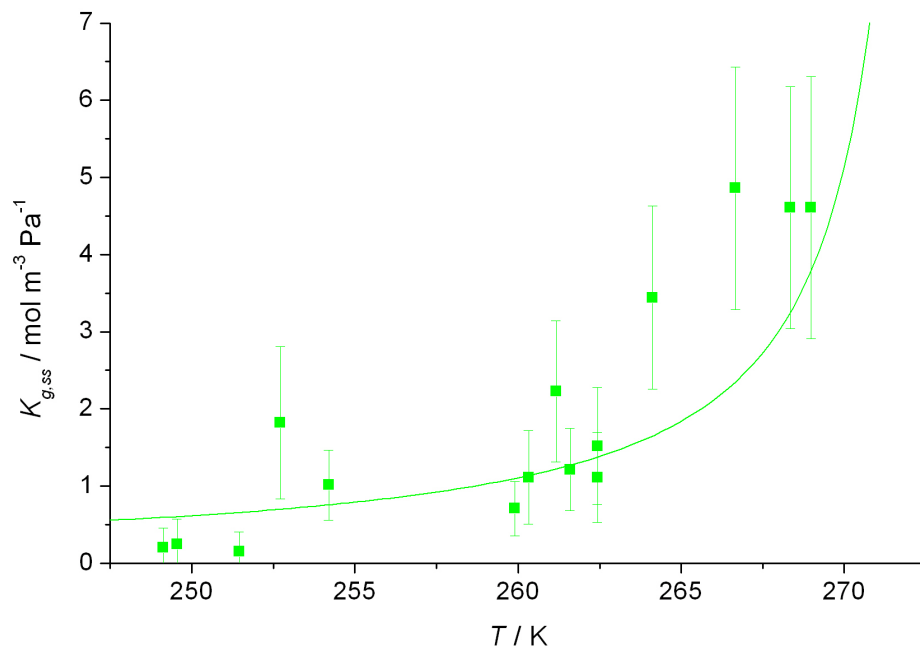


Abbildung 5.6.: Volumen-Aufnahmekoeffizienten für Ethanol von Huffman and Snider (2004). Die Kurve entspricht Gleichung 5.5. Ψ_0 und ΔH_{tr} wurden Snider and Dawson (1985) entnommen.

5.4. Aufnahme von Ameisensäure auf wachsendem Eis

Als ein weiteres Molekül wurde Ameisensäure auf sein Aufnahmeverhalten auf wachsendem Eis untersucht. Ameisensäure wird vermutlich ebenso wie die Alkanole undissoziiert adsorbiert (Hessberg et al., 2008). Die aus den Langmuir-Konstanten (Crowley et al., 2010) berechneten Desorptionslebensdauern betragen 3,0 s bei 209 K und 0,18 s bei 228 K, wenn eine α von 0,06 (Hessberg, 2006) angenommen wird. Damit sind die Werte von τ_{des} geringer als die von 1-Butanol unter gleichen Bedingungen. Die Wechselwirkung der Moleküle mit Eis unterscheidet sich jedoch insofern, als das Ameisensäure zwei Wasserstoffbrückenbindungen zur Oberfläche ausbildet (Jedlovszky et al., 2008), 1-Butanol dagegen nur eine. Es stellte sich daher die Frage, ob dies einen Einfluß auf die Aufnahme unter Wachstumsbedingungen haben könnte.

Die Experimente wurden bei 213 K und Wachstumsgeschwindigkeiten von $5 \cdot 10^{-8}$ bis $1,3 \cdot 10^{-7}$ m/s und Oberflächenbedeckungen von 0,4 und 0,7 durchgeführt. Der Ablauf der Experimente ist analog zu den Experimenten mit Alkanolen. Es wurde keine Aufnahme von Ameisensäure in wachsendes Eis festgestellt. Aufgrund der nötigen Korrektur des massenspektrometrischen Signals und geringe Basislinienschwankungen wurde eine Obergrenze für γ_{trapp} von $7 \cdot 10^{-5}$ berechnet.

5.5. Die Aufnahme von Trifluoressigsäure auf wachsendem Eis

Als ein weiteres organisches Molekül wurde Trifluoressigsäure (TFA) auf seine Aufnahme in wachsendes Eis hin untersucht. Die Bedeutung von TFA für die Chemie der Atmosphäre ist zwar äußerst gering, aber TFA nimmt eine Mittelstellung zwischen den schwachen organischen Säuren wie Ameisensäure und den starken anorganischen Mineralsäuren wie Salzsäure oder Salpetersäure ein und ist somit als "Modellsubstanz" aus mechanistischer Sicht interessant.

Die Experimente wurden bei 213 und 223 K, Wachstumsgeschwindigkeiten von $4 \cdot 10^{-9}$ bis $5 \cdot 10^{-8}$ m/s und bei Bedeckungen von 0,4 bis 0,9 ausgeführt. Der Ablauf der Versuche ist analog zu dem der Aufnahmen mit Chlorwasserstoff, und ist in Kapitel 6 beschrieben. Die Berechnung der Bedeckungen erfolgte nach der Isotherme von Symington (2010b).

TFA zeigt nach Abschluß der Adsorption darüberhinaus auf wachsendem Eis eine erhöhte, konstante Aufnahme bei Eiswachstum. Abbildung 5.7 zeigt Aufnahmekoeffizienten γ_{trapp} als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit des Eises für die zwei unterschiedlichen Temperaturen.

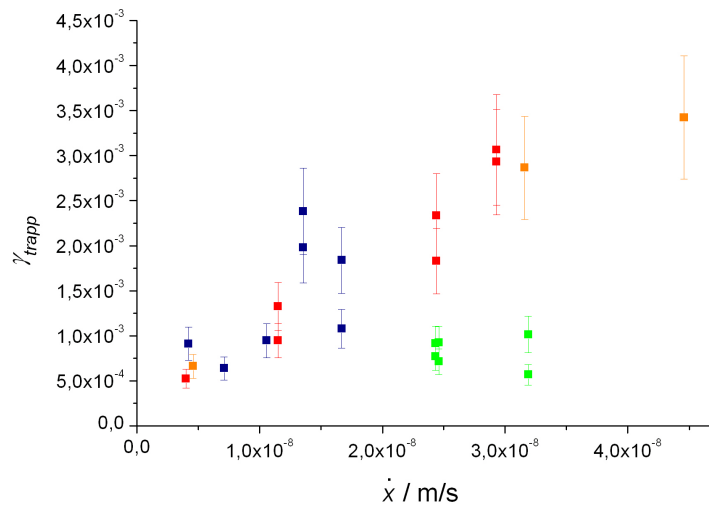
Die Begrabungseffekte sind jedoch klein, so daß bereits kleine Schwankungen in der

Basislinie das Ergebnis stark beeinflussen. Die Varianz in den Daten ist entsprechend hoch. Ein weiterer Grund könnte in den individuellen Eigenschaften der einzelnen Eisoberfläche liegen, die für die Experimente verwendet wurden.

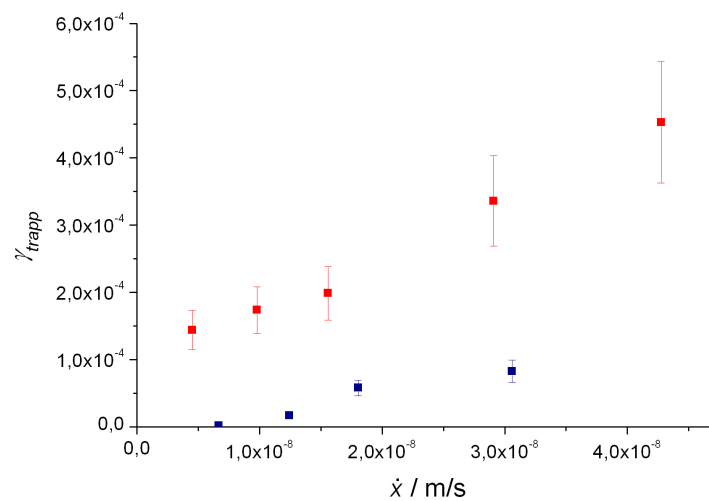
Demnach könnte der Aufnahmekoeffizient positiv mit der Eiswachstumsgeschwindigkeit korreliert sein, jedoch ist dieser Trend aus den vorhandenen Daten nicht zweifelsfrei feststellbar. Außerdem scheint sich γ_{trapp} mit steigender Temperatur bei ansonsten gleichen Bedingungen zu verringern. Ein Einfluß der Oberflächenbedeckung ist bei 213 K nicht ersichtlich. Die Daten bei 223 K dagegen deuten daraufhin, daß γ_{trapp} mit der Gasphasenkonzentration von TFA beziehungsweise mit der Bedeckung θ positiv korreliert ist. Der Unterschied in θ beträgt - berechnet mit der Isotherme von Symington (2010b) nur 4% (0,458 bzw. 0,475), in den Gasphasenkonzentrationen lediglich etwa 7%.

Allerdings wurde die Adsorptionsisotherme bisher nur in einer einzigen Laborstudie bestimmt und eine Validierung der Isotherme steht durch andere Laboratorien steht noch aus. Überraschenderweise wurde ein zwischen 208 und 228 K temperaturunabhängiger Wert der Langmuir-Konstanten ermittelt ($9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$, $N_{max} = 2,4 \cdot 10^{14}$).

Auch sind die physikalischen Vorgänge bei der Adsorption von TFA im Details noch ungeklärt, denn TFA zeigt einige Besonderheiten bei der Aufnahme verglichen mit anderen organischen Säuren, aber auch verglichen mit Chlorwasserstoff. So stellten Symington (2010b) fest, daß die erste Adsorption auf neuen Eis um etwa 40% größer war als die nachfolgenden (dies ist für Chlorwasserstoff jedoch ebenso). Gleichzeitig waren alle Adsorptionen nur zu etwa 60% reversibel, daß heißt circa 40% der Moleküle verblieben immer auf oder im Eis, unabhängig von Temperatur, Gasphasenkonzentration, oder der Anzahl der vorangegangenen Adsorptionen. Außerdem ist das Phasendiagramm des Eis-TFA-Systems nicht bekannt, so daß keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob und gegebenenfalls ob welchen Konzentration es zu Hydratbildung oder Phasenübergängen kommt.



(a) Aufnahme bei 213 K und unterschiedlichen Bedeckungen: 0,45 (blau), 0,5 (grün), 0,65 (orange) und 0,9 (rot)



(b) Aufnahme bei 223 K und Bedeckungen von 0,46 (blau) und 0,48 (rot)

Abbildung 5.7.: Der Aufnahmekoeffizient von TFA auf wachsendem Eis als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit für 213 und 223 K

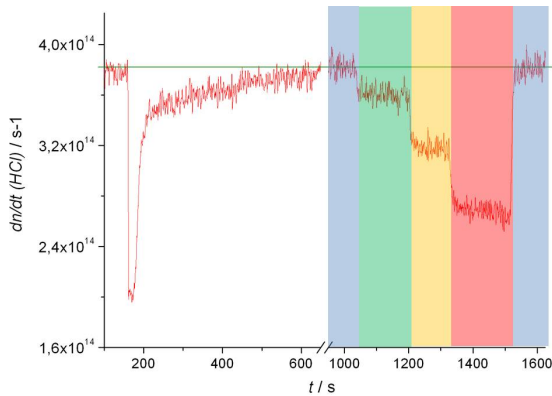
Kapitel 6.

Aufnahme von Chlorwasserstoff auf wachsendem Eis

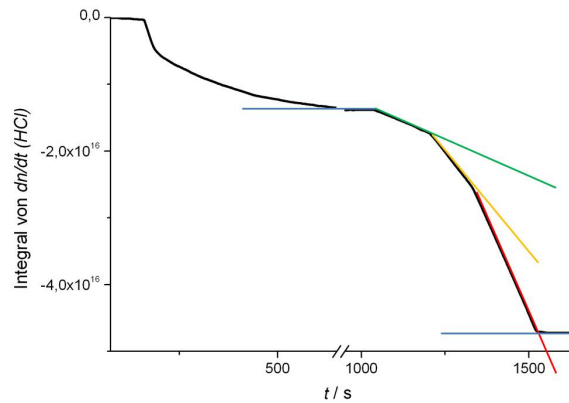
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Aufnahmen von Chlorwasserstoff auf wachsendem Eis vorgestellt. Die erzielten Ergebnisse werden mit der Literatur verglichen und Unterschiede diskutiert. Es wird eine Parametrisierung entwickelt, die es erlaubt, den Aufnahmekoeffizienten γ in Abhängigkeit verschiedener Bedingungen zu berechnen, die während der Experimente variiert wurden. Diese Bedingungen sind die Oberflächentemperatur des Eises T , die Gasphasenkonzentration von Chlorwasserstoff $[HCl]_{gas}$ und damit einhergehend die Oberflächenbedeckung θ , sowie die Eiswauchstumsgeschwindigkeit \dot{x} . Zuletzt wird die atmosphärische Relevanz der Aufnahme von Chlorwasserstoff in wachsendes Eis anhand von einfachen Berechnung und veröffentlichten Modellstudien bewertet.

6.1. Durchführung der Experimente

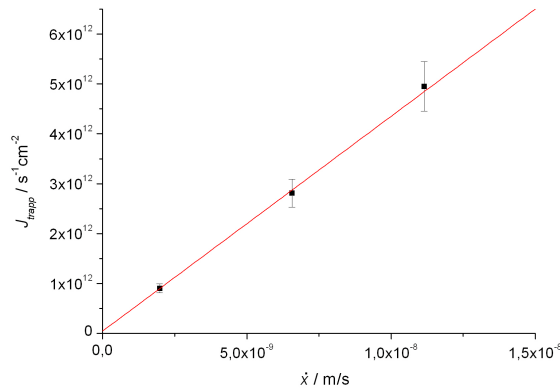
Die Experimente auf wachsendem Eis wurden im zu diesem Zweck speziell konzipierten Eiswauchstumsreaktor durchgeführt, dessen Aufbau in Kapitel 2 beschrieben ist. Zu Beginn jedes Experiments wird zunächst mittels Dampfdruckmessung die exakte Oberflächentemperatur des Eises bestimmt. Die Eiswauchstumsgeschwindigkeit als Funktion des Massenflusses an Wasserdampf wird sowohl vor Beginn des eigentlichen Aufnahme-Experiments als auch nach dessen Beendigung gemessen (Details siehe Kapitel 2). Der Wasserdampfstrom wird dann wieder so eingestellt, daß die relative Feuchtigkeit bezogen auf Eis 100% beträgt. Der Schieber wird, bevor das Spurengas eingeleitet wird, geschlossen, so daß Haupt- und Eiskammer voneinander getrennt sind. Dann wird das eigentliche "Trapping"-Experiment durchgeführt. Abbildung 6.1a zeigt die Rohdaten eines Experiments mit Chlorwasserstoff bei 213 K. Die Detektion erfolgt per chemischer Ionisation mit SF_6 bei $m/z = 162$.



(a) Rohdaten zur Aufnahme von HCl auf wachsendem Eis bei 213 K. Die grüne Linie entspricht der Basislinie zur Integration des durch Änderung Eiswachstumsrate entstehenden "Stufenprofils" des HCl-Signals.



(b) Integrierter Massenfluß $dn/dt(HCl)$ aus Abbildung 6.1a. Die Steigung des Graphen entspricht der jeweiligen Transportrate von HCl-Molekülen aus der Gasphase in das Eis, der jeweilige y-Wert zur Zeit t der Gesamtanzahl der HCl-Moleküle auf oder im Eis.



(c) Die Anzahl der pro Oberfläche in den Festkörper aufgenommenen HCl-Moleküle J_{trapp} als Funktion der Wachstumsrate. Die Fehler von J_{trapp} wurden aus dem Fehler der Gasphasenkonzentration von Chlorwasserstoff ($\pm 10\%$) berechnet.

Abbildung 6.1.: Rohdaten und Auswertung eines "Trapping"-Experiments von Chlorwasserstoff auf wachsendem Eis bei 213 K. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen die verschiedenen Eiswachstumsgeschwindigkeiten, die in der Reihenfolge grün, gelb, rot zunehmen. Blau entspricht Gleichgewichtsbedingungen ($\dot{x} = 0$).

Sobald der Schieber geöffnet wird ($t = 100$ s), adsorbiert Chlorwasserstoff auf der Oberfläche bis die Gleichgewichtsbedeckung erreicht ist. Sobald der Adsorptionspeak vollständig und das Signal wieder auf seinen Ausgangswert gestiegen ist, wird die relative Feuchtigkeit (bezogen auf Eis) auf über 100% erhöht ($t = 1040$ s), so daß das Eis zu wachsen beginnt. Ein Teil der adsorbierten Moleküle wird im Eis eingeschlossen und die neu entstehende Eisoberfläche nimmt wieder Moleküle aus der Gasphase auf: Die Signalintensität wird kleiner. Zu den Zeiten $t = 1200$ s und 1325 s wird die relative Feuchtigkeit nochmals erhöht, das Eis wächst schneller und mehr Chlorwasserstoff-Moleküle werden im Festkörper eingeschlossen und aus der Gasphase ersetzt. Bei $t = 1520$ s wird der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt: Das Eis ist wieder statisch und die Gasphasenkonzentration kehrt auf den Ausgangswert zurück.

Durch Integration des zum Massenfluß konvertierten Signals unterhalb der Basislinie (grün, Abbildung 6.1b) kann die Transportrate (s^{-1}) von der Gas- in die Eisphase als Steigung des Integrals abgelesen werden. Der Teilchenfluß pro Zeit und Fläche wird mit J_{trapp} bezeichnet. J_{trapp} ist ebenso wie der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} direkt proportional zur Eiswauchstumsgeschwindigkeit \dot{x} (im untersuchten \dot{x} -Bereich, siehe Abbildung 6.1c).

Die Aufnahmen wurden bei 194,3 bis 227 K durchgeführt, wobei Datensätze die sich nur um 0,3 K in der Temperatur unterschieden in der Auswertung zusammengefaßt wurden. Die Chlorwasserstoff-Konzentrationen lagen zwischen $4,8 \cdot 10^9$ und $2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, was zu Oberflächenbedeckungen von 0,21 bis 0,83 Monoschichten führte. Die Berechnung der Oberflächenbedeckung erfolgte gemäß der aktuellen Empfehlung der IUPAC (Crowley et al., 2010). Die Aufnahmekoeffizienten γ_{trapp} lagen unter diesen Bedingungen im Bereich von $3,0 \cdot 10^{-4}$ bis $2,2 \cdot 10^{-2}$, wobei Werte größer als $1,5 \cdot 10^{-2}$ bei der Datenauswertung wegen Diffusionsbegrenzung nicht berücksichtigt wurden. Die Bedeckung der Eisoberfläche mit Chlorwasserstoff hatte keinen Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit. Auch Eis das über 4 Stunden bei 213 K in einer chlorwasserstoffhaltigen Atmosphäre ($[HCl]_{gas}$ betrug $8,5 \cdot 10^{10}$ beziehungsweise $1,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) gewachsen war zeigte keinerlei relevante Veränderung in der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Abweichung bei der Wachstumskalibration betrug weniger als 1%, bei Korrelationsquadraten größer als 0,999.

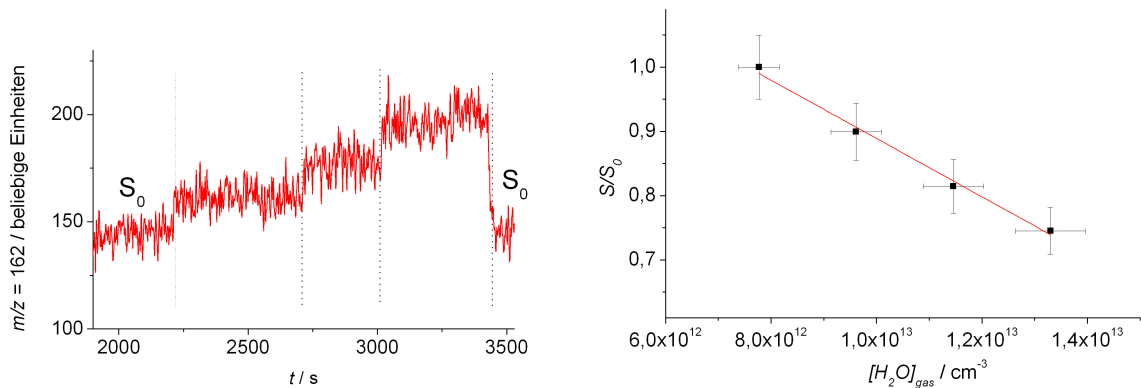
In Tabelle 6.1 sind die berechneten Adsorptionslebensdauern von Chlorwasserstoff auf Eis für die während der Experimente gewählten Eistemperaturen aufgelistet. Demnach bleibt Chlorwasserstoff bei der jeweiligen Temperatur tendenziell länger adsorbiert als die anderen in dieser Arbeit untersuchten Moleküle. Bei 210 K ist τ_{des} für Chlorwasserstoff aber etwas kleiner als für 1-Butanol ($\tau_{des, BuOH}(210 \text{ K}) = 8,7$ s). Die Beobachtung, daß Chlorwasserstoff im Gegensatz zu Butanol dennoch in wachsendem Eis eingeschlossen wird, zeigt, daß allein anhand von τ_{des} keine Aussage über das Aufnahmeverhalten eines Moleküls gemacht werden kann.

Tabelle 6.1.: Berechnete Lebensdauer von Chlorwasserstoff auf Eis bei unterschiedlichen Temperaturen. Berechnung nach Gleichung 3.17 mit den von der IUPAC empfohlenen Langmuir-Konstanten (Crowley et al., 2010).

| T / K | τ_{des} / s |
|----------------|-------------------------|
| 194,3 | 21,1 |
| 195,7 | 18,9 |
| 199,5 | 14,2 |
| 201,1 | 12,6 |
| 210,4 | 6,6 |
| 222,0 | 3,2 |
| 227,1 | 2,3 |

6.2. Korrektur des massenpektrometrischen Signals von Chlorwasserstoff

Die Änderung der Wasserdampfkonzentration während der Experimente führte auch bei chemischer Ionisation mit SF_6 zu einer Veränderung der Signalintensität. Im Gegensatz zur CI mit NF_3 stieg das Signal jedoch mit höherer Wasserdampfkonzentration, allerdings unter den experimentellen Bedingungen lediglich um maximal 5 bis 10%. Der Teilchenstromdichte J_{trapp} wird dadurch also scheinbar verringert. Zur Korrektur der Daten wurde die Höhe des HCl-Signals bei geschlossenem Schieber ("ohne Eis") für verschiedene Wasserdampfkonzentrationen ermittelt. Die Intensität bei der niedrigsten Wasserkonzentration (die zur Erhaltung des Eises notwendig ist) wird mit S_0 bezeichnet, alle übrigen mit S . Der Korrekturfaktor S/S_0 ist proportional zur Wasserdampfkonzentration im Ion-Molekül-Reaktor (IMR). Bei Anwendung der Korrektur auf die Aufnahme-Daten wurde der Anteil des unter Wachstumsbedingungen auf der Eisoberfläche kondensierenden Wasserdampfs berücksichtigt.



- (a) Rohdaten eines Experiments zur Bestimmung des feuchtigkeitsabhängigen Korrekturfaktors. S_0 kennzeichnet die Signalhöhe unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Änderungen der relative Feuchtigkeit sind je durch die vertikalen gepunkteten Linien markiert.
- (b) Die aus Abbildung a) berechneten Korrekturfaktoren als Funktion der Wasserkonzentration im IMR.

Abbildung 6.2.: Zur Bestimmung des feuchtigkeitsabhängigen Korrekturfaktors S/S_0 für Chlorwasserstoff

6.3. Empirische Diffusionskorrektur

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Chlorwasserstoff in Helium bei 1 Torr Gesamtdruck begrenzt kinetisch den maximal meßbaren Aufnahmekoeffizienten auf 0,023. Dies setzt besonders die Untersuchung der Aufnahme bei niedrigen Temperaturen Grenzen, da einerseits die Konzentrationen in diesen Fällen besonders niedrig sein müssen, um Phasenübergänge zu vermeiden, und andererseits die Aufnahme besonders effizient erfolgt. Das üblicherweise zur Korrektur von γ eingesetzte Programm von Brown (1978) kann nicht auf den EWR angewendet werden, da es zylindrische Geometrie und ein laminares Strömungsmuster voraussetzt.

Daher wurde versucht eine empirische Korrektur zu entwickeln, indem der berechnete zeitabhängige Koeffizient $\gamma_{calc}(t)$ der Adsorption mit dem tatsächlich gemessenen γ_{exp} verglichen wird. Wenn keine Diffusion in den Festkörper stattfindet beziehungsweise diese vernachlässigbar ist, so ist der zeitabhängige Aufnahmekoeffizient $\gamma_{calc}(t)$ gegeben durch (Crowley et al., 2010):

$$\gamma_{calc}(t) = \alpha \exp(-Bt) \quad (6.1a)$$

mit

$$B = \alpha \frac{\bar{c}[HCl]_{gas}}{4N_{max}} + k_{des} \quad (6.1b)$$

Die Desorptionsrate k_{des} kann nach Gleichung 3.17 aus der Langmuir-Konstante berechnet werden. Die numerischen Werte von α , N_{max} und $K_{Lang,HCl}$ wurden der geltenden IUPAC-Empfehlung entnommen (Crowley et al., 2010). Abbildung 6.3 zeigt die nach Gleichungen 6.1a und 6.1b berechneten und aus einem Adsorptionspeak bestimmten zeitabhängigen Aufnahmekoeffizienten γ_{calc} und γ_{exp} .

Da γ_{calc} innerhalb weniger Sekunden nach Beginn der Adsorption innerhalb der Messgenauigkeit auf Null sinkt ($<1 \cdot 10^{-5}$), während γ_{exp} noch, durch die Diffusion begrenzt, bei konstant 0,017 liegt, erwieß sich eine empirische Diffusionskorrektur als unmöglich.

Stattdessen wurden bei der Datenauswertung nur Werte von γ_{trapp} kleiner als 0,015 berücksichtigt, da γ_{trapp} bis dahin proportional zu \dot{x} war. Die in dieser Arbeit genannten Aufnahmekoeffizienten sind daher als untere Grenze zu verstehen.

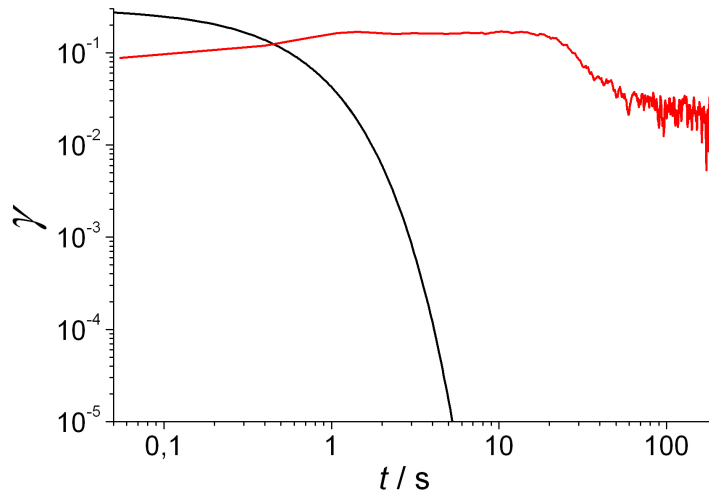


Abbildung 6.3.: Berechneter (schwarz) und experimenteller (rot) zeitabhängiger Aufnahmekoeffizient der Adsorption von Chlorwasserstoff auf Eis

6.4. Ergebnisse der Aufnahme von Chlorwasserstoff in wachsendes Eis

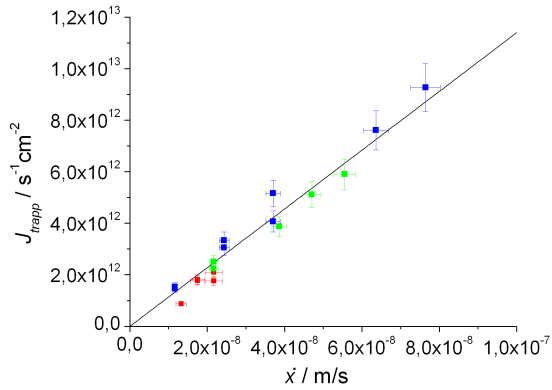
Zunächst werden die grundlegenden Eigenschaften der Chlorwasserstoff-Aufnahme anhand einzelner Datensätze erläutert. Dazu werden der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} , der Teilchenstrom J_{trapp} und der Molenbruch X_{trapp} von HCl im Eis als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit \dot{x} bei verschiedenen Oberflächenbedeckung (und somit auch Gasphasenkonzentrationen) und Temperaturen dargestellt. In Abbildung 6.4 sind die drei physikalischen Größen für Oberflächenbedeckungen von 0,26 (rot), 0,4 (grün) und 0,71 (blau) dargestellt.

Sind alle anderen Parameter konstant, so sind γ_{trapp} und J_{trapp} direkt proportional zu \dot{x} . Da \dot{x} proportional zum Fluß von Wassermolekülen auf das Eis ist, ist auch der Molenbruch X_{trapp} näherungsweise unabhängig von \dot{x} , da $J_{trapp,HCl} \ll J_{trapp,H_2O}$.

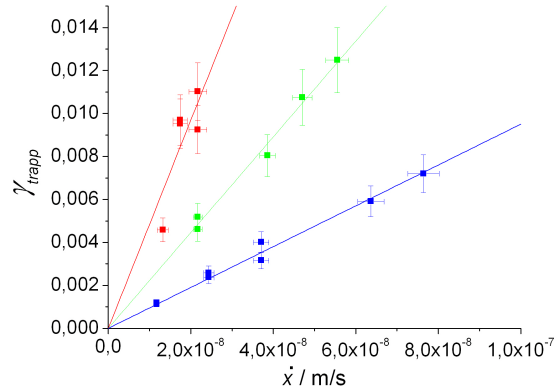
Auch die Oberflächenbedeckung θ hat einen Einfluß auf die Aufnahme:

Mit zunehmender Gasphasenkonzentration steigt auch die Kollisionsrate ω zwischen HCl-Molekülen und Eisfläche. Gleichzeitig ist der Proportionalitätsfaktor zwischen \dot{x} und J_{trapp} für alle Bedeckungen identisch (Abbildung 6.4a, alle Datenpunkte liegen auf derselben Gerade), so daß γ_{trapp} bei höheren Bedeckungen kleiner wird.

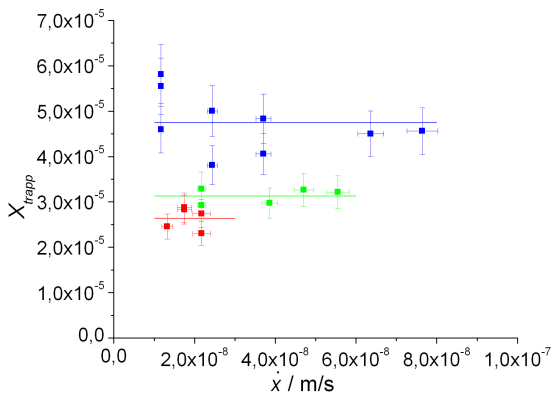
Dies deutet darauf hin, daß im Hinblick auf die aufgenommene absolute Stoffmenge pro Fläche nicht die Adsorption auf der Oberfläche, sondern das eigentliche "Einbauen" von HCl in den Festkörper der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der Molenbruch X_{trapp} steigt dagegen mit θ an.



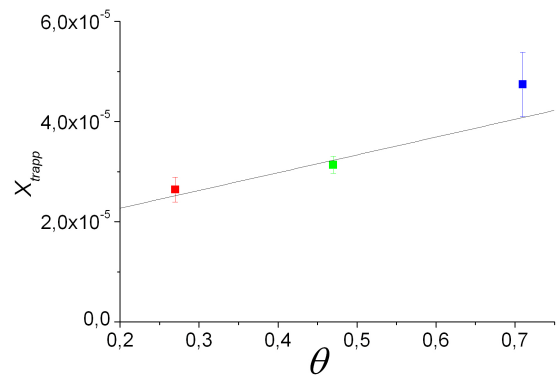
(a) Die Teilchenstromdichte als Funktion der Eiswachstumsrate für drei verschiedene Bedeckungen. Innerhalb des experimentellen Fehlers lassen sich die Daten mit der gleichen Ursprungsgerade fiten.



(b) Der Aufnahmekoeffizient als Funktion der Wachstumsrate. Die Linien sind Fits der Daten mit Ursprungsgeraden.



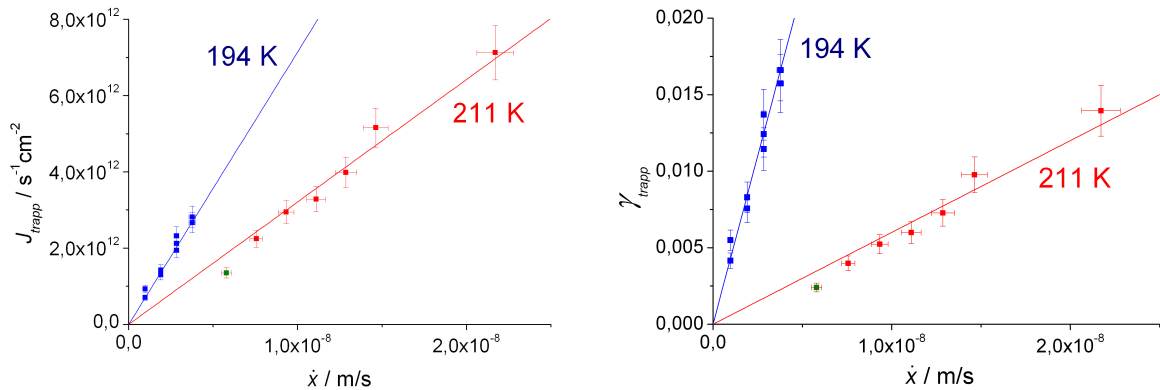
(c) Der Molenbruch X_{trapp} als Funktion der Wachstumsrate. Bei konstanter Bedeckung ist X_{trapp} im untersuchten, nicht diffusionsbegrenzten Bereich unabhängig von \dot{x} , steigt jedoch mit θ an. Die farbigen Parallelen zu \dot{x} -Achse geben die Mittelwerte von X_{trapp} bei je einer Gasphasenkonzentration wieder.



(d) Die Mittelwerte der Molenbrüche aus Abbildung 6.4c als Funktion der Oberflächenbedeckung θ . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Mittelwerte wieder.

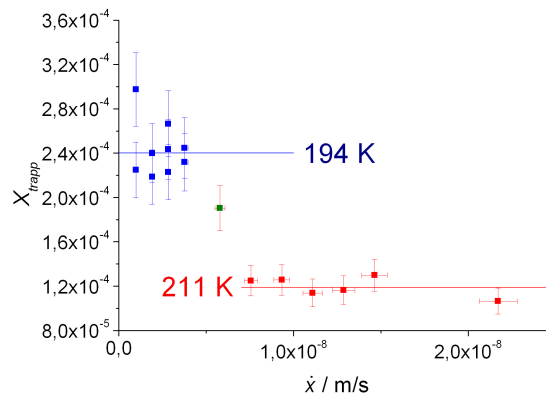
Abbildung 6.4.: Auswertung eines "Trapping"-Experiments bei 228 K und verschiedenen Oberflächenbedeckungen. Die Gasphasenkonzentrationen $[HCl]_{gas}$ betragen $1,8 \cdot 10^{10}$ (rot), $4,5 \cdot 10^{10}$ (grün) und $1,2 \cdot 10^{11}$ (blau) cm^{-3} .

In Abbildung 6.5 sind γ_{trapp} , J_{trapp} und X_{trapp} analog Abbildung 6.4 für 194 K (blau) und 211 K (rot) aufgetragen.



(a) Die Teilchenflußdichte als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit. Der Proportionalitätsfaktor (die Steigung der Geraden) ist bei der niedrigeren Temperatur um den Faktor zwei größer

(b) Der Aufnahmekoeffizient als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit. Der Proportionalitätsfaktor ist bei der niedrigeren Temperatur um den Faktor acht höher.



(c) Der Molenbruch von HCl im Eis als Funktion von \dot{x} . Es gibt keine statistisch signifikante Abhängigkeit zwischen beiden Größen. Der Mittelwert von X_{trapp} beträgt $2,43 \cdot 10^{-4} \pm 2,50 \cdot 10^{-5}$ bei 194 K beziehungsweise $1,3 \cdot 10^{-4} \pm 2,79 \cdot 10^{-5}$ bei 211 K.

Abbildung 6.5.: Auswertung zweier "Trapping"-Experimente bei 194 (blau) und 211 K (rot). Die Oberflächenbedeckungen beträgt in beiden Fällen 0,74. Die dazu korrespondierenden Gasphasenkonzentrationen $[\text{HCl}]_{gas}$ betragen $1,6 \cdot 10^{10}$ (194 K) und $5,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (211 K). Die Fehlerbalken gemäß dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den experimentellen Fehlern der Messgrößen berechnet. Die Fehler von \dot{x} bei 194 K liegen innerhalb der Symbole. Ein Datenpunkt bei 211 K (grün) lag auch bei Berücksichtigung des Fehlers deutlich außerhalb des Trends der anderen Datenpunkte und wurde daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Die Bedeckung beträgt für beide Temperaturen 0,74. Bedingt durch die negative Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstanten unterscheiden sich die korrespondierenden Gasphasenkonzentration um den Faktor 3,3 ($1,6 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ respektive $5,3 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$). J_{trapp} sinkt mit steigender Temperatur. Dies könnte zwei Ursachen haben:

- Die Lebensdauer τ_{des} eines adsorbierten Moleküls auf der Eisoberfläche verringert sich mit steigender Temperatur (Gleichung 3.14). Je länger ein Molekül auf der Oberfläche verbleibt, desto wahrscheinlicher wird es durch das Kondensieren von Wassermolekülen auf der Eisoberfläche im Festkörper eingeschlossen. Wie das Aufnahmeverhalten der untersuchten Alkanole und der organischen Säuren (Kapitel 5) jedoch zeigt, sagt τ_{des} allein nichts darüber aus, ob ein Molekül überhaupt in den Festkörper aufgenommen wird oder nicht.
- Möglicherweise werden nur die Moleküle effektiv aufgenommen, die bei Adsorption ionisiert werden (wie die anorganischen Säuren HCl und HNO₃, vergleiche Kapitel 1). Die von Svanberg et al. (2000) durchgeführten Simulation sagen voraus, daß der Anteil des ionisch adsorbierten Chlorwasserstoffs mit steigender Temperatur abnimmt, dementsprechend ginge auch die Aufnahme zurück. Da die Temperaturabhängigkeit quantitativ jedoch nicht bekannt ist, kann diese Hypothese derzeit nicht überprüft werden.

Da bei niedrigerer Temperatur und niedrigerer Gasphasenkonzentration anteilig mehr Moleküle aufgenommen werden, muß γ_{trapp} höher sein (bei gleichem \dot{x}). Abbildung 6.5b zeigt dies. Aus den gleichen Erwägungen muß auch X_{trapp} bei niedrigeren Temperaturen höher ausfallen. Vergleicht man Datensätze unterschiedlicher Temperaturen aber identischer Gasphasenkonzentration zeigt sich das gleiche Ergebnis: J_{trapp} , γ_{trapp} und X_{trapp} sind bei gleicher Wachstumsgeschwindigkeit für die niedrigere Temperatur höher.

6.5. Parametrisierung der HCl-Ergebnisse

Die Ergebnisse der Aufnahme von HCl auf wachsendem Eis wurden parametrisiert, um die Aufnahme bei unterschiedlichen Bedingungen interpolieren zu können. Die Parametrisierung erleichtert auch die Implementierung in zukünftige Computermodelle. Dazu wurde aus den experimentellen Daten eine Funktion ermittelt, die γ_{trapp} als Funktion der im Experiment variierten Größen \dot{x} , T und θ darstellt. Diese Parametrisierung erfolgte in drei Schritten, die im Folgenden erläutert werden.

6.5.1. Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} als Funktion der Eiwachstumsgeschwindigkeit \dot{x}

Bei konstanter Eistemperatur und Bedeckung ist γ_{trapp} direkt proportional zu \dot{x} . Für jeden Datensatz wurde dementsprechend die Steigung der resultierenden Ursprungsgeraden durch lineare Regression bestimmt. Um die Abhängigkeit von γ_{trapp} von der Oberflächenbedeckung θ mathematisch zu beschreiben wurden mit Hilfe der ermittelten Geradensteigungen die Werte von γ_{trapp} für $\dot{x} = 1 \cdot 10^8$ m/s errechnet. Dieser Wert für \dot{x} liegt zwar im experimentell untersuchten, und für die Troposphäre relevanten Geschwindigkeitsbereich, ist jedoch ansonsten willkürlich gewählt. Er hat weder auf das eigentliche Ergebnis der Berechnungen Einfluß, noch sagt über den Gültigkeitsbereich der Parametrisierung aus, sondern legt einzig den numerischen Wert der Koeffizienten der Parametrisierung fest. Die so berechneten Aufnahmekoeffizienten sind in Abbildung 6.6 für 195, 199, 201, 222 und 228 K als Funktion von θ dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß γ_{trapp} bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit mit Eistemperatur und Oberflächenbedeckung negativ korreliert ist. Trotz der Varianz in den Daten (jeder Datenpunkt entspricht einem anderen Eisfilm) spricht die Verteilung der Daten für einen linearen Zusammenhang zwischen γ_{trapp} und θ bei gegebener Temperatur. Für $\theta = 1$ strebt γ_{trapp} gegen Null, da zum Erreichen derart hoher Werte von θ große Gasphasenkonzentration nötig sind. Mit steigenden Gasphasenkonzentrationen steigt die Zahl der Kollisionen zwischen Chlorwasserstoff-Molekülen und der Eisoberfläche immer weiter an und strebt für $\theta = 1$ gegen unendlich. Der Zahl der begrabenen Moleküle pro Zeit und Fläche J_{trapp} ist jedoch durch die endliche Wachstumsgeschwindigkeit begrenzt (vergleiche Ausführungen zur Adsorptionsgrenze, Abschnitt 3.3.2). Gemäß Gleichung 3.9 muß γ unter diesen Bedingungen gegen Null streben. Für kleine θ dagegen erreicht γ_{trapp} seine Maximalwert bei gegebener Temperatur und kleiner Wachstumsgeschwindigkeit. Die Daten in Abbildung 6.6 wurden daher mit einer Funktion der Form

$$\gamma_{trapp} \left(\dot{x} = 1 \cdot 10^8 \frac{m}{s} \right) = -m_{\theta}(T) \cdot \theta + m_{\theta} \quad (6.2)$$

gefittet. Die Hypothese, daß γ_{trapp} für $\theta = 1$ tatsächlich gegen Null strebt kann experimentell - aufgrund der bereits diskutierten thermodynamischen Eigenschaften des Eis/HCl-Systems und Grenzen des Langmuirschen Adsorptionsmodells - nicht experimentell überprüft werden.

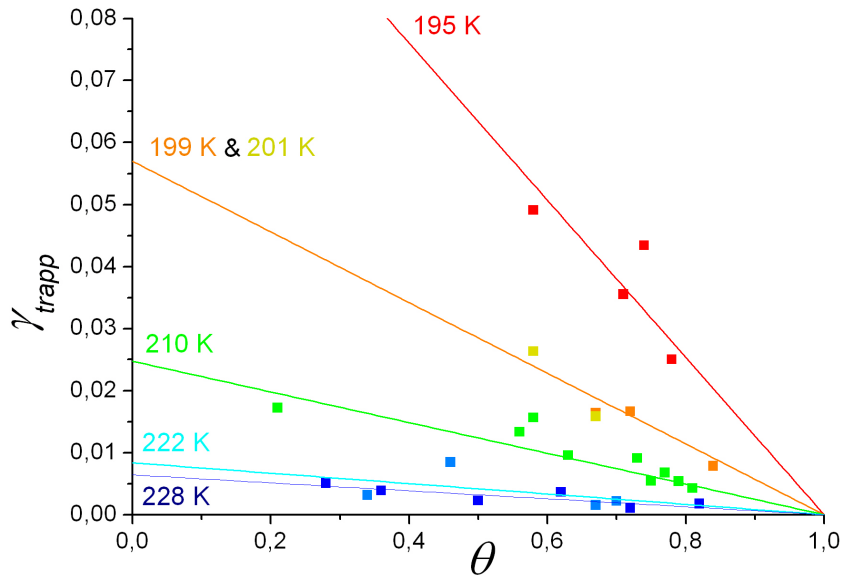


Abbildung 6.6.: Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} bei einer Eiwachstumsgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-8} \text{m/s}$ für 195, 199, 201, 210, 222 und 227 K. Die Daten für 199 und 201 K wurden für die lineare Regression zusammengefaßt, da kein statistisch signifikanter Unterschied in der Geradensteigung vorliegt.

In Abbildung 6.7 ist nach Arrhenius der natürliche Logarithmus der gemäß Gleichung 6.3 erhaltenen Steigungen als Funktion der inversen Eisoberflächentemperatur aufgetragen.

$$\ln(-m_\theta) = \ln(A) - \frac{B}{T} \tag{6.3}$$

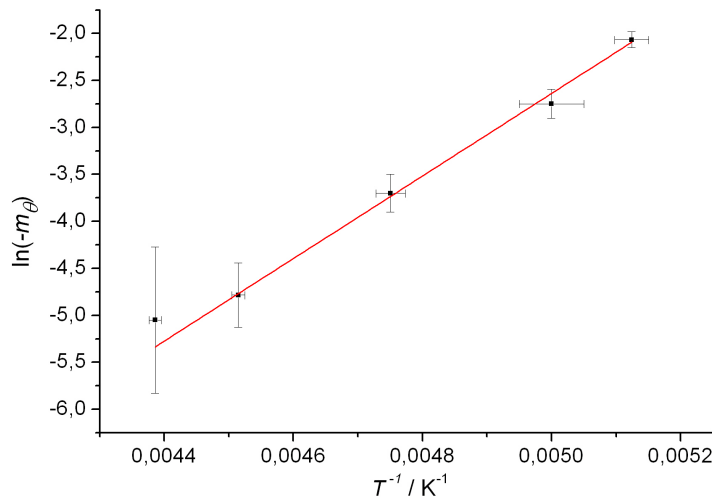


Abbildung 6.7.: Die Steigung $-m_\theta$ als Funktion der Temperatur. Die Gerade stellt einen Fit der Daten mittels Gleichung 6.3 dar.

Für A wurde ein Wert von $(-24,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-11}$, für B ein Wert von (4392 ± 206) K ermittelt. Die aus B berechnete Energiebarriere beträgt 36,5 kJ/mol.

Durch Kombination von Gleichung 6.2 und 6.3 ergibt sich eine Gleichung zur Berechnung von γ_{trapp} als Funktion der Größen θ , T und \dot{x} (gültig für den untersuchten \dot{x} -Bereich und bei vernachlässigbarer Diffusionsbegrenzung):

$$\gamma_{trapp} = (2,07 \pm 2,13) \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{4392 \pm 206}{T_{Eis}}\right) \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\dot{x}}{1 \cdot 10^{-8} \frac{m}{s}} \quad (6.4)$$

Abbildung 6.8 zeigt einen Vergleich zwischen allen experimentell bestimmten Aufnahmekoeffizienten $\gamma_{trapp,exp}$ und den mit Hilfe von Gleichung 6.4 berechneten $\gamma_{trapp,para}$. Die Varianz zwischen den verschiedenen Datensätzen führt zu einer Streuung um die 1:1-Linie (gestrichelt). Die rote Linie stellt einen Fit der Daten mittels einer Ursprungsgeraden dar, deren Steigung 0,91 beträgt. Die Parametrisierung unterschätzt γ_{trapp} im Mittel also um 10%. Dieser Fehler ist jedoch klein gegen den statistischen Fehler von γ_{trapp} der anhand von Abbildung 6.8 visuell auf $\pm 50\%$ geschätzt wird. Gegen diesen statistischen Fehler sind die experimentellen Fehler der Bestimmung der Gasphasenkonzentration, der Oberflächenbedeckung etc. zu vernachlässigen.

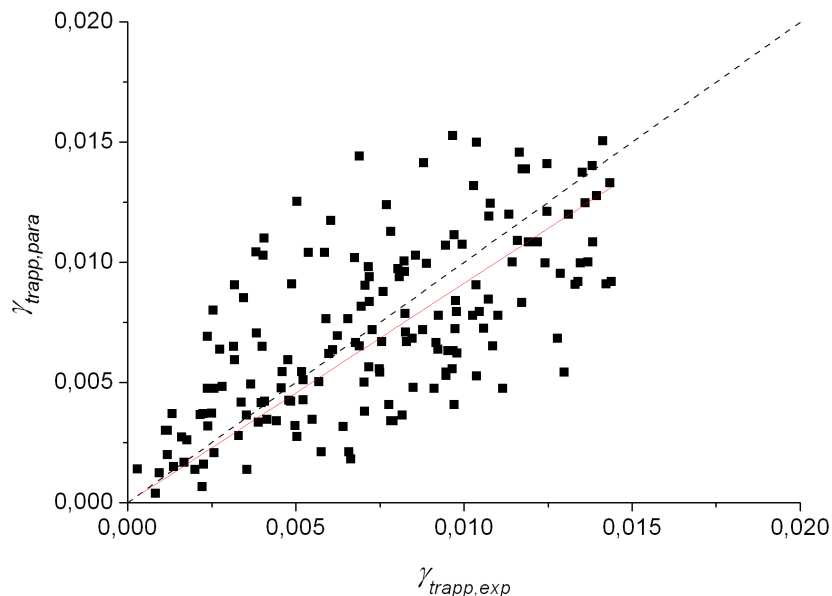


Abbildung 6.8.: Korrelation zwischen mittels Parametrisierung berechneten und gemessenen Aufnahmekoeffizienten γ_{trapp} . Die gestrichelte Linie kennzeichnet die 1:1-Linie. Die rote Linie ist ein Fit der Datenpunkte mittels einer Ursprungsgeraden (Steigung = 0,91; $R^2 = 0,87$). Es wurden nur Aufnahmekoeffizienten $\leq 0,015$ berücksichtigt, da sich oberhalb dieses Wertes die Diffusionsbegrenzung die Aufnahme beeinflusst

6.6. Vergleich mit der Literatur

Während Adsorption von Chlorwasserstoff auf statischem Eis bisher Gegenstand zahlreicher Laborstudien war (die aktuelle Empfehlung des "IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation" basiert auf 15 Studien aus den letzten 25 Jahren) hat die Aufnahme im Eis während einer Wachstumsphase vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit erhalten. Neben dieser Arbeit liegen noch insgesamt vier andere Veröffentlichungen zu diesem Thema vor.

6.6.1. Santachiara et al. (1995)

Die Aufnahme in wachsendes Eis wurde in einer gekühlten Diffusionskammer bei einer Gastemperatur von 260 K untersucht. Die Eiskristalle wuchsen durch Verdampfen von chlorwasserstoffhaltigen, unterkühlten Wassertropfen. Die Kristallisationstemperatur ist jedoch nicht genau bekannt, da das Wachstum durch Einführung eines kleinen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Metallstabs in die Kammer ausgelöst wurde. Die Wachstumsgeschwindigkeit lag zwischen $6,25 \cdot 10^{-8}$ und $12,5 \cdot 10^{-8}$ m/s, ließ sich jedoch nicht gezielt regeln. Um für die Analyse des Chlorwasserstoffgehalts des Eises mittels Ionenchromatographie genug Probenmaterial zu erhalten mußten außerdem sechs Experimente in Serie ausgeführt werden. Daher sind die angegebenen Geschwindigkeiten als Mittelwerte zu verstehen. Da Chlorwasserstoff in Wasser eine sehr hohe Löslichkeit besitzt, lag er während eines Experiments praktisch vollständig gelöst in den unterkühlten Tropfen vor. Die Gasphasenkonzentration von HCl wurde daher nicht ermittelt. Da $[HCl]_{gas}$ und \dot{x} somit nicht ausreichend charakterisiert respektive unbekannt sind, ist ein Vergleich mit vorliegenden kaum möglich. Es können allenfalls qualitative Vergleiche angestellt werden.

Die Autoren stellen fest, daß der Molenbruch X von HCl im Eis proportional ist zu der HCl-Konzentration in den unterkühlten Tropfen. X nimmt Werte zwischen $8,5 \cdot 10^{-5}$ und $4 \cdot 10^{-3}$ an.

Die Zusammensetzung liegt damit in einem Bereich des HCl-Eis-Phasendiagramms, in dem feste und wäßrige Lösung von HCl gleichzeitig vorliegen (Thibert and Domine, 1997), das heißt es kommt zum Schmelzen der Eisoberfläche. Damit sind die Ergebnisse von Santachiara et al. (1995) nicht mit denen der vorliegenden Studie vergleichbar.

6.6.2. Diehl et al. (1995)

Die Kristalle wuchsen direkt aus der Gasphase auf einem dünnen Filament, das sich in einer Diffusionskammer befindet. Die Übersättigung betrug (bezogen auf Eis) 15%. Das Wachstum vollzog sich bei einer Temperatur von 258 K und dauerte 9 bis 18 Stunden bei Chlorwasserstoff-Konzentrationen von $2,8 \cdot 10^{11}$ bis $9,9 \cdot 10^{12}$ cm⁻³ in der Gasphase. Bis

250 ppbv stieg der Molenbruch X_{trapp} von HCl im Eis linear mit $[HCl]_{gas}$ bis auf circa $1 \cdot 10^{-6}$ an. Oberhalb dieser Konzentration stieg X_{trapp} nur noch sehr langsam an.

Ein Vergleich der Studie von Diehl et al. (1995) mit den Experimenten im EWR sind auch in diesem Fall schwierig. Zum einen geben Diehl et al. (1995) nicht die Wachstumsrate der Kristalle an, sondern lediglich die Übersättigung. Zum anderen beträgt der Temperaturunterschied zwischen beiden Studien bis zu 63 K, mindestens jedoch 31 K. Die daher nötige Extrapolation der Parametrisierung der EWR-Daten auf die hohen Temperaturen ist wahrscheinlich mit einem beträchtlichen Fehler verbunden.

Da sich der Gleichgewichtsdampfdruck von Eis zwischen 228 und 258 K um Faktor 23 erhöht (Haynes and Lide, 2011), muß überdies davon ausgegangen werden, daß eine Übersättigung von 15% zu wesentlich höheren Wachstumsraten führt als dies bei gleicher Übersättigung bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Die Aufnahme könnte unter diesen Bedingungen durch kinetische Faktoren bestimmt (große Aufnahmekoeffizienten, Diffusionsbegrenzung, Begrabungsgrenze) werden und damit mit den EWR-Daten (Adsorptionsgrenze) nicht mehr vergleichbar sein. Um festzustellen, ob die Aufnahme vorwiegend durch thermodynamische oder kinetische Faktoren bestimmt wurde, muß die Abhängigkeit von X_{trapp} von den experimentellen Bedingungen analysiert werden. Es wurde aufgrund von Modellen vorausgesagt, daß X_{trapp} sowohl bei kleinen als auch bei großen Wachstumsraten direkt proportional zu $[HCl]_{gas}$ ist (Kärcher et al., 2009), solange die Diffusion schnell genug erfolgt, und diese Annahme wird auch durch experimentelle Befunde gestützt wird (Domine and Thibert, 1996; Huthwelker, 1999). Somit kann die Abhängigkeit des Molenbruchs von $[HCl]_{gas}$ keinen Aufschluß über die Bedingungen bei der Aufnahme geben. Der Zusammenhang von X_{trapp} und \dot{x} kann jedoch Aufschluß darüber geben, in welchen Bereich die Experimente durchgeführt wurden: Solange der Molenbruch X_{trapp} unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit \dot{x} ist findet sie an der Adsorptionsgrenze statt. Ist X_{trapp} dagegen eine Funktion von \dot{x}^{-1} so wird die Aufnahme durch Kondensationskinetik bestimmt. Da Diehl et al. (1995) die Übersättigung und damit auch \dot{x} konstant beließen kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden unter welchen Bedingungen die Aufnahme durchgeführt wurden.

Einen groben Anhaltspunkt für eine Abschätzung von \dot{x} liefern jedoch die Daten von Domine and Rauzy (2004), deren Experimente bei identischen Werten von Gesamtdruck, Temperatur und Übersättigung wie die von Diehl et al. (1995) durchgeführt wurden. Da jedoch die Morphologie des Eises unterschiedlich war (Film aus der Gasphase beziehungsweise dendritische Kristalle) und sich diese auch auf die Wachstumsgeschwindigkeit auswirkt beträgt der Fehler des Vergleichs geschätzt $\pm 100\%$. Domine and Rauzy (2004) ermittelten bei 258 K und 15% Übersättigung eine Wachstumsgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ m/s, daß heißt die Geschwindigkeit ist circa 25 mal höher als die maximale

Geschwindigkeit während der Experimente im EWR. In Zusammenspiel mit dem hohen Gesamtdruck in der Diffusionskammer (1 Atmosphäre) dürfte die Aufnahme von Chlorwasserstoff in das Eis daher stark diffusionsbegrenzt gewesen sein und somit mit den EWR-Datensätzen nicht vergleichbar.

6.6.3. Domine and Rauzy (2004)

Um den Einfluß von \dot{x} auf die Aufnahme von Chlorwasserstoff zu quantifizieren bestimmten Domine and Rauzy (2004) den Molenbruch X_{trapp} in der gewachsenen Eisphase. Die Kristallisationstemperatur betrug wie bei Diehl et al. (1995) 258 K, die Übersättigungen lagen bei 15, 40 und 82,5%. Der HCl-Partialdruck hatte einen konstanten Wert von $1,67 \cdot 10^{-3}$ Pa, was einer Konzentration von $4,69 \cdot 10^{11}$ cm⁻³ entspricht. Die kleinste Wachstumsgeschwindigkeit war $1 \cdot 10^{-6}$ m/s und damit mindestens 25 mal höher als während den Experimenten der vorliegenden Arbeit. Hinsichtlich der Diffusionsbegrenzung der Aufnahme und der Vergleichbarkeit beider Arbeiten gelten daher analog die Ausführungen in Abschnitt 6.6.2. Im Einklang mit diesen Ausführungen sinkt X_{trapp} mit steigendem \dot{x} . Bei $1 \cdot 10^{-6}$ m/s beträgt X_{trapp} $1,55 \cdot 10^{-7}$, bei $2,7 \cdot 10^{-6}$ m/s noch $2,4 \cdot 10^{-7}$. Auch die Ergebnisse von Domine and Rauzy (2004) sind daher mit dieser Studie nicht vergleichbar.

6.6.4. Huthwelker (1999)

Huthwelker (1999) führte eine weitere Untersuchungen der Aufnahme von Chlorwasserstoff auf Eis bei Übersättigung durch, mit dem Ziel, den Einfluß von \dot{x} systematisch zu quantifizieren. Der verwendete experimentelle Aufbau bestand aus einem Knudsen-Reaktor mit massenspektrometrischer Detektion von HCl und Wasser (EI), die eine kontinuierliche Bestimmung von J_{trapp} und \dot{x} ermöglicht. Die Temperatur des Eises lag bei 190 beziehungsweise 203 K, der Partialdruck von HCl bei $1 \cdot 10^{-8}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Torr (entspricht $5 \cdot 10^8$ bis $5 \cdot 10^{11}$ cm⁻³) und die Wachstumsgeschwindigkeit wurde zwischen $2 \cdot 10^{-10}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ m/s variiert. Diese Bedingungen decken sich damit weitgehend mit denen der vorliegenden Arbeit. Damit sind die Ergebnisse von Huthwelker (1999) die einzigen bis heute veröffentlichten, die mit denen im EWR erzielten direkt verglichen werden können, zumal auch γ_{trapp} und J_{trapp} genau bekannt sind.

Huthwelker (1999) arbeiteten aber bei niedrigerem Gesamtdruck von höchstens $2 \cdot 10^{-2}$ Torr, so daß ein verglichen mit dem EWR größerer Bereich von γ_{trapp} abgedeckt werden konnte (bis 0,4). Allerdings ist dafür der zugängliche Temperaturbereich kleiner, da der Sättigungsdampfdruck des Eises bei höheren Temperaturen zu groß ist um keinen Einfluß auf die Diffusiongeschwindigkeit von Chlorwasserstoff zu haben.

Qualitativ stimmen bei Studien darin überein, daß J_{trapp} , γ_{trapp} und X_{trapp} im nicht-

diffusionsbegrenzten Bereich mit \dot{x} ansteigen. Beide Datensätze zeigen ebenfalls, daß J_{trapp} kaum von $[HCl]_{gas}$ abhängt, sondern ausschließlich von \dot{x} .

Unterschiede bestehen jedoch bei der quantitativen Beschreibung der Abhängigkeit oben genannter physikalischer Größen von \dot{x} : Während im EWR eine direkte Proportionalität zwischen \dot{x} und J_{trapp} zu beobachten ist, beobachtete Huthwelker (1999), daß J_{trapp} proportional zu $\dot{x}^{1,5}$ ist. Herkunft und Bedeutung des Exponenten konnten nicht geklärt werden. Dementsprechend wäre X_{trapp} proportional zu $\dot{x}^{0,5}$, während die EWR-Daten darauf schließen lassen, daß X_{trapp} unabhängig von \dot{x} ist. Letzteres steht in Einklang mit den Beobachtungen von Ullerstam and Abbatt (2005) für HNO_3 und den Prognosen des "Trapping"-Modells von Kärcher et al. (2009). In Abbildung 6.9 ist die unterschiedliche Abhängigkeit von J_{trapp} veranschaulicht.

Bei Wachstumsgeschwindigkeiten von $2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($6,6 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$) und geringer überlagert die Variabilität in den Messdaten den unterschiedlichen Charakter der Abhängigkeiten. Darüber ($\dot{x} > 2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) wird jedoch deutlich, daß auch innerhalb der kombinierten Fehler keine Übereinstimmung erzielt werden kann.

Bei der Temperaturabhängigkeit zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede. Während sich die Aufnahme bei einer Temperaturerhöhung von 190 auf 203 K nach der vorliegenden Studie verdoppelt, bleibt sie nach Huthwelker (1999) jedoch nahezu konstant. Die Ursachen dieser Unterschiede sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bekannt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Experimenten im EWR beziehungsweise im Knudsen-Reaktor besteht in der Präparation des Eises. Der Eisfilm im EWR wurde durch Gefrieren von flüssigem Wasser erzeugt, der im Knudsen-Reaktor dagegen durch Abscheidung von Wasserdampf aus der Gasphase. Derart erzeugte Eisfilme sind im Unterschied zu den aus der flüssigen Phase erzeugten rau, das heißt die tatsächliche Oberfläche ist porös und kann dadurch - je nach thermaler Geschichte, Wachstumsgeschwindigkeit und -Temperatur - um Größenordnungen höher sein als die geometrische (Keyser and Leu, 1993).

Die von Huthwelker (1999) benutzten Filme zeigten bei statischen Bedingungen außerdem einen hohen Anteil diffusiver Aufnahme an der Gesamtaufnahme, der den adsorptiven Anteil um Faktor 3 bis 10 überstieg. Die Experimente auf wachsendem Eis wurden jedoch nach Beendigung der diffusiven Aufnahme durchgeführt, so daß die Diffusion in den Festkörper die Ergebnisse nicht beeinträchtigt haben sollte. Der Anteil der diffusiven Aufnahme auf dem im EWR untersuchten Eis ist jedoch klein gegen die Adsorption. Der Peak entspricht in seiner Form den Peaks, die bei Bestimmung der Adsorption auf dünnen Filmen ($10\text{-}100 \mu\text{m}$) in Flußreaktoren auftreten (beispielsweise McNeill et al. (2007)). Ob und gegebenenfalls wie die unterschiedliche Morphologie die Aufnahme in den beiden Studien beeinflusst ist allerdings unklar.

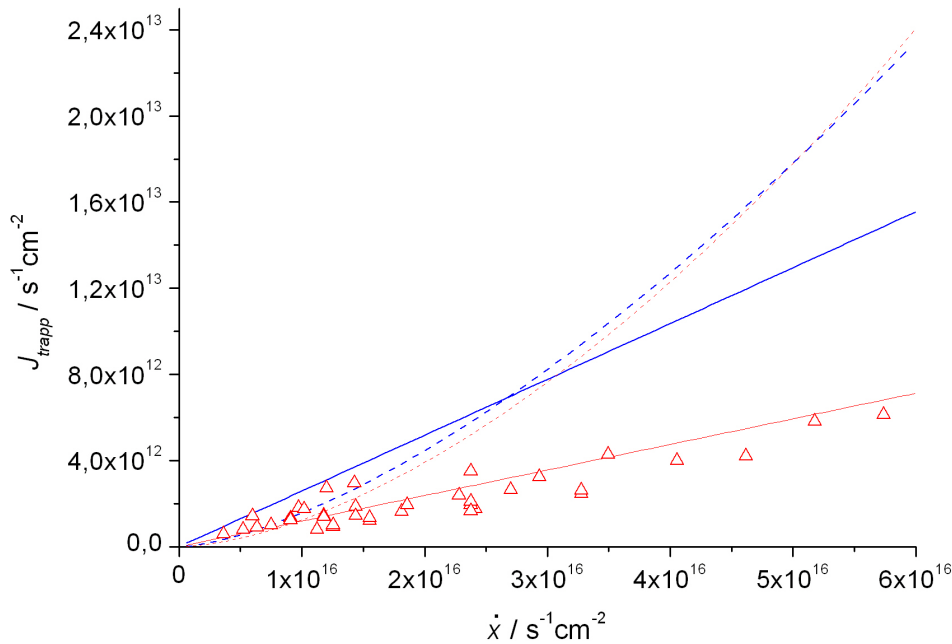


Abbildung 6.9.: J_{trapp} als Funktion von \dot{x} , dargestellt als Teilchenstromdichte von Wassermolekülen auf die Eisoberfläche, für die vorliegende Studie (durchgezogenen Linien) und nach Huthwelker (1999) (gestrichelte Linien). Rot entspricht dabei 203 K und blau 190 K. Die Flußdichten für die vorliegende Studie wurden nach Gleichung 6.4 mit $[HCl]_{gas}=2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ berechnet, die Flußdichten für Huthwelker aus empirischen Fits der Daten bei der entsprechenden Temperatur. Zusätzlich sind die Messdaten dieser Studie bei 201 K eingezeichnet (rote Dreiecke).

6.7. Vergleich von X_{trapp} mit der Löslichkeit von HCl in Eiseinkristallen

Für kleine Wachstumsraten stellten Domine and Thibert (1996) die folgende Formel auf um die thermodynamische Löslichkeitsgrenze von Chlorwasserstoff in Eis zu berechnen:

$$X_{eq} = 6,13 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{2806,5}{T}\right) p_{HCl}^{1/2,73} \quad (6.5)$$

Dabei ist der Partialdruck von HCl p_{HCl} in der Einheit Pascal einzusetzen. In Abbildung 6.10 ist die Korrelation zwischen den im EWR gemessenen Molenbrüchen X_{trapp} und den nach Gleichung 6.5 berechneten X_{eq} dargestellt.

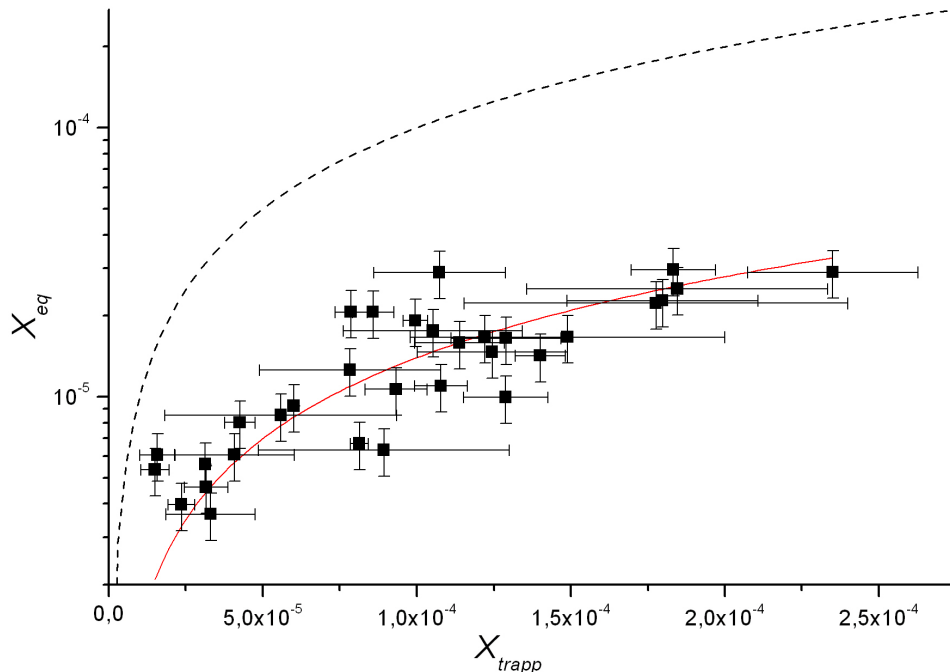


Abbildung 6.10.: Korrelation der gemessenen und nach Gleichung 6.5 berechneten Molbrüche. Der gestrichelte Graph kennzeichnet die 1:1-Linie, die rote Linie einen Fit der Datenpunkte mit einer Geraden mit Steigung 0,14.

Die experimentellen Werte sind dabei die Mittelwerte von X_{trapp} bei konstanter Temperatur und Chlorwasserstoff-Konzentration. Die berechneten Werte betragen im Mittel nur 14% der gemessenen. Dies hat mehrere Ursachen:

- Die wachsende Eisphase ist nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung, sondern in Bezug auf HCl übersättigt. Vermutlich wird die Konzentration durch Diffusion von HCl im Eis bis auf die thermodynamische Löslichkeitsgrenze absinken. Da der Diffusionskoeffizient von HCl in Eis jedoch sehr klein ist (Domine and Xueref, 2001) findet dieser Vorgang auf wesentlich längeren Zeitskalen (Tage oder Wochen) statt, als bei den Experimenten betrachtet wird.
- Gleichung 6.5 wurde durch Auswertung von Experimenten an Eiseinkristallen entwickelt, die in Abwesenheit von HCl gezüchtet und dann unter statischen Bedingungen einer HCl-Atmosphäre ausgesetzt wurden. In dieser Studie und der von Ullerstam and Abbatt (2005) (siehe unten) wurde jedoch polykristallines Eis benutzt, das aus vielen kleinen Kristalliten zusammengesetzt ist und zudem eine Vielzahl von Gittereffekten aufweist, die die Löslichkeit von Gasen ebenfalls erhöhen.
- Weiterhin belegen spektroskopische Untersuchungen, daß Eis, welches in einer chlorwasserstoffhaltigen Atmosphäre wächst, kein geordnetes Kristallgitter bildet,

sondern ein Festkörper mit stark amorphen Eigenschaften (Xueref and Dominé, 2003), was die Löslichkeit des Gases stark verändert.

Daher können die in dieser Studie ermittelten Molenbrüche nur mit Werten verglichen werden, die ebenfalls in amorphen Eis gemessen wurden.

6.8. Atmosphärische Relevanz

Abbildung 6.11 zeigt γ_{trapp} und J_{trapp} als Funktion der Temperatur und HCl-Konzentration. Die Berechnungen wurden mit einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^8$ m/s durchgeführt.

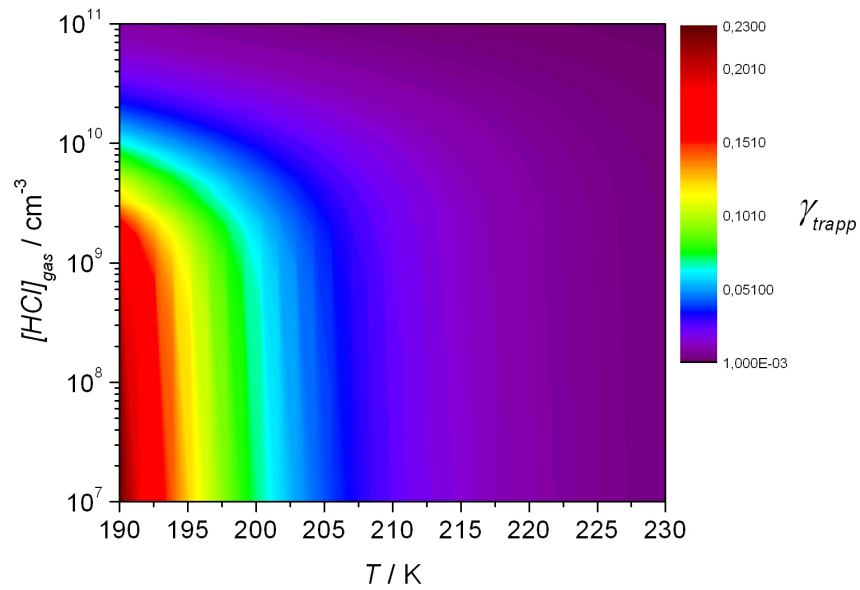
Wie Abbildung 6.11a deutlich zeigt, ist "Trapping" umso effizienter (γ_{trapp} ist umso größer), je kleiner die Konzentration und je niedriger die Temperatur ist. Die kombinierte negative exponentielle Temperaturabhängigkeit der Langmuirkonstante und m_θ führt zu einem rapiden Anstieg von γ_{trapp} unterhalb von 210 K:

Zwischen 210 und 190 K verzehnfacht sich der Aufnahmekoeffizient. Beim Vergleich mit dem Konturplot von J_{trapp} wird aber deutlich, daß absolut betrachtet umso mehr Chlorwasserstoff aufgenommen wird, je höher seine Konzentration in der Gasphase ist. Da die Wachstumsrate, also die Anzahl der aufgenommenen Wassermoleküle pro Zeit und Fläche konstant gehalten wurde, treffen die Ausführungen bezüglich γ_{trapp} qualitativ auch auf X_{trapp} zu, solange $\gamma_{trapp,H_2O} \gg \gamma_{trapp,HCl}$ ist.

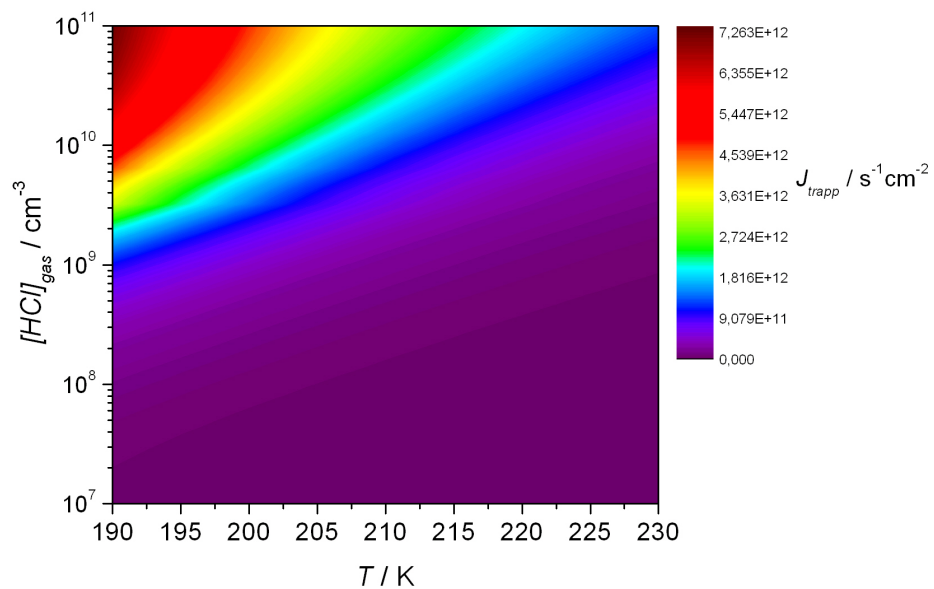
Die Temperaturabhängigkeit von J_{trapp} ist verglichen mit γ_{trapp} schwächer, da die ausgeprägte Antikorrelation von γ_{trapp} und Temperatur durch die Anstieg der Kollisionsrate ω , die proportional zu \sqrt{T} ist, teilweise kompensiert wird.

Mittels der Parametrisierung (Gleichung 6.4) und Gleichung 3.9 kann abgeschätzt werden, wieviel Chlorwasserstoff durch "Trapping" verglichen mit Langmuir-Adsorption aus der Gasphase entfernt wird.

Betrachtet man einen sphärischen Eispartikel mit einem Radius von $10 \mu\text{m}$, der bei 203 K mit einer Geschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-8}$ m/s für 5 min wächst und dabei einer Chlorwasserstoff-Konzentration von $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ausgesetzt ist, so nimmt der Partikel durch "Trapping" $1,7 \cdot 10^9$ Moleküle Chlorwasserstoff auf. Unter statischen Bedingungen entfernt der gleiche Partikel nach dem Langmuirschen Modell lediglich $3,5 \cdot 10^8$ Moleküle aus der Troposphäre, also rund 80% weniger. Das zeigt, daß die Aufnahme in die wachsenden Eiskristalle von Cirren potentiell einen starken Einfluß auf die Konzentrationen von Chlorwasserstoff in der oberen Troposphäre haben kann.



(a) Konturplot des Aufnahmekoeffizienten als Funktion der Temperatur und der Konzentration



(b) Konturplot der aufgenommenen Teilchenstromdichte als Funktion der Temperatur und der Konzentration

Abbildung 6.11.: Konturplots von γ_{trapp} und J_{trapp} nach Gleichung 6.4 bei einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Aufgrund der spärlichen Datenlage was Labor- und Feldexperimente zur Aufnahme von HCl unter Wachstumsbedingungen betrifft gibt es derzeit keine Modellstudien welche den Einfluß von "Trapping" auf die obere Troposphäre zum Gegenstand haben.

"Trapping" wurde in 2 Studien hauptsächlich für HNO₃ auf der Grundlage des Modells von Kärcher et al. (2009) modelliert, da letzteres spezifisch für diese Spezies entwickelt wurde. Da HNO₃ und HCl sich jedoch hinsichtlich der Größenordnung der Adsorption, Ionisierbarkeit auf Eis etc. sehr ähnlich verhalten kann die Signifikanz von "Trapping" für HCl mit HNO₃ grob abgeschätzt werden.

Long et al. (2010) modellierten die Aufnahme von HNO₃ und kamen zu dem Schluß, daß weder Adsorption noch Trapping die Gasphasenkonzentration signifikant verringern, da sie bei Temperaturen von minimal 255 K modellierten. Bei diesen vergleichsweise hohen Temperaturen der unteren Troposphäre bestehen die Wolken jedoch hauptsächlich unterkühlten Tropfen, die HNO₃ viel effizienter aufnehmen als eine eventuell auch vorhandene Eisphase, deren Anteil an der Wolke unter diesen Bedingungen zudem nur gering ist. Die Autoren bemerken allerdings, daß dies nicht für Wolken mit hohem Eisanteil oder reine Eiswolken wie Cirren gilt.

Marécal et al. (2010) modellieren die obere Troposphäre bei Temperaturen von 203 bis 235 K. Unter diesen Bedingungen bestehen die Wolken hauptsächlich aus Eis. Die Aufnahme von HNO₃ in wachsendes Eis liegt unter diesen Bedingungen in der selben Größenordnung wie die Adsorption. Die Autoren spekulieren, daß "Trapping" für HCl ähnlich signifikant sein könnte, dies ließe sich jedoch aufgrund der fehlenden Daten zum damaligen Zeitpunkt allerdings nicht verifizieren.

Findet die Aufnahme im gesättigten Bereich der Langmuir-Isotherme statt, könnte die Aufnahme von HCl sogar noch größer sein als für HNO₃, da die in der vorliegenden Arbeit berechneten Werte von n^* circa 1 Größenordnung höher ist, als der von Kärcher et al. (2009) extrapolierte Wert für HNO₃ und γ_{trapp} bei hohen Bedeckung näherungsweise proportional zu n^* ist (siehe Tabelle 3.1).

Die obigen Ausführungen zeigen, daß "Trapping" von HCl in übersättigten Cirren die Konzentrationen in der Troposphäre signifikant beeinflussen könnte und weitere Labor- und Feldexperimente und Modellstudien dringend erforderlich sind um diese Effekte sicher quantifizieren zu können.

Kapitel 7.

Vergleich der Ergebnisse der Aufnahme von HCl in wachsendem Eis mit dem Modell von Kärcher et al. (2009)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mit Chlorwasserstoff durchgeführten Experimente auf wachsendem Eis mit dem analytischen Modell von Kärcher et al. (2009) verglichen. Da die für die Modellrechnungen benötigten Parameter n^* und v zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch nicht direkt gemessen beziehungsweise aus kinetischen oder thermodynamischen Größen berechnet werden können, sondern aus den experimentellen Daten selbst bestimmt werden müssen, kann ein Vergleich allenfalls halbquantitativ sein.

Konkret wird der Vergleich anhand der aus dem Modell und Experiment ermittelten Größen γ_{trapp} , J_{trapp} und X_{trapp} durchgeführt. Die maximale Teilchendichte n^* von Chlorwasserstoff in gewachsenem Eis wird aus Labordaten extrapoliert und dient anschließend zur Berechnung der Fluchtgeschwindigkeit v . Eine Parametrisierung von v als Funktion der Eistemperatur T und der Oberflächenbedeckung θ wird durchgeführt und die experimentellen Befunde werden mit den Vorhersagen des Modells verglichen.

7.1. Gültigkeitsbereich des Vergleichs von Experiment und Modell

Die Experimente im Eiswachstumsreaktor wurden unter Bedingungen durchgeführt, die sicher stellen sollen, daß die Aufnahmen im Absorptionsregime erfolgen ($\gamma_{trapp} \ll \alpha$), da der bei einem Druck von 1 Torr maximal messbare Aufnahmekoeffizient circa 0,02 beträgt und damit eine Größenordnung unterhalb des Oberflächenakkommodationskoeffizienten von Chlorwasserstoff auf Eis von 0,3 (Crowley et al., 2010) liegt. Dementsprechend klein wurden die Eiswachstumsgeschwindigkeiten im Experiment gewählt.

Die Gleichungen der vollständigen Lösung des Modells (vergleiche Tabelle 3.1) enthalten gleichzeitig die Unbekannten v und \dot{x} , während die Näherungen für die beiden Grenzfälle der Adsorptionsgrenze (gesättigter und ungesättigter Fall) jeweils nur eine der unbekanntes enthalten. Um die vollständige Lösung des Modells anwenden zu können, muß daher zunächst n^* aus geeigneten experimentellen Daten (mit der Lösungen für hohe Bedeckungen) errechnet werden. Anschließend kann auch v aus der allgemeinen Lösung bestimmt werden.

7.2. Extrapolation und Temperaturabhängigkeit von n^*

Es kann nicht davon ausgegangen werden, daß die maximale Teilchendichte von Chlorwasserstoff in gewachsenem Eis identisch ist mit der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze in einem Einkristall (siehe auch Kapitel 6). Erste Experimente mit HNO_3 auf wachsendem Eis deuten darauf hin, daß n^* deutlich über der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze liegt (Ullerstam and Abbatt, 2005). Da HNO_3 und HCl sich hinsichtlich Art und Stärke der Wechselwirkungen mit Eisoberflächen sehr ähnlich verhalten, ist für HCl daher ebenfalls zu vermuten, daß n^* und Löslichkeitsgrenze nicht identisch sind. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß es eine diffusive Limitierung gibt, da der Diffusionskoeffizient von Chlorwasserstoff in polykristallinem Eis klein ist ($2,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, Flückiger et al. (2000)) und die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts somit verzögert erfolgt.

Dem Modell von Kärcher et al. (2009) nach skalieren an der Adsorptionsgrenze ($\dot{x} \rightarrow 0$) sowohl der Wasserfluß $J_{\text{H}_2\text{O}}$ als auch J_{trapp} mit der Wachstumsrate \dot{x} , daher hängt $X_{\text{trapp,ads}}$ nicht von \dot{x} ab und ist gegeben durch:

$$X_{\text{trapp,ads}} = v_w \cdot n^* \cdot \theta \quad (7.1)$$

Dies wird durch die experimentellen Daten bestätigt, die zeigen, daß X_{trapp} direkt proportional zu θ aber unabhängig vom \dot{x} ist. X_{trapp} entspricht dem höchsten, an der Adsorptionsgrenze überhaupt erreichbaren Molenbruch.

Entsprechend Gleichung 7.1 wird n^* aus dem Molenbruch und den experimentellen Bedingungen errechnet. Für jeden Datensatz mit gleichem θ und Temperatur wird der Mittelwert aus allen n^* berechnet.

Tabelle 7.1.: Die Mittelwerte von n^* für die verschiedenen Eistemperaturen. N bezeichnet die Anzahl der Datenpunkte aus denen der Mittelwert gebildet wurde, Δn^* die Standardabweichung des Mittelwerts.

| T / K | n^* / cm^{-3} | $\Delta n^* / \text{cm}^{-3}$ | N |
|----------------|------------------------|-------------------------------|-----|
| 194,3 | $9,71 \cdot 10^{18}$ | $2,02 \cdot 10^{18}$ | 12 |
| 195,7 | $6,94 \cdot 10^{18}$ | $1,69 \cdot 10^{18}$ | 7 |
| 199,5 | $5,45 \cdot 10^{18}$ | $2,22 \cdot 10^{18}$ | 22 |
| 201,1 | $6,33 \cdot 10^{18}$ | $2,87 \cdot 10^{18}$ | 8 |
| 210,4 | $4,63 \cdot 10^{18}$ | $1,57 \cdot 10^{18}$ | 48 |
| 222,0 | $1,98 \cdot 10^{18}$ | $1,36 \cdot 10^{18}$ | 12 |
| 227,1 | $2,32 \cdot 10^{18}$ | $6,87 \cdot 10^{17}$ | 35 |

Um die Temperaturabhängigkeit von n^* zu interpolieren, wurde der natürliche Logarithmus von n^* als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen (Abbildung 7.1) und nach Arrhenius mit einer Gerade gefittet.

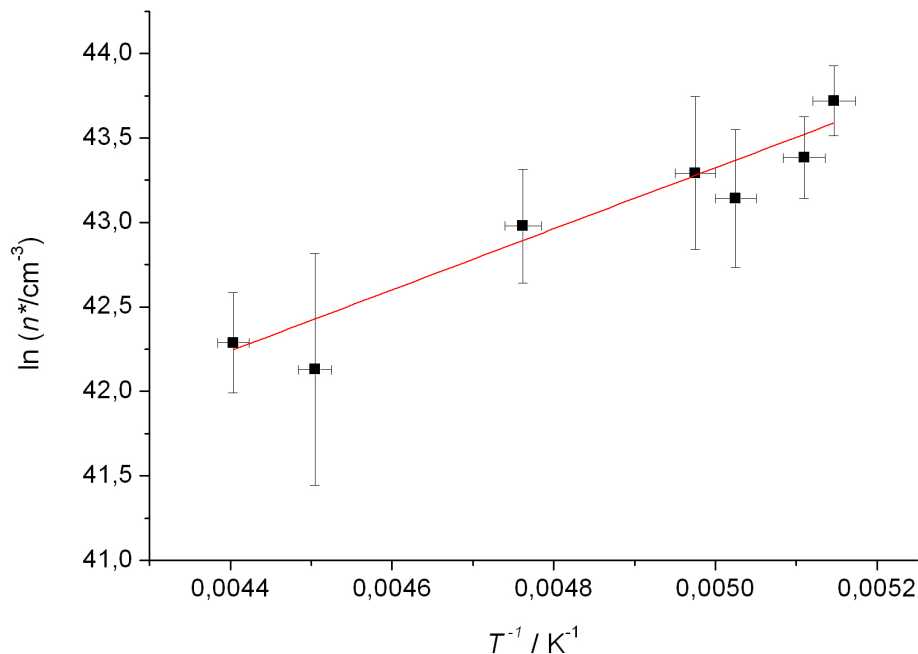


Abbildung 7.1.: Interpolation von n^* zur Ermittlung seiner Temperaturabhängigkeit. Die rote Gerade entspricht einem Fit nach Arrhenius

Aus der Geradensteigung von 1806 ± 218 und dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse von $34,29 \pm 1,1$ ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit von n^* folgende Gleichung:

$$n^*(T) = 7,82 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \cdot \exp\left(\frac{1806 \text{ K}}{T_{Eis}}\right) \quad (7.2)$$

Den Daten zufolge zeigt n^* eine starke negative Temperaturabhängigkeit. Die experimentellen Datenpunkte wurde mit einem Arrhenius-Term gefittet, jedoch könnten sie auch durch eine andere Funktion, beispielsweise einer Gerade der Form $n^* = m \cdot T + b$ beschrieben werden. Für die Gerade ist jedoch der Korrelationskoeffizient R^2 etwas kleiner als für den Exponentialfunktion ($0,868$ verglichen mit $0,918$), daher wird für die weiteren Berechnung der Exponentialterm verwendet. Die aus dem Exponentialterm errechnete energetische Barriere beträgt $(14,9 \pm 1,8)$ kJ/mol.

7.3. Parametrisierung der Fluchtgeschwindigkeit v

Da n^* für jede Temperatur zwischen 195 und 227 K mit Gleichung 7.2 interpoliert werden kann, wird es so möglich, die Fluchtgeschwindigkeit v zu berechnen (siehe Tabelle 3.1). Laut Modell ist die Fluchtgeschwindigkeit v gegeben durch:

$$v = \frac{\alpha \cdot \bar{c}}{4 \cdot K_{Lang,Pa} \cdot k_B \cdot T \cdot n^*} \quad (7.3)$$

Dabei ist $K_{Lang,Pa}$ die Langmuir-Konstante in der Einheit Pa^{-1} und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Fluchtgeschwindigkeit für ein Molekül ist demnach allein von der Temperatur abhängig, da sie laut Gleichung 7.3 nur von T selbst, oder den temperaturabhängigen Größen $K_{Lang,Pa}$, \bar{c} und n^* abhängt. Der Oberflächenakkommodationskoeffizient α von Chlorwasserstoff auf Eis besitzt nach derzeitigem Kenntnisstand keine Temperaturabhängigkeit.

Die Fehlerbalken von θ resultieren aus dem statistischen Fehler der gültigen IUPAC-Empfehlung für $K_{Lang,HCl}$ (Crowley et al., 2010). Die Analyse der EWR-Daten zeigt jedoch neben einer Temperaturabhängigkeit einen klaren Einfluß von θ , besonders wenn die Oberfläche zu mehr als 50% bedeckt ist (Abbildung 7.2).

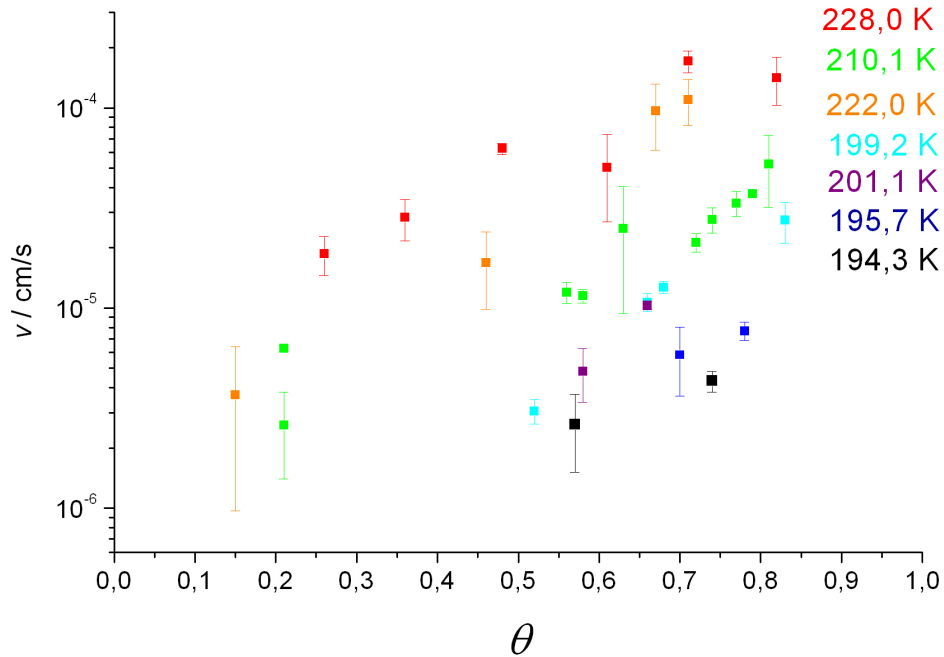


Abbildung 7.2.: Die aus den Molenbrüchen errechneten experimentellen Mittelwerte der Fluchtgeschwindigkeit als Funktion von θ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehlerbalken geben den statistischen Fehler von v wieder. Details bezüglich des Gesamtfehlers (unter Berücksichtigung aller Einzelfehler der physikalischen Größen) siehe Text.

Obwohl die Empfehlung auf der Sammelanalyse von acht Laborstudien beruht ist die Langmuir-Konstante nicht hinreichend präzise definiert. Dementsprechend beträgt der Fehler von θ etwa $\pm 50\%$ oder mehr. Der Fehler von θ der sich aus dem Fehler der Bestimmung Gasphasenbestimmung ergibt ist mit maximal $\pm 15\%$ dagegen vernachlässigbar und wurde daher nicht berücksichtigt. Da θ auch in die Berechnung der Fluchtgeschwindigkeit aus experimentellen Daten eingeht ist der resultierende Fehler ebenfalls erheblich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in den Abbildungen dieses Kapitels jedoch nur der statistische Fehler von v dargestellt, auch um eine bessere Beurteilung der statistische Qualität der entsprechenden Mittelwerte zu ermöglichen.

Aufgrund der Größe der Fehler ist die folgende Diskussion der θ -Abhängigkeit von v daher eher halbquantitativ zu verstehen und dient hauptsächlich dazu, die Charakteristika und Einflußfaktoren von v besser zu verstehen.

Präzise und verlässliche Berechnungen werden erst dann möglich sein, wenn die Aufnahme von Chlorwasserstoff auf statischem Eis, in neuen Studien, die sich aktueller Nachweistechnik bedienen und die Kenntnisse und Erfahrungen aus vorangegangenen Studien mit berücksichtigen, nochmals sorgfältig quantifiziert worden ist.

7.3.1. Der Einfluß von θ auf v - ein einfaches Modell

Im Widerspruch zu Gleichung 7.3 zeigt v im Experiment einen deutlichen Trend mit θ anzusteigen. Die Fluchtgeschwindigkeit ist letztlich die Desorptionsrate der Chlorwasserstoff-Moleküle vom Eis zurück in die Gasphase. Die Langmuir-Konstante ist das Verhältnis der Adsorptionsrate k_{ads} zur Desorptionsrate k_{des} bei konstanter Temperatur. Im Langmuir-Modell ist k_{des} und damit K_{Lang} nicht von der Bedeckung abhängig, da dem Modell die Annahme zugrunde liegt, daß die adsorbierten Teilchen nicht untereinander wechselwirken. In der Realität trifft diese Annahme oft jedoch nicht zu: Besonders bei hohen Bedeckungen wechselwirken die Adsorbateilchen zunehmend miteinander. Die lateralen van-der-Waals-, Londonschen Dispersionskräfte und gegebenenfalls elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen verringern die Bindungsstärke zur Oberfläche und führen damit zu einer erhöhten Desorptionsrate und verringerten Langmuir-Konstanten. Dieser Effekt ist selbst bei ausschließlich molekular adsorbierten Spezies zu beobachten, wie beispielsweise Aceton und Methanol (Winkler et al., 2002). Um dies zu berücksichtigen bezogen Fowler and Guggenheim (1952) die lateralen Wechselwirkungen bei der Berechnung einer modifizierten Langmuir-Konstante $K_{Lang,Pa}(T, \theta)$ mit ein:

$$K_{Lang,Pa}(T, \theta) = K_{Lang,Pa}(T) \cdot \exp\left(\frac{zw\theta}{RT}\right) \quad (7.4)$$

Dabei ist w die Wechselwirkungsenergie zwischen z direkt benachbarten Adsorbateilchen und $K_{Lang,Pa}$ die Langmuir-Konstante in der Einheit Pascal⁻¹.

θ und z müssen miteinander korreliert sein, da es auf einer gesättigten mehr direkte Nachbarn gibt, als auf einer ungesättigten. Im Folgenden soll auf der Basis des Svanberg-Mechanismus' (Abschnitt 1.4.2) und einfacher geometrischer Überlegungen die Struktur von hexagonalem Eis betreffend eine simpler Ausdruck zur Berechnung von z in Abhängigkeit von θ hergeleitet werden. Abbildung 7.3 zeigt eine schematische Draufsicht der Oberfläche von Eis.

Die Wassermoleküle sind in Sechsringen angeordnet, die über ihre Kanten miteinander verbunden sind. Auf jeder Ecke befindet sich das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls und jede Kante entspricht einer Wasserstoff-Brückenbindung. Da jedes Wasserstoffatom 3 Wasserstoff-Brückenbindungen eingehen kann (zwei mit Wasserstoffatomen, eine mit dem Sauerstoffatom) kann sich ein dreidimensionales Molekülkristallgitter ausbilden. Wie in Kapitel 1 erörtert dissoziiert Chlorwasserstoff bei der Adsorption auf Eis. Nach dem Mechanismus von Svanberg et al. (2000) bildet das entstehende Chloridanion drei elektrostatische Bindungen zu den "freien" Wasserstoffatomen eines Sechsrings der Oberfläche aus. Dadurch ordnet sich das Anion etwa mittig über dem Sechsring an.

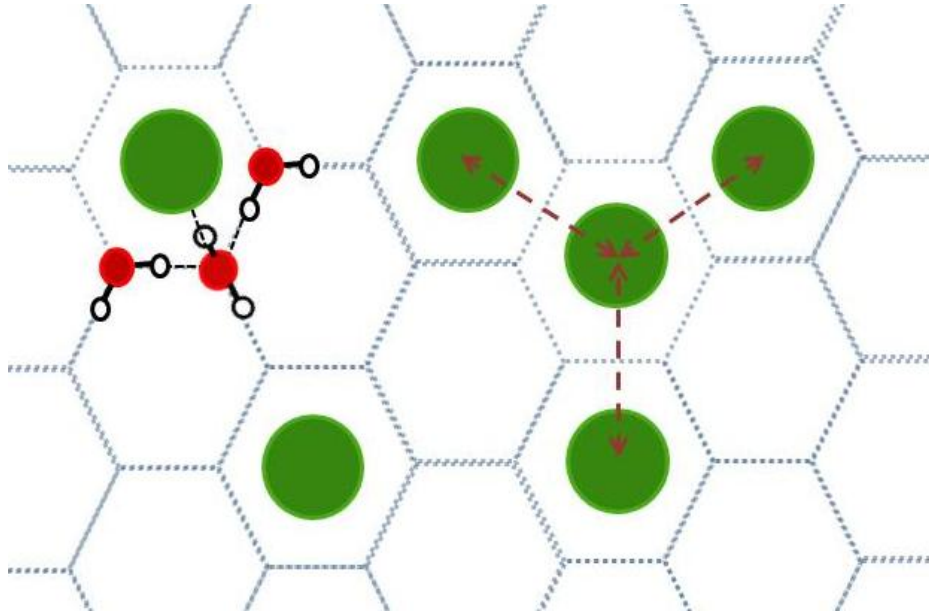


Abbildung 7.3.: Schematische Darstellung der Oberfläche von hexagonalem Eis mit adsorbierten Chloridanionen. Nach dem Mechanismus von Svanberg et al. (2000) werden die bei der Adsorption von HCl entstehenden Chloridanionen (grün) durch eine stabile Cl^- -H-Bindungen etwa über der Mitte des Sechsrings aus Wassermolekülen gehalten. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen direkt benachbarten Anionen in einander grenzenden Sechsringen werden durch braune Pfeile symbolisiert.

Eine Wasseroberfläche besteht aus etwa $1 \cdot 10^{15}$ Wassermolekülen/ cm^2 . Jedes dieser Moleküle gehört je zu einem Drittel zu einem der aneinander grenzenden Sechsringe, das entspricht zwei "vollständigen" Wassermolekülen pro Ring.

Aus diesen geometrischen Überlegungen ergibt sich, daß circa $5 \cdot 10^{14}$ Ringe pro Quadratcentimeter existieren. Wenn eine Oberflächenbedeckung von maximal $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ mit HCl angenommen wird, bedeutet dies, daß drei von fünf Sechsringen von einem Chloridanion besetzt sind. Diese Anordnung ergibt im Mittel 3,6 direkte Nachbarn pro Anion. Nimmt man an, daß z mit θ linear steigt so folgt daraus

$$z = 3,6 \cdot 0,5 \cdot \theta = 1,8\theta \quad (7.5)$$

Der Faktor 0,5 ist nötig um zu vermeiden das Wechselwirkungen doppelt gezählt werden. Die Fowler-Guggenheim-Korrektur lautet folglich:

$$K_{Lang,Pa}(T, \theta) = K_{Lang,Pa}(T) \cdot \exp\left(\frac{1,8\theta^2 w}{RT}\right) \quad (7.6)$$

Die Wechselwirkungsenergie w zwischen den Chloridanionen ist lediglich als ein effektiver Wert zu verstehen, da die Anionen auch mit dem Eis und den Protonen auf der Oberfläche

wechselwirken. Die Protonen, die bei der Dissoziation von Chlorwasserstoff entstehen, sind auf dem Eis nicht lokalisiert, sondern können gemäß Grotthuß-Mechanismus schnell von einem zum nächsten Wassermolekül "springen". Die Beweglichkeit des Protons ist in Eis nochmal circa fünfzig mal höher als in Wasser (Czeslik et al., 2010), bedingt durch die günstige Anordnung der Moleküle zueinander im Gitter. Für die Berechnungen wurde daher davon ausgegangen, daß die Protonen nahezu gleichverteilt auf der Eisoberfläche vorliegen.

Das einfache und idealisierende Modell zur Berechnung von z aus θ ist sicherlich wenig geeignet um präzise, quantitative Berechnungen anzustellen. Das kann und soll es nicht leisten. Es ist jedoch sehr nützlich, will man die experimentell beobachtete, und vom "Trapping"-Modell nicht vorhergesagte, θ -Abhängigkeit von v verstehen. Dazu wurde $K_{Lang,Pa}$ in Gleichung 7.3 durch $K_{Lang,Pa}(T, \theta)$ ersetzt.

$$v = \frac{\alpha \cdot \bar{c}}{4 \cdot K_{Lang,Pa}(T) \cdot \exp\left(\frac{1,8 \cdot \theta^2 w}{RT}\right) \cdot k_B \cdot T \cdot n^*} \quad (7.7)$$

Mit dieser Gleichung wurden die experimentellen Datenpunkte mit w als freiem Parameter genähert. Der nach der geltenden Empfehlung der IUPAC (Crowley et al., 2010) berechnete Langmuir-Konstante $K_{Lang,Pa}(T)$ wurde erlaubt während des Fittens ebenfalls um bis zu Faktor 3 zu variieren, was innerhalb des statistischen Fehlers der Empfehlung liegt. Für Datensätze, die weniger als drei Datenpunkte enthielten wurde $K_{Lang,Pa}(T)$ als Fixwert gemäß der Empfehlung verwendet. Die Ergebnisse des Fits sind in Tabelle 7.2 aufgelistet und in Abbildung 7.4 ist das Fitergebnis bei 210 K stellvertretend graphisch dargestellt.

Tabelle 7.2.: Ergebnisse der Fits für die Wechselwirkungsenergie w für verschiedene Temperaturen. Angegeben ist der statistischen Fehler $\Delta K_{Lang,Pa}(T, \theta)$ des Fits. Details den Fehler von w betreffend siehe Text. Für 194,3, 195,7, und 201,1 K wurde $K_{Lang,Pa}(T, \theta)$ als fester Parameter behandelt, da nur je 2 Datenpunkte pro Temperatur vorliegen.

| T / K | $K_{Lang,Pa,IUPAC}(T) / \text{Pa}^{-1}$ | $K_{Lang,Pa}(T, \theta) / \text{Pa}^{-1}$ | $\Delta K_{Lang,Pa}(T, \theta) / \text{Pa}^{-1}$ | w / J |
|-------|---|---|--|----------------|
| 194,3 | 66495 | 71537 | - | - 1634 |
| 195,7 | 59425 | 58953 | - | - 1800 |
| 199,2 | 45168 | 50000 | 47694 | - 2622 |
| 201,1 | 39070 | 39064 | - | - 2080 |
| 210,1 | 20344 | 40868 | 2076 | - 2890 |
| 222,0 | 9286 | 21853 | 1654 | - 3000 |

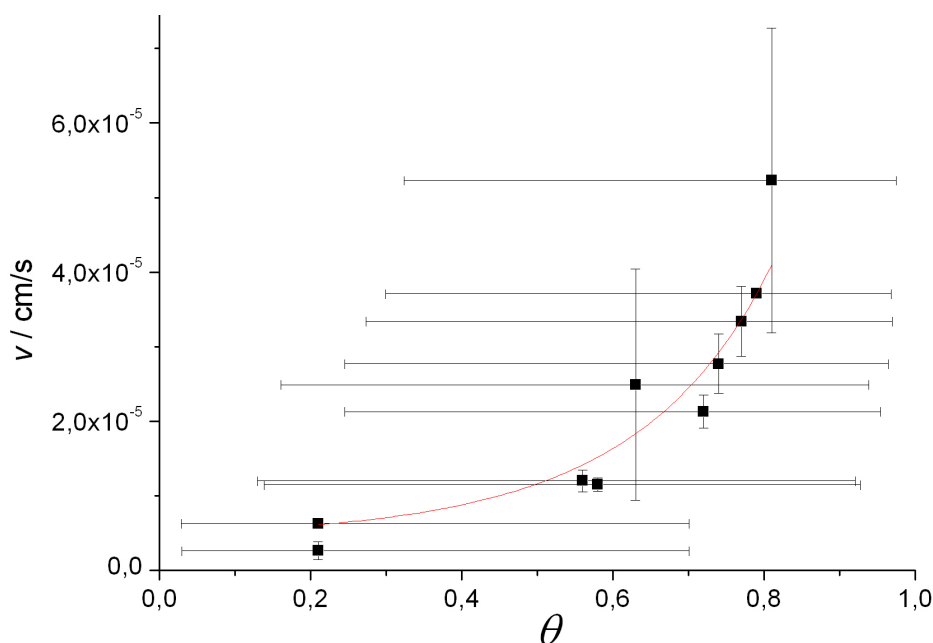


Abbildung 7.4.: Abhängigkeit der Fluchtgeschwindigkeit von der Oberflächenbedeckung bei 210 K. Die Datenpunkte entsprechen Mittelwerten von v bei 3-6 verschiedenen Wachstumsraten. Die rote Kurve zeigt die Näherung der Daten mittels Gleichung 7.7. Erklärungen zu den Fehler siehe Details im Text.

Die Wechselwirkungsenergie läge demnach bei ungefähr 2-3 kJ/mol, aber wie bereits gesagt ist dieser Wert nicht quantitativ zu verstehen. Die Energie zeigt eine schwache positive Korrelation mit der Temperatur, bei Berücksichtigung des Fehlers könnte die Energie jedoch auch temperaturunabhängig sein. Die Fehler der Langmuir-Konstante $\Delta K_{Lang,Pa}(T, \theta)$ in Tabelle 7.4 sind die statischen Fehler des Fits, nicht die Fehler die sich aus dem statistischen Fehler der IUPAC-Empfehlung ergeben. Letztere betragen circa 1 Größenordnung. Auf Angabe der exakten Fehlerwerte wird daher verzichtet. Der Fehler von v liegt bereits bei 100-400%, wenn nur der Fehler in θ bei der Berechnung berücksichtigt wird. Bei einer vollständigen Fehlerrechnung mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung beträgt der Fehler typischerweise sogar eine Größenordnung. Auf eine Angabe der exakten Fehlerwerte wird angesichts dieser Größenordnung ebenfalls verzichtet.

Der Vergleich von Modell und Experiment zeigt eindeutig, daß laterale, bedeckungsabhängige Wechselwirkungen zwischen Adsorbatteilchen bei der Berechnung der Fluchtgeschwindigkeit berücksichtigt werden müssen. Die Auswertung hat ebenfalls gezeigt, daß neue Experimente zur Adsorption von Chlorwasserstoff auf statischem Eis, mit den Kenntnissen und Erfahrungen aus vorangegangenen Studien und der aktuellen Detektionstechnik, durchgeführt werden sollten, um θ präzise berechnen zu können.

7.4. Die Adsorptionsgrenze

Das Modell von Kärcher et al. (2009) sagt weder etwas über Größe von v und n^* aus, noch über deren Abhängigkeit von anderen thermodynamischen und kinetischen Größen aus. Im folgenden soll nun überprüft werden, ob das Modell mit den experimentellen Daten konsistent ist. Wie eingangs bereits erörtert wurden die Experimente bewußt so angelegt, daß sie im Adsorptionsregime des Modells stattfinden sollen. Wenn dies der Fall ist, so muß das Verhältnis ξ von v zu \dot{x} Werte größer als 10 annehmen (vergleiche Abbildung 3.2). Zur Überprüfung wurden daher die ε -Werte aller Experimente mit dem Gleichungssatz der allgemeinen Lösung berechnet und gegen ξ aufgetragen (Abbildung 7.5). Mit ε wird die sogenannte "Trapping"-Effizienz bezeichnet. Die notwendige Randbedingung für das Adsorptionsregime ($\xi > 10$) war für Aufnahmekoeffizienten oberhalb von 0,012 für die meisten Aufnahmen nicht mehr erfüllt, da die Wachstumsgeschwindigkeiten unter diesen Bedingungen so schnell sind, daß die Experimente im Übergangsbereich zwischen Adsorptions- und Begrabungsgrenze stattfinden. In Übereinstimmung mit dem Experiment flacht der Graph bei großen Aufnahmekoeffizienten und $\xi > 10$ zunehmend ab.

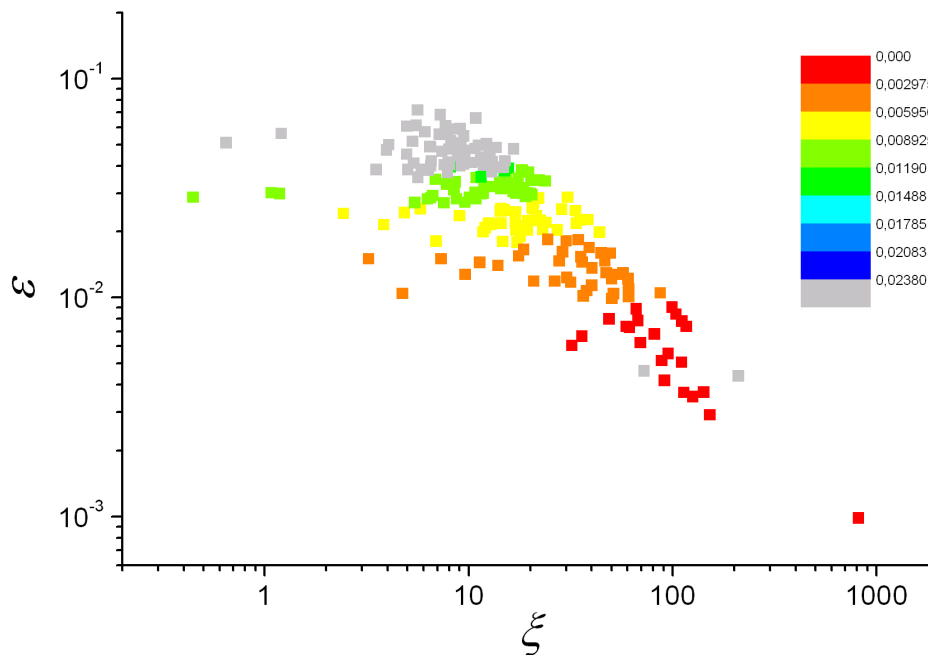


Abbildung 7.5.: Die Trapping-Effizienz ε gegen den temperaturabhängigen Modellparameter ξ als Funktion der Temperatur. Die Farbskala gibt den Aufnahmekoeffizienten γ_{trapp} des jeweiligen Datenpunkts wieder.

In diesen Fällen finden die Experimente im Übergangsbereich zwischen "Begrabungs-" und Adsorptionsregime statt. Die maximale "Trapping"-Effizienz ε ist - ebenso wie γ_{trapp} -

mit der Temperatur antikorreliert. Daher beeinflusst auch die Temperatur ab welchem Wert von ε keine Korrelation mit ξ mehr besteht. Die Anwendung für das Adsorptionsregime gültigen Näherung ist also für $\gamma_{trapp} < 0,012$ und für $\xi > 10$ gerechtfertigt.

7.5. Qualitativer Vergleich

Bei einem qualitativen Vergleich der experimentellen Resultate mit den Vorhersagen des Modells von Kärcher et al. (2009) zeigen sich in den folgenden wichtigen Punkten Übereinstimmung:

- Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} ist direkt proportional zu \dot{x} und strebt für $\theta \rightarrow 1$ gegen Null und erreicht seinen Maximalwert bei gegebener Temperatur und Wachstumsrate wenn θ gegen Null strebt.
- Die Teilchenstromdichte J_{trapp} ist direkt proportional zu \dot{x} und unabhängig von θ oder $[HCl]_{gas}$ (keine Diffusionsbegrenzung vorausgesetzt).
- Dementsprechend ist auch der Molenbruch X_{trapp} von Chlorwasserstoff in gewachsenem Eis proportional zu θ aber keine Funktion der Eiswachstumsgeschwindigkeit.

Chlorwasserstoff zeigt damit ein Aufnahmeverhalten, das dem von HNO_3 sehr ähnlich ist (Ullerstam and Abbatt (2005) und Kärcher et al. (2009)). Die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen bezüglich Thermodynamik und Kinetik der Aufnahme scheinen daher für langsames Eiswachstum zutreffend zu sein.

7.6. Zusammenfassung des Vergleichs und Notwendigkeit weiterer Experimente

Die Experimente validieren weitgehend das analytische Modell von Kärcher et al. (2009) und beweisen zudem, daß es auch zur Beschreibung anderer Verbindungen außer HNO_3 geeignet ist. Was es jedoch nicht leisten kann ist zu prognostizieren, welche Verbindungen im Eis aufgenommen werden und von welchen Faktoren dies abhängt. Hierzu sind weiterhin Experimente unabdingbar, davon abgesehen das die empirischen Parameter v und n^* für jede untersuchte Substanz ebenfalls experimentell bestimmt werden müssen.

Zur Implementierung in globale Modelle der atmosphärischen Chemie sowie zur Abschätzung der Aufnahme von Chlorwasserstoff in wachsendes Eis ist die in dieser Arbeit entwickelte Parametrisierung sicherlich die in der Anwendung einfachere Lösung, da sie weniger Eingabeparameter benötigt als das Modell von Kärcher et al. (2009).

Letzteres kann aber einen wichtigen Beitrag dabei leisten, die Vorgänge bei "Trapping" besser zu verstehen.

Sicherlich sind auch weitere molekulardynamische Simulationen nötig um die physikalischen Vorgänge bei Adsorption und "Trapping", sowie deren Beeinflußung durch die dynamische Charakteristik der Eisoberfläche besser zu verstehen. Das Langmuirsche Modell, auf das auch Kärcher et al. (2009) aufbauen, wird in Ermangelung eines wirklichkeitsnäheren praktikablen Ansatzes auch für Chlorwasserstoff verwendet. Es ist jedoch eigentlich nicht dafür geeignet, da wichtige Prämissen des Modells für Chlorwasserstoff auf Eis nicht erfüllt sind.

Neben den lateralen Wechselwirkungen gibt es eine Vielzahl von theoretischen und experimentellen Hinweisen, daß HCl bei der Adsorption dissoziiert (beispielsweise Svanberg et al. (2000); Gertner and Hynes (1998); Hanson and Ravishankara (1992); Huthwelker et al. (2006) und Referenzen darin). Zwar kann die Dissoziation auch mit einer modifizierten Langmuir-Isotherme berücksichtigt werden, im Widerspruch dazu ist jedoch die dissoziative Isotherme oft eine schlechtere Näherung für die experimentellen Daten als die nicht-dissoziative. Außerdem wird bei der Herleitung der dissoziativen Isotherme die Annahme gemacht, daß die beiden bei der Dissoziation entstehenden Teilchen an die gleiche Art von Adsorptionsstellen binden. Vergleicht man ein Proton mit einem Chloridanion hinsichtlich Ladung und Ionenradius ist dies sicherlich eine stark idealisierende Annahme.

Die Entwicklung neuer theoretischer Ansätze und die Durchführung weiterer Adsorptionsexperimente mit Chlorwasserstoff auf Eis sind daher erforderlich, will man Adsorption und "Trapping" treffend und quantitativ beschreiben.

Kapitel 8.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Aufnahme verschiedener atmosphärischer Spurengase auf Eisoberflächen untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine bereits durchgeführte Laborstudie zur Aufnahme von H_2O_2 auf nicht-wachsendem Eis (Pouvesle et al., 2010) validiert. Es konnte gezeigt werden, daß der zeitliche Verlauf der Aufnahme bei Verwendung von CIMS (Chemisches Ionisationsmassenspektrometer), der oberflächlich betrachtet einer Kombination von physisorptiver und reaktiver Aufnahme ähnelt, auf eine Änderung der relativen Feuchtigkeit im Ion-Molekül-Reaktor und eine damit einhergehende Änderung der Primärionenkonzentration zurückzuführen ist. Dies kann durch eine entsprechende Basislinienkorrektur in der Auswertung berücksichtigt werden. Zur Validierung dieser Basislinienkorrektur wurden die bei chemischer Ionisation erhaltenen Daten mit solchen im Elektronenstoß-Betrieb erhaltenen verglichen. Innerhalb des experimentellen Fehlers stimmen die Ergebnisse beider Ionisationsmethoden überein.

Um zusätzlich einen signifikanten Beitrag diffusiver Aufnahme von H_2O_2 in den Eisfestkörper via Venen und Knoten ausschließen zu können wurden die Langmuir-Konstanten von H_2O_2 zusätzlich durch Coadsorption mit Ameisensäure bei 203 und 213 K bestimmt. Auch hier ergab sich eine Übereinstimmung zwischen beiden experimentellen Ansätzen. Es konnte dargelegt werden, daß die Unterschiede in den Langmuir-Konstanten zwischen dieser und bereits veröffentlichten Arbeiten von einer bis drei Größenordnungen wahrscheinlich auf isobare Interferenzen der massenspektrometrischen Detektion von H_2O_2 während der Experimente von Clegg and Abbatt (2001a) beziehungsweise auf ein unzureichendes Signal/Rausch-Verhältnis des experimentellen Aufbaus von Symington (2010b) zurückzuführen ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit validierten Ergebnisse von Pouvesle et al. (2010) machen daher eine Neubewertung der atmosphärischen Relevanz der Adsorption von H_2O_2 auf Eis respektive in Cirren erforderlich. Im Licht der neuen Erkenntnisse ergibt sich eine Verringerung der Konzentration von H_2O_2 in der oberen Troposphäre von bis zu 36%

(Marécal et al., 2010), im Mittel sind es 8%. Dies ist deutlich mehr als die von Clegg and Abbatt (2001a) geschätzten 0,02%.

Die Aufnahme unterschiedlicher Spurengase auf *wachsendem* Eis bildet den thematischen Schwerpunkt im zweiten Teil dieser Arbeit. Am Anfang der experimentellen Tätigkeit stand die Evaluierung des erstmals in Betrieb genommenen Eiwachstumsreaktors (EWR). Durch einen Vergleich der im EWR gemessenen Langmuir-Isothermen von Ethanol und 1-Butanol mit der Literatur, sowie zwischen experimentell und aus thermodynamischen Größen berechneten Lebensdauern des adsorbierten Zustandes τ_{des} beider Moleküle auf der Eisoberfläche, konnte die ordnungsgemäße Funktion des experimentellen Aufbaus demonstriert werden.

Bei den anschließenden Experimenten zur Aufnahme der beiden Alkanole konnte während des Eiwachstums unter den untersuchten Bedingungen (Eistemperatur T 209-228 K, Eiwachstumsgeschwindigkeit \dot{x} bis $2,3 \cdot 10^{-7}$ m/s) innerhalb der Meßgenauigkeit keine Aufnahme in den Festkörper beobachtet werden, in Übereinstimmung mit Abbatt et al. (2008). Die von Huffman and Snider (2004) beobachtete, mit der Eistemperatur positiv korrelierte Aufnahme der Alkanole ist dagegen vermutlich nicht auf das Eiwachstum, sondern auf Vergrößerung des Querschnitts von Venen im Eis mit steigender Temperatur und diffusive Aufnahme in diese zurückzuführen.

Während der Versuche mit Ameisensäure konnte ebenfalls keine Aufnahme in den Festkörper nachgewiesen werden.

Trifluoressigsäure (TFA) zeigt bei den untersuchten Bedingungen (213 und 223 K, \dot{x} zwischen $4 \cdot 10^{-9}$ bis $5 \cdot 10^{-8}$ m/s) eine geringe Aufnahme während des Eiwachsens (Aufnahmekoeffizient $\gamma_{trapp} \leq 3,3 \cdot 10^{-3}$). Die Daten deuten darauf hin, daß γ_{trapp} positiv mit der Eiwachstumsgeschwindigkeit \dot{x} und der inversen Eistemperatur korreliert ist. Ein systematischer Einfluß der Oberflächenbedeckung ist aufgrund der Streuung in den Daten nicht zweifelsfrei erkennbar. Da TFA nur eine geringe Bedeutung für die Atmosphäre besitzt und seine Wechselwirkung mit Eis experimentell zudem nur spärlich charakterisiert ist wurden die Experimente nicht weitergeführt.

Stattdessen wurde eine beträchtliche Anzahl von Experimenten mit Chlorwasserstoff unter Wachstumsbedingungen durchgeführt, dessen Bedeutung für die Atmosphäre weit größer ist als die von TFA, und das außerdem bei identischen Bedingungen eine um etwa eine Größenordnung höhere Aufnahme zeigte. Die umfangreiche Datenbasis erlaubte eine detaillierte Analyse des Aufnahmeverhaltens. Die Teilchenstromdichte der aufgenommenen Moleküle J_{trapp} und der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} sind im untersuchten \dot{x} -Bereich (vor Einsetzen der Diffusionsbegrenzung) direkt proportional zu \dot{x} . Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} ist außerdem antikorreliert mit der Gleichgewichtsbedeckung θ , während J_{trapp} keine Beeinflussung durch θ zeigt. Der Molenbruch X_{trapp} von Chlorwasserstoff im gewachsenen

Eis ist unabhängig von \dot{x} und γ_{trapp} , korreliert jedoch positiv mit θ . J_{trapp} , γ_{trapp} und X_{trapp} sind jeweils mit der inversen Temperatur positiv korreliert.

Aufgrund dieser systematischen Abhängigkeiten konnte eine Parametrisierung des Aufnahmekoeffizienten erstellt werden:

$$\gamma_{trapp} = (2,07 \pm 2,13) \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{4392 \pm 206}{T_{Eis}}\right) \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\dot{x}}{1 \cdot 10^{-8} \frac{m}{s}} \quad (8.1)$$

Die Oberflächenbedeckung θ kann mit Hilfe des Langmuirschen Adsorptionsmodells ausgerechnet werden:

$$\theta = \frac{K_{Lang} \cdot [HCl]_{gas}}{1 + K_{Lang} \cdot [HCl]_{gas}} \quad (8.2)$$

Die Eiswauchstumsgeschwindigkeit \dot{x} muß anwendungsspezifisch (beipielsweise Modellrechnung, Laborexperiment etc.) berechnet werden. Mit den Gleichungen 8.1 und 8.2 kann γ_{trapp} für Chlorwasserstoff künftig für Eiswauchstumsgeschwindigkeiten von bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ m/s und Temperaturen von 194 bis 228 K schnell und effizient berechnet werden, etwa in globalen Modellsimulationen der troposphärischen Eisphase.

Die direkte Proportionalität von J_{trapp} und γ_{trapp} mit \dot{x} steht im Widerspruch zu dem von Huthwelker (1999) beobachteten Zusammenhang von $J_{trapp} \propto \dot{x}^{1,5}$. Die Ursache dieser Diskrepanz konnte bisher nicht ermittelt werden und weitere experimentelle Arbeiten sind zur Klärung nötig (siehe unten).

Eine Betrachtung der atmosphärischen Relevanz der Aufnahme von HCl in wachsendem Eis (auch als "Trapping" bezeichnet) anhand einer Überschlagsrechnung mittels Gleichung 8.1 und Ergebnissen einer Modellstudie von Marécal et al. (2010) für HNO₃, welches hinsichtlich seiner Aufnahme in Eis HCl wahrscheinlich sehr ähnlich verhält, legt nahe, daß die Aufnahme durch "Trapping" für HCl in der gleichen Größenordnung liegt wie die Adsorption gemäß dem Langmuirschen Modell beziehungsweise letztere sogar übertreffen kann.

Der Vergleich mit einem von Kärcher et al. (2009) entwickelten analytischen Modell zur Beschreibung von "Trapping" zeigt qualitativ weitgehende Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Durch eine quantitative Analyse konnten die beiden offenen Parameter des Modells, die beim aktuellen Kenntnisstand nicht berechnet werden können, sondern aus experimentellen Daten ermittelt werden müssen, berechnet und als Funktion von T beziehungsweise θ parametrisiert werden. Während der Analyse wurde ein Einfluß von θ auf den Modellparameter der sogenannten Fluchtgeschwindigkeit v offenbar, der so im Modell von Kärcher et al. nicht enthalten ist. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ein zusätzliches einfaches Modell entwickelt, daß auf der Annahme von mit der Oberflächenbedeckung zunehmenden abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Cloridanionen des Chlorwasserstoffs basiert, um der Abhängigkeit der Fluchtgeschwindigkeit von θ Rechnung zu tragen.

Auch wenn die Experimente im EWR unser Verständnis der Aufnahme von Molekülen in wachsendes Eis verbessert haben ergeben sich doch weitere Fragen für die zukünftige Forschung, die im Folgenden kurz skizziert werden.

Unklar ist beispielsweise welche physikochemischen Eigenschaften eines Moleküls darüber entscheiden ob und in welchem Maße es in wachsendes Eis aufgenommen wird. In Tabelle 8.1 sind die in dieser Arbeit auf "Trapping" untersuchten Moleküle zusammen mit einigen thermodynamischen und kinetischen Kenngrößen aufgelistet.

Tabelle 8.1.: Auflistung der im EWR auf "Trapping" untersuchten Moleküle mit einigen thermodynamischen und kinetischen Kenngrößen. Die Quellen für die zitierten pK_s -Werte sind ^a Becker (2001), ^b Haynes and Lide (2011), ^c Riedel (2002). Für 1-Butanol konnte keine Literaturangabe des pK_s -Werts gefunden werden, er ist geschätzt jedoch noch höher als der von Ethanol. Die Werte von τ_{des} wurden aus den von der IUPAC empfohlenen Langmuirkonstanten berechnet (Gleichung 3.14) bzw. für TFA aus der Langmuir-Konstanten von Symington (2010b). Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} für TFA wurde aus Abbildung 5.7 bestimmt, während er für HCl mit Gleichung 6.4 berechnet wurde. Für Ameisensäure und die Alkanole ist je die aus den Messungen erhaltene obere Grenze aufgeführt.

| Substanz | $\tau_{des,calc}(213\text{ K}) / \text{s}$ | pK_s | $\gamma_{trapp}(1 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}, \theta = 0, 45)$ |
|--------------------|--|-------------------|---|
| Ethanol | 0,1 | 18 ^a | $< 7 \cdot 10^{-5}$ |
| 1-Butanol | 2,7 | | $< 7 \cdot 10^{-5}$ |
| Ameisensäure | 1,0 | 3,75 ^b | $< 7 \cdot 10^{-5}$ |
| Trifluoressigsäure | 4,2 | 0,52 ^b | $9 \cdot 10^{-4}$ |
| Chlorwasserstoff | 5,6 | -7 ^c | $1 \cdot 10^{-2}$ |

Demnach entscheidet beispielsweise die Aufenthaltszeit τ_{des} eines Moleküls auf der Oberfläche alleine nicht ob es im Festkörper eingeschlossen wird, da auch bei Eiswachstumsgeschwindigkeiten von mehreren hundert Monolagen Wasser in der Sekunde keine Aufnahme der Alkanole und von Ameisensäure erfolgte. Die Tatsache, daß von den untersuchten Verbindungen nur starke Säuren (niedrige pK_s -Werte) aufgenommen werden (für HNO_3 ist dies ebenfalls bekannt, Abbatt et al. (2008)) könnte ein Hinweis darauf sein, daß nur Moleküle effizient aufgenommen werden, die bei Adsorption auf Eis dissoziieren. Molekulardynamische Simulationen für HCl zeigen, daß das Anion den Platz eines Sauerstoffatoms im Eiskristallgitter einnehmen kann (Gertner and Hynes, 1998; Svanberg et al., 2000). Allerdings existieren keine gleichartigen Simulationen für TFA oder HNO_3 oder Modellstudien, welche die dynamische Natur der Eisoberfläche

oder gar Vorgänge während einer Wachstumsphase berücksichtigen. Bekannt ist jedoch seit mehreren Jahrzehnten (Workman and Reynolds, 1950), das es beim Gefrieren von verdünnter Salzlösung zu einer Ladungstrennung kommt, bei der je nach Ionenverbindung die Eisphase positiv oder negativ geladen ist, während die wäßrige Phase ein Potential mit je entgegengesetztem Vorzeichen besitzt. Die Potentiale gleichen sich aus, sobald das Eis aufhört zu wachsen (Wilson and Haymet, 2008; Finnegan and Pitter, 1997).

Zur präzisen Auswertung der Daten dieser und künftiger Labor- und Feldstudien wäre auch eine besser definierte Langmuir-Isotherme von HCl auf Eis wünschenswert. Die statistische Varianz der Einzelstudien, die der aktuellen IUPAC-Empfehlung zugrunde liegen ist hoch und nicht alle Studien erfassen den ungesättigten Teil der Isotherme. Dadurch beläuft sich der statistische Fehler der Langmuir-Konstanten auf etwa zwei Größenordnungen. Neue Laborstudien der Adsorption von HCl auf Eis in Flußreaktoren, welche die Erfahrungen aus vorangegangenen Arbeiten mit aktuellen empfindlichen Detektionsmethoden nach dem Stand der Technik kombinieren, erscheinen vor diesem Hintergrund sinnvoll und notwendig.

Für ein besseres Verständnis der im Zusammenhang mit "Trapping" involvierten physikalischen Vorgänge werden auch neue und realitätsnähere Modelle der Adsorption entwickelt werden müssen. Das standardmäßig zur Beschreibung der Isotherme eingesetzte Langmuirsche Modell ist zwar in der Lage den Verlauf der Daten mathematisch zu beschreiben, jedoch verletzt bereits der dynamische Charakter der Eisoberfläche die Prämissen des Modells und die Dissoziation stärker Säuren berücksichtigt das Langmuir-Modell in seiner ursprüngliche Form ebenso wenig. Die dissoziative Isotherme trägt dem zwar Rechnung, geht jedoch von der Annahme aus, daß beide bei der Dissoziation entstehenden Teilchen den gleichen Typ Adsorptionsplätze belegen, was für eine Chloridanion und ein Proton sicherlich eine sehr starke Idealisierung darstellt.

Aber auch weitere Laborstudien sind erforderlich. So existieren bis heute keine Daten bezüglich der Aufnahme von HNO_3 , welches eine wichtige Rolle für den Ozonhaushalt der oberen Troposphäre spielt, in wachsendes Eis unter den Bedingungen der oberen Troposphäre bei präzise bekannten Wachstumsgeschwindigkeiten. Weitere Experimente die Aufnahme von HCl betreffend sind ebenfalls notwendig. So wurde die Aufnahme von HCl bei hohen Wachstumsraten bisher nur von Huthwelker (1999) quantifiziert. Dies kann beispielsweise mit den in dieser Arbeit beschrieben EWR geschehen, wenn dieser unter Knudsen-Bedingungen betrieben wird, so daß die Diffusionsbegrenzung erst bei sehr großen Aufnahmekoeffizienten nahe des Oberflächenakkommodationkoeffizienten α auftritt. Untersuchenswert ist auch der Einfluß der Eismorphologie (Einkristall, polykristallin, glatt oder porös) auf die Aufnahme:

Haben Poren im Eis Einfluß auf die Aufnahmekinetik? Verändern sich die Proportiona-

litäten von γ_{trapp} und J_{trapp} zu \dot{x} ? Ist dies möglicherweise die Ursache der Unterschiede zwischen diese Studie und der von Huthwelker (1999)? Spielen Venen und Knoten eine Rolle bei Art und Größenordnung der Aufnahme?

Aus den im Vorangegangenen skizzierten Fragestellung wird deutlich, daß ein breiter, Theorie und Experiment vereinender Ansatz nötig ist, will man die physikalischen Vorgänge beim "Trapping" qualitativ verstehen und quantitativ erfassen. Bis diese Vorgänge zufriedenstellend verstanden werden, wird es vermutlich noch einige Jahre intensiver Forschung benötigen.

Anhang A.

Ergänzende Abbildungen und Tabellen

A.1. Zu Kapitel 2

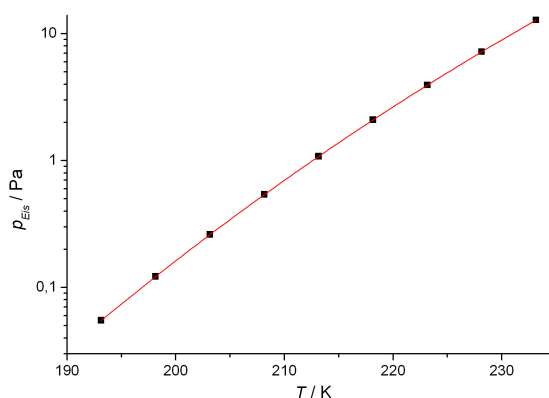


Abbildung A.2.: Dampfdruck von Eis als Funktion seiner Temperatur (Haynes and Lide, 2011). Die rote Linie ist ein Fit der Daten mittels eines Polynoms sechster Ordnung.

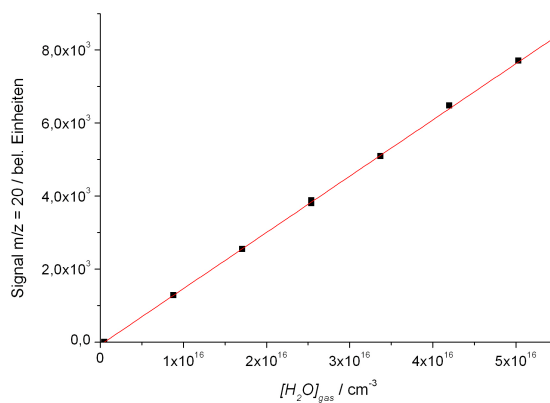


Abbildung A.1.: linearer Zusammenhang zwischen Wasserdampfkonzentration im Reaktor und MS-Signal

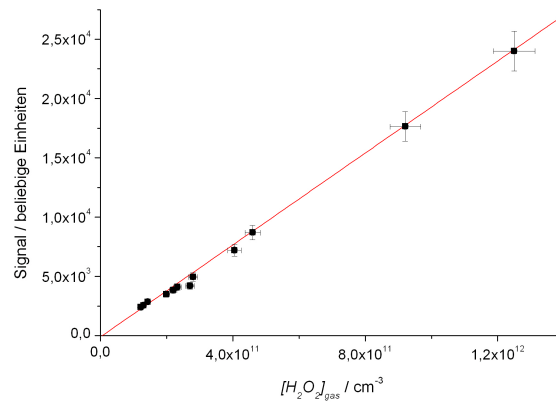


Abbildung A.3.: linearer Zusammenhang zwischen Signalthöhe und H_2O_2 -Konzentration
Elektronenstoß-Modus (Ionisierungsenergie: 70 eV)

A.2. Zu Kapitel 4

Tabelle A.1.: K_{linC} -Werte verschiedener kleiner organischer und anorganischer Moleküle bei 228 K

| Verbindung | $K_{\text{linC}}(228 \text{ K}) / \text{cm}$ | Quelle |
|--------------------|--|---|
| Methanol | 2,1 | Winkler et al. (2002) |
| Ethanol | 4,8 | Sokolov and Abbatt (2002b); Peybernès et al. (2004a); Kerbrat et al. (2007) |
| 1-Propanol | 12,4 | Sokolov and Abbatt (2002b) |
| 1-Butanol | 44,1 | Sokolov and Abbatt (2002b) |
| 1-Pentanol | 228,3 | Sokolov and Abbatt (2002b) |
| Formaldehyd | 0,7 | Winkler et al. (2002) |
| Acetaldehyd | 0,2 | Petitjean et al. (2009) |
| 1-Hexanal | 2,1 | Sokolov and Abbatt (2002b) |
| Aceton | 2,16 | Winkler et al. (2002); Domine and Rey-Hanot (2002); Peybernès et al. (2004a) |
| Ameisensäure | 75,7 | Symington et al. (2010a); Hessberg et al. (2008) |
| Essigsäure | 104,6 | Sokolov and Abbatt (2002b); Hessberg et al. (2008); Symington et al. (2010a) Kerbrat et al. (2010) |
| Wasserstoffperoxid | 1,6 | Clegg and Abbatt (2001a) |

Anhang B.

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

B.1. Symbole

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|-----------------|--|--|
| a_i | Anteil des Gases i am Gesamtgasfluß | |
| A | Oberfläche | m^2, cm^2 |
| \bar{c} | mittlere thermische Geschwindigkeit eines Moleküls | m/s |
| $c_{p,i}$ | Wärmekapazität des Gases i bei konstantem Druck | $\text{cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$ |
| d_i | Dichte des Gases i unter Normbedingungen | g/L |
| dn/dt | Massenfluß | s^{-1} |
| D | Diffusionskonstante eines Gases | m^2s^{-1} |
| GKF | Gaskorrekturfaktor für Massenflußregler | |
| $H^*(T)$ | Henry-Konstante | $(\text{mol}/\text{m}^3)/\text{Pa}$ |
| I | Höhe eines Signals | |
| I_{ref} | Höhe eines Referenzsignals | |
| J_{ads} | Teilchenstromdichte der Adsorption | $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ |
| J_{des} | Teilchenstromdichte der Desorption | $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ |
| J_{trapp} | Teilchenstromdichte der in wachsendem Eis aufgenommenen Moleküle | $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ |
| k_{ads} | Ratekonstante der Adsorption | s^{-1} |
| k_B | Boltzmann-Konstante | J/K |
| k_{des} | Ratekonstante der Desorption | s^{-1} |
| K | Verteilungskonstante einer Spezies zwischen Gas- und Eisphase | |
| K_{Lang} | Langmuir-Konstante bei konstanter Temperatur | $\text{cm}^3, \text{Pa}^{-1}$ |
| $K_{Lang,diss}$ | Langmuir-Konstante bei dissoziativer Adsorption | $\text{cm}^3, \text{Pa}^{-1}$ |

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|------------------|--|-------------|
| K_{linC} | Verteilungskoeffizient der Adsorption | cm |
| l | Länge | m |
| M | molare Masse | kg/mol |
| n | Oberflächenkonzentration von Wassermolekülen auf der Eisoberfläche | m^{-2} |
| N | Oberflächenkonzentration adsorbierter Moleküle | cm^{-2} |
| N_A | Avogadro-Konstante | mol^{-1} |
| N_{max} | maximale Oberflächenkonzentration adsorbierter Moleküle | cm^{-2} |
| P_{Atm}^{Pa} | Standarddruck in Pascal | Pa |
| P_{Atm}^{Torr} | Standarddruck in Torr | Torr |
| p_{ges} | Gesamtdruck im Reaktor | Torr, Pa |
| pK_s | negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante | |
| p_{Eis} | Gleichgewichtsdampfdruck von Eis | Pa |
| p_{H_2O} | Partialdampfdruck von Wasser | Pa |
| p_{vap} | Dampfdruck | Pa |
| r_v | Radius einer Vene im Eis | m |
| R | allgemeine Gaskonstante | J/(mol · K) |
| s_i | molekularer Strukturfaktor des Gases i | |
| $s_{v,eis}$ | auf Eis bezogene Übersättigung | |
| t | Zeit | s |
| T | Temperatur | K |
| T_0 | Schmelztemperatur von Eis | K |
| v | Fluchtgeschwindigkeit eines Moleküls | m/s |
| V | Volumen | m^3, cm^3 |
| v_w | Volumen eines Wassermoleküls in Eis | m^3 |
| w | Wechselwirkungsenergie zwischen zwei direkten Nachbarn | J |
| \dot{x} | Wachstumsgeschwindigkeit des Eises | m/s |
| X_{eq} | Molenbruch von HCl in Eis (im thermodynamischen Gleichgewicht) | |
| X_{trapp} | Molenbruch einer Substanz im gewachsenen Eis | |
| $[Y]_{gas}$ | Konzentration von Y in der Gasphase | cm^{-3} |
| z | Anzahl der direkten Nachbarn eines adsorbierten Teilchens | |
| α | Oberflächenakkommodationskoeffizient | |
| γ | Aufnahmekoeffizient | |
| γ_{max} | maximal messbarer Aufnahmekoeffizient | |
| γ_{trapp} | Aufnahmekoeffizient auf wachsendem Eis | |

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|------------------|--|-----------------|
| δ | Anteil eines adsorbierten Gases an der Gesamtkonzentration in der Atmosphäre | |
| ΔG_{ads} | Gibbs-Energie des Adsorption | J/mol |
| ΔG_{g-l} | molare Gibbs-Energie der Kondensation | J/mol |
| ΔH_{ads} | Enthalpie der Adsorption | J/mol |
| ΔH_{des} | Enthalpie der Desorption | J/mol |
| ΔS_{ads} | Änderung der Entropie | J/(mol · K) |
| ε | Trapping-Effizienz | |
| θ | Bedeckungsgrad einer Oberfläche | |
| ξ | Verhältnis von Flucht- zu Eiswachstumsgeschwindigkeit | |
| π | Kreiszahl | |
| σ | Adsorptionsquerschnitt | cm ² |
| τ_{des} | Lebensdauer des adsorbierten Zustandes | s |
| Ψ_0 | dimensionslose Henry-Konstante bei 273,15 K | |
| ω | Kollisionsfrequenz von Gasteilchen mit einer Oberfläche | s ⁻¹ |

B.2. Abkürzungen

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------|---|
| CI | chemische Ionisation |
| EI | Elektronenstoß-Ionisation |
| EWR | Eiswachstumsreaktor |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| GC | Gaschromatographie |
| IMR | Ion-Molekül-Reaktor |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MS | Massenspektrometer |
| sccm | Standardkubikcentimeter pro Minute |
| TFA | Trifluoressigsäure (engl.: trifluoroacetic acid) |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1.1. Verschiedene Typen von Cirren | 2 |
| 1.2. Anzahl der "ausgetauschten" Monoschichten auf statischem Eis in Abhängigkeit von der Temperatur | 4 |
| 2.1. Schematische Darstellung des für die Experimente auf statischem Eis verwendeten Flußreaktors | 22 |
| 2.2. Schematische Darstellung der Adsorptionsmessung und der Verdünnungstoffe für H_2O_2 | 33 |
| 2.3. Schema des Eiswachstumsreaktors | 34 |
| 2.4. Zur Temperaturmessung mittels Dampfdruckbestimmung | 37 |
| 2.5. Rohdaten und Kalibrationsgerade zur Ermittlung der Eiswachstumsgeschwindigkeit \dot{x} | 38 |
| 3.1. Verlauf einer Langmuir-Isothermen | 43 |
| 3.2. Schematische Darstellung des Trapping-Modells von Kärcher et al. (2009) mit wichtigen Kenngrößen, adaptiert von Kärcher et al. (2009) | 49 |
| 3.3. Trapping-Effizienz ε als Funktion von ξ | 54 |
| 4.1. Rohdaten eines Aufnahme-Experiments von H_2O_2 auf einer statischen Eisoberfläche (CIMS) | 56 |
| 4.2. Rohdaten eines Experiments im CIMS-Modus mit Signalen der Primärionen (rot, grün) | 58 |
| 4.3. Rohdaten einer Aufnahme von H_2O_2 bei einer relativen Feuchtigkeit von ca. 500% im IMR | 59 |
| 4.4. Die Oberflächenbedeckung als Funktion der H_2O_2 -Gasphasenkonzentration bei verschiedenen Konzentration | 60 |
| 4.5. Auftragung des natürlichen Logarithmus von $K_{linC} H_2O_2$ als Funktion der inversen Temperatur nach van't Hoff | 62 |
| 4.6. Rohdaten eines Aufnahme-Experiments von H_2O_2 auf einer statischen Eisoberfläche, Detektion mittels EI | 68 |
| 4.7. Vergleich der Langmuir-Isothermen bei 213 K von CIMS- und EIMS-Daten | 69 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.8. | Isothermen der Coadsorptionsexperimente mit HCOOH und H ₂ O ₂ . . . | 72 |
| 4.9. | K_{linC} als Funktion der Kondensationsenthalpie ΔG_{g-l} bei 228 K für verschiedene organische oxidierte Verbindungen | 75 |
| 4.10. | Gleichgewichtsverteilung von H ₂ O ₂ zwischen Gas- und Eisphase in Eiszolken verschiedener Oberflächendichte in Abhängigkeit von der Temperatur | 76 |
| 5.1. | Rohdaten eines Adsorptionsexperiments von Ethanol auf statischem Eis im EWR bei 219 K. Die Detektion erfolgte mittels Elektronenstoß, der Flächeninhalt des Eises betrug 18,5 cm ² | 80 |
| 5.2. | Die Oberflächenbedeckung als Funktion der Gasphasenkonzentration von Ethanol und Butanol bei diversen Temperaturen | 82 |
| 5.3. | Zur Abschätzung des Oberflächenakkommodationskoeffizienten von 1-Butanol auf Eis | 84 |
| 5.4. | Auftragung des natürlichen Logarithmus von τ_{des} von Ethanol und Butanol auf Eis als Funktion der inversen Temperatur | 85 |
| 5.5. | Ausgetauschte monomolekulare Schichten pro Sekunde von Ethanol, 1-Butanol und Wasser auf Eis als Funktion der Temperatur | 86 |
| 5.6. | Volumen-Aufnahmekoeffizienten für Ethanol von Huffman and Snider (2004) | 89 |
| 6.1. | Rohdaten und Auswertung eines "Trapping"-Experiments von Chlorwasserstoff auf wachsendem Eis bei 213 K | 94 |
| 6.2. | Zur Bestimmung des feuchtigkeitsabhängigen Korrekturfaktors S/S_0 für Chlorwasserstoff | 97 |
| 6.3. | Berechneter und experimenteller zeitabhängiger Aufnahmekoeffizient . . . | 99 |
| 6.4. | Auswertung eines "Trapping"-Experiments bei 228 K und verschiedenen Oberflächenbedeckungen | 100 |
| 6.5. | Auswertung zweier "Trapping"-Experimente bei 194 und 211 K | 101 |
| 6.6. | Der Aufnahmekoeffizient γ_{trapp} bei einer Eisz Wachstumsgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-8}$ m/s für 195, 199, 201, 210, 222 und 227 K | 104 |
| 6.7. | Die Steigung $-m_\theta$ als Funktion der Temperatur | 104 |
| 6.8. | Korrelation zwischen mittels Parametrisierung berechneten und gemessenen Aufnahmekoeffizienten γ_{trapp} | 105 |
| 6.9. | J_{trapp} als Funktion von \dot{x} für die vorliegende Studie und nach Huthwelker (1999) | 110 |
| 6.10. | Korrelation der gemessenen und nach Gleichung 6.5 berechneten Molenbrüche | 111 |
| 7.1. | Interpolation von n^* zur Ermittlung seiner Temperaturabhängigkeit . . . | 117 |
| 7.2. | Die aus den Molenbrüchen errechneten experimentellen Mittelwerte der Fluchtgeschwindigkeit als Funktion von θ bei verschiedenen Temperaturen | 119 |

| | |
|--|-----|
| 7.3. Schematische Darstellung der Oberfläche von hexagonalem Eis mit adsorbierten Chloridanionen | 121 |
| 7.4. Abhängigkeit der Fluchtgeschwindigkeit von der Oberflächenbedeckung bei 210 K | 123 |
| 7.5. Die Trapping-Effizienz ε gegen den temperaturabhängigen Modellparameter ξ als Funktion der Temperatur | 124 |
| A.2. Dampfdruck von Eis als Funktion seiner Temperatur | 133 |
| A.1. linearer Zusammenhang zwischen Wasserdampfkonzentration im Reaktor und MS-Signal | 133 |
| A.3. linearer Zusammenhang zwischen Signalhöhe und H_2O_2 -Konzentration im Elektronenstoß-Modus | 134 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 2.1. Die massenspektrometer-externen Potentiale im CI-Modus | 26 |
| 2.2. Überblick über die Spurengase und ihre Detektion | 29 |
| 2.3. Die einzelnen Flußraten in der Verdünnungsstufe | 33 |
| 3.1. Lösungen des Trapping-Models für planare Geometrie | 50 |
| 3.2. Randbedingungen für die Grenzfälle des Trapping-Models | 51 |
| 4.1. Oberflächenbedeckungen, Verteilungskonstanten und Adsorptionsenthalpie für H ₂ O ₂ auf Eisoberflächen (Pouvesle et al., 2010) | 61 |
| 5.2. Berechnete und aus experimentellen Daten bestimmte Lebensdauer von Ethanol und 1-Butanol auf Eisoberflächen | 84 |
| 6.1. Berechnete Lebensdauern von Chlorwasserstoff auf Eis bei unterschiedli- chen Temperaturen | 96 |
| 7.1. Die Mittelwerte von n^* für die verschiedenen Eistemperaturen | 117 |
| 7.2. Ergebnisse der Fits für die Wechselwirkungsenergie w für verschiedene Temperaturen | 122 |
| 8.1. Auflistung der im EWR auf "Trapping" untersuchten Moleküle mit einigen thermodynamischen und kinetischen Kenngrößen | 130 |
| A.1. K_{linC} -Werte verschiedener kleiner organischer und anorganischer Moleküle bei 228 K | 135 |

Literaturverzeichnis

- WMO *Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation*. World Meteorological Organization, 7 edition, 2008.
- J. P. D. Abbatt, T. Bartels-Rausch, M. Ullerstam, and T. J. Ye. Uptake of acetone, ethanol and benzene to snow and ice: effects of surface area and temperature. *Environmental Research Letters*, 3, 2008.
- A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, New York, 5 edition, 1990.
- C. Anastasio, B. C. Faust, and C. Janakiram Rao. Aromatic Carbonyl Compounds as Aqueous-Phase Photochemical Sources of Hydrogen Peroxide in Acidic Sulfate Aerosols, Fogs, and Clouds. 1. Non-Phenolic Methoxybenzaldehydes and Methoxyacetophenones with Reductants (Phenols). *Environmental Science and Technology*, 31(1):218–232, 1997.
- D. W. Arlander, D. R. Cronn, J. C. Framer, F. A. Menzia, and H. H. Westberg. Gaseous Oxygenated Hydrocarbons in the Remote Marine Troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 95(D10):16391–16403, 1990.
- R. Atkinson. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment*, 24A(1):1–41, 1990.
- R. Atkinson. Atmospheric Reactions of Alkoxy and β -Hydroxyalkoxy Radicals. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29:99–111, 1997.
- S. Bahr, A. Borodin, O. Höfft, and V. Kemper. Interaction of formic acid with solid water. *The Journal of Chemical Physics*, 122:234704, 2005.
- H. G. O. Becker. *Organikum*. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 21 edition, 2001.
- K. H. Becker, K. J. Brockmann, and J. Bechara. Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction ozone with terpenes. *Nature*, 346:256–258, 1990.

- A. Bogdan and M. J. Molina. Why Does Large Relative Humidity with Respect to Ice Persist in Cirrus Ice Clouds ? *Journal of Physical Chemistry A*, 113:14123–14130, 2009.
- K. Bolton and J. B. C. Pettersson. Ice-Catalyzed Ionization of Hydrochloric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 123:7360–7363, 2001.
- R. L. Brown. Tubular Flow Reactors with 1st-Order Kinetics. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 83(1):1–8, 1978.
- M. Calatayud, D. Courmier, and C. Minot. Ionization of HCl and HF in ice: a periodic DFT study. *Chemical Physics Letters*, 369:287–292, 2003.
- W. P. L. Carter, K. R. Darnall, R. A. Graham, A. M. Winer, and J. N. Pitts Jr. Reactions of C₂ and C₄ α -Hydroxy Radicals with Oxygen. *Journal of Physical Chemistry*, 83(18):2305–2311, 1979.
- W. L. Chameides and D. D. Davis. Aqueous-phase source of formic acid in clouds. *Nature*, 304(4):427–429, 1983.
- A. Chebbi and P. Carlier. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks: A review. *Atmospheric Environment*, 30(24):4233–4249, 1996.
- S. M. Clegg and J. P. D. Abbatt. Uptake of Gas-Phase SO₂ and H₂O₂ by Ice Surfaces: Dependence on Partial Pressure, Temperature, and Surface Acidity. *Journal of Physical Chemistry A*, 105:6630–6636, 2001a.
- S. M. Clegg and J. P. D. Abbatt. Oxidation of SO₂ by H₂O₂ on ice surfaces at 228 K: a sink for SO₂ in ice clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1:73–78, 2001b.
- S. C. Colbeck. Grain Clusters in wet Snow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 72(3):371–384, 1979. ISSN 0021-9797.
- M. Compoin, C. Toubin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, and C. Girardet. Geometry and dynamics of formic and acetic acids adsorbed on ice. *Chemical Physics Letters*, 365:1–7, 2002.
- J. M. Comstock, T. P. Ackerman, and D. D. Turner. Evidence of high ice supersaturation in cirrus clouds using ARM Raman lidar measurements. *Geophysical Research Letters*, 31(11):L11106, 2004. ISSN 0094-8276.
- J. M. Comstock, R.-F. Lin, D. O’C. Starr, and P. Yang. Understanding ice supersaturation, particle growth, and number concentration in cirrus clouds. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 113(D23):D23211, 2008.

- M. H. Conklin, A. Sigg, A. Neftel, and R. C. Bales. Atmosphere-Snow Transfer-Function for H₂O₂ - Microphysical Considerations. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 98(D10):18367–18376, 1993.
- J. N. Crowley, M. Ammann, R. A. Cox, R. G. Hynes M. E. Jenkin, A. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe, and T. J. Wallington. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V - heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10:5233–5564, 2010.
- L. A. Currie. Nomenclature and evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure and Applied Chemistry*, 67:1699–1723, 1995.
- C. Czeslik, H. Seemann, and R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 4. edition, 2010.
- J. G. Dash, A. W. Rempel, and J. S. Wettlaufer. The physics of premelted ice and its geophysical consequences. *Review of Modern Physics*, 78(3):695–741, 2006.
- J. P. Devlin, N. Uras, J. Sadlej, and V. Buch. Discrete stages in the solvation and ionization of hydrogen chloride adsorbed on ice particles. *Nature*, 417:269–271, 2002.
- K. Diehl and S. Wurzler. Air parcel model simulations of a convective cloud: Bacteria acting as immersion ice nuclei. *Atmospheric Environment*, 44(36):4622–4628, 2010.
- K. Diehl, S. K. Mitra, and H. R. Pruppacher. A laboratory study of the uptake of HNO₃ and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40°C. *Atmospheric Environment*, 29(9):975–981, 1995.
- F. Domine and C. Rauzy. Influence of the ice growth rate on the incorporation of gaseous HCl. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:2513–2519, 2004.
- F. Domine and L. Rey-Hanot. Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K. *Geophysical Research Letters*, pages 20–4, 2002.
- F. Domine and E. Thibert. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters*, 23(24):3627–3630, DEC 1 1996. ISSN 0094-8276.
- F. Domine and I. Xueref. Evaluation of Depth Profiling Using Laser Resonant Desorption as a Method To Measure Diffusion Coefficients in Ice. *Analytical Chemistry*, 73: 4348–4353, 2001.

- F. Domine, E. Thibert, E. Silvente, M. Legrand, and J. L. Jaffrezo. Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 21(2):165–186, 1995.
- D. R. Dowling and L. F. Radke. A Summary of the Physical Properties of Cirrus Clouds. *Journal of Applied Meteorology*, 29(9):970–978, 1990.
- J. C. Farman, B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315(6016):207–210, 1985.
- B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, 2000.
- WG Finnegan and RL Pitter. Ion-induced charge separations in growing single ice crystals: Effects on growth and interaction processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189(2):322–327, 1997.
- B. Flückiger, L. Chaix, and M. J. Rossi. Properties of the HCl/Ice, HBr/Ice, and $\text{H}_2\text{O}/\text{Ice}$ Interface at Stratospheric Temperatures (200 K) and Its Importance for Atmospheric Heterogeneous Reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 104:11739–11750, 2000.
- N. H. Fletcher. *The chemical physics of ice*. Cambridge University Press, 1970.
- B. Fluckiger, A. Thielmann, L. Gutzwiller, and M. J. Rossi. Real time kinetics and thermochemistry of the uptake of HCl, HBr and HI on water ice in the temperature range 190 to 210 K. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics*, 102(7):915–928, 1998.
- W. T. Foley and P. A. Giguere. Hydrogen Peroxide and its Analogues II. *Canadian Journal of Chemistry*, 29(2):123–132, 1951.
- R. H. Fowler and E. A. Guggenheim. *Statistical thermodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
- E. Fries, E. Starokozhev, W. Haunold, W. Jaeschke, S. K. Mitra, S. Borrmann, and M. U. Schmidt. Laboratory studies on the uptake of aromatic hydrocarbons by ice crystals during vapor depositional crystal growth. *Atmospheric Environment*, 41(29):6156–6166, 2007.
- R. S. Gao, P. J. Popp, D. W. Fahey, T. P. Marcy, R. L. Herman, E. M. Weinstock, D. G. Baumgardner, T. J. Garrett, K. H. Rosenlof, T. L. Thompson, P. T. Bui, B. A. Ridley, S. C. Wofsy, O. B. Toon, M. A. Tolbert, B. Kärcher, T. Peter, P. K. Hudson,

- A. J. Weinheimer, and A. J. Heymsfield. Evidence that nitric acid increases relative humidity in low-temperature cirrus clouds. *Science*, 303(5657):516–520, 2004.
- I. V. Gensch, H. Bunz, D. G. Baumgardner, L. E. Christensen, D. W. Fahey, R. L. Herman, P.J. Popp, J. B. Smith, R.F. Troy, C. R. Webster, E. M. Weinstock, J. C. Wilson, T. Peter, and M. Krämer. Supersaturations, microphysics and nitric acid partitioning in a cold cirrus cloud observed during CR-AVE 2006: an observation-modelling intercomparison study. *Environmental Research Letters*, 3:035003, 2008.
- B. J. Gertner and J. T. Hynes. Molecular Dynamics Simulation of Hydrochloric Acid Ionization at the Surface of Stratospheric Ice. *Science*, 271:1563–1566, 1996.
- B. J. Gertner and J. T. Hynes. Model molecular dynamics simulation of hydrochloric acid ionization at the surface of stratospheric ice. *Faraday Discussions*, 110:301–322, 1998.
- A. Gettelman, X. Liu, S. J. Ghan, H. Morrison, S. Park, A. J. Conley, S. A. Klein, J. Boyle, D. L. Mitchell, and J. L. F. Li. Global simulations of ice nucleation and ice supersaturation with an improved cloud scheme in the Community Atmosphere Model. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 115, 2010. doi: 10.1029/2009JD013797.
- C. Girardet and C. Toubin. Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey. *Surface Science Reports*, 44:159–238, 2001.
- T. E. Graedel and W. C. Keene. Tropospheric Budget of reactive Chlorine. *Global Biogeochemical Cycles*, 9(1):47–77, 1995.
- D. Grosjean. Liquid chromatography analysis of chloride and nitrate with negative ultraviolet detection: ambient levels and relative abundance of inorganic and organic acids in Southern California. *Environmental Science and Technology*, 24:77–81, 1990.
- E. Grosjean, D. Grosjean, R. Gunawardena, and R. A. Rasmussen. Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl tert-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996 April 1997. *Environment Science Technology*, 32:736–742, 1998.
- M. Hallquist, J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski, and J. Wildt. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14):5155–5236, 2009.

- D. R. Hanson and A. R. Ravishankara. Investigation of the reactive and nonreactive processes involving ClONO_2 and HCl on water and nitric-acid doped ice. *Journal of Physical Chemistry*, 96(6):2682–2691, 1992.
- W. R. Hartmann, M. Santana, M. Hermoso, M. O. Andreae, and E. Sanhueza. Diurnal Cycles of Formic and Acetic Acids in the Northern Part of the Guayana Shield, Venezuela. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13:63–72, 1991.
- D. R. Haynes, N. J. Tro, and S. M. George. Condensation and Evaporation of H_2O on Ice Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(21):8502–8509, 1992.
- W. M. Haynes and D. R. Lide, editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume Internet Version 2011. CRC Press, 91 edition, 2011.
- P. v. Hessberg. *Trace gases on ice: A laboratory study of HCOOH , CH_3COOH and HNO_3 uptake on ice*. PhD thesis, University of Copenhagen, 2006.
- P. v. Hessberg, N. Pouvesle, A. K. Winkler, G. Schuster, and J. N. Crowley. Interaction of formic and acetic acid with ice surfaces between 187 and 227 K. Investigation of single species- and competitive adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:2345–2355, 2008.
- I. Hoog, S. K. Mitra, K. Diehl, and S. Borrmann. Laboratory studies about the interaction of ammonia with ice crystals at temperatures between 0 and -20 degrees C. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 57(1):73–84, 2007.
- O. Horie, P. Neeb, S. Limbach, and G. K. Moortgat. Formation of Formic Acid and Organic Peroxides in the Ozonolysis of Ethene with Added Water Vapour. *Geophysical Research Letters*, 21(14):1523–1526, 1994.
- C. J. Howard. Kinetic Measurements Using Flow Tubes. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(1):3–9, 1979.
- L. G. Huey, D. R. Hanson, and C. J. Howard. Reactions of SF_6^- AND I^- with Atmospheric Trace Gases. *Journal of Physical Chemistry*, 99(14):5001–5008, 1995.
- W. A. Huffman and J. R. Snider. Ice-oxyhydrocarbon interactions in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 109:D01302, 2004.
- T. Huthwelker. *Experimente und Modellierung der Spurengasaufnahme in Eis*. PhD thesis, Universität Bonn, 1999.

- T. Huthwelker, D. Lamb, M. Baker, B. Swanson, and T. Peter. Uptake of SO₂ by Polycrystalline Water Ice. *Journal of Colloid and Interface Science*, 238:147–159, 2001.
- T. Huthwelker, M. E. Malmstrom, F. Helleis, G. K. Moortgat, and T. Peter. Kinetics of HCl Uptake on Ice at 190 and 203 K: Implications for the Microphysics of the Uptake Process. *Journal of Physical Chemistry A*, 108:6302–6318, 2004.
- T. Huthwelker, M. Ammann, and T. Peter. The Uptake of Acidic Gases on Ice. *Chemical Reviews*, 106:1375–1444, 2006.
- R. G. Hynes, M. A. Fernandez, and R. A. Cox. Uptake of HNO₃ on water-ice and coadsorption of HNO₃ and HCl in the temperature range 210-235 K. *Journal of Geophysical Research*, 107:18-1 – 18-11, 2001.
- H.-W. Jacobi, T. Annor, and E. Quansah. Investigation of the photochemical decomposition of nitrate, hydrogen peroxide, and formaldehyde in artificial snow. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 179:330–338, 2006.
- P. Jedlovszky, L. Pártay, P. N. M. Hoang, S. Picaud, P. von Hessberg, and J. N. Crowley. Determination of the Adsorption Isotherm of Methanol on the Surface of Ice. An Experimental and Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *Journal of the American Chemical Society*, 128:15300–15309, 2006.
- P. Jedlovszky, G. Hantal, K. Neuróhr, S. Picaud and P. N. M. Hoang, P. von Hessberg, and J. N. Crowley. Adsorption Isotherm of Formic Acid on the Surface of Ice, as Seen from Experiments and Grand Canonical Monte Carlo Simulation. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:8976–8987, 2008.
- K. Kawamura, L.-L. Ng, and I. R. Kaplan. Determination of Organic Acids (C₂-C₁₀) in the Atmosphere, Motor Exhausts and Engine Oils. *Environmental Science and Technology*, 19:1082–1086, 1985.
- W. C. Keene and J. D Galloway, J. N. and. Holden jr. Measurement of Weak Organic Acidity in Precipitation From Remote Areas of the World. *Journal of Geophysical Research*, 88(C9):5122–5130, 1983.
- C. Kemball and E. K. Rideal. The Adsorption of Vapours on Mercury: 1. Non-Polar Substances. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 187:53–73, 1946.
- M. Kerbrat, S. Le Calve, and P. Mirabel. Uptake Measurements of Ethanol on Ice Surfaces and on Supercooled Aqueous Solutions Doped with Nitric Acid between 213 and 243 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 111:925–931, 2007.

- M. Kerbrat, T. Huthwelker, T. Bartels-Rausch, H. W. Gaeggeler, and M. Ammann. Co-adsorption of acetic acid and nitrous acid on ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(26):7194–7202, 2010.
- L. F. Keyser and M.-T. Leu. Surface Areas and Porosities of Ices Used to Simulate Stratospheric Clouds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 155(1):137–145, 1993.
- P. Khare, N. Kumar, K. M. Kumar, and S. S. Srivastava. Atmospheric formic and acetic acids: An overview. *Reviews of Geophysics*, 37(2):227–248, 1999.
- H. A. Khwaja. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmospheric Environment*, 29(1):127–139, 1995.
- C. E. Kolb, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, and P. Davidovits. Solubility data requirements and new experimental methods in atmospheric aerosol research. *Pure and Applied Chemistry*, 69(5):959–968, 1997.
- T. Koop, B. P. Luo, A. Tsias, and T. Peter. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406(6796):611–614, 2000.
- B. Kärcher. Supersaturation, dehydration, and denitrification in Arctic cirrus. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:1757–1772, 2005.
- B. Kärcher and M. M. Basko. Trapping of trace gases in growing ice crystals. *Journal of Geophysical Research*, 109:D22204, 2004.
- B. Kärcher and C. Voigt. Formation of nitric acid/water ice particles in cirrus clouds. *Geophysical Research Letters*, 33:L08806, 2006.
- B. Kärcher, J. P. D. Abbatt, R. A. Cox, P. J. Popp, and C. Voigt. Trapping of trace gases by growing ice surfaces including surface-saturated adsorption. *Journal of Geophysical Research*, 114:D13306, 2009.
- M. Krämer, C. Schiller, A. Afchine, R. Bauer, I. Gensch, A. Mangold, S. Schlicht, N. Spelten, N. Sitnikov, S. Borrmann, M. de Reus, and P. Spichtinger. Ice supersaturations and cirrus cloud crystal numbers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:3505–3522, 2009.
- G. J. Kroes. Surface melting of the (0001) face of the TIP4P ice. *Surface Science*, 275(3):365–382, 1992.
- I. Langmuir. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, 1918.

- M. Lee and B. G. Heikes D. W. O'Sullivan. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmospheric Environment*, 34:3475–3494, 2000.
- S.-H. Lee, D. C. Leard, R. Zhang, L. T. Molina, and M. J. Molina. The HCl+ClONO₂ reaction rate on various water ice surfaces. *Chemical Physics Letters*, 315:7–11, 1999.
- S.-H. Lee, J. C. Wilson, D. Baumgardner, R. L. Herman, E. M. Weinstock, B. J. LaFleur, G. Kok, B. Anderson, P. Lawson, B. Baker, A. Strawa, J. V. Pittman, J. M. Reeves, and T. P. Bui. New particle formation observed in the tropical/subtropical cirrus clouds. *Journal of Geophysical Research*, 109(D20):7 pp., 2004.
- G. Legreid, J. B. Loeoev, J. Staehelin, C. Hueglin, M. Hill, B. Buchmann, A. S. H. Prevot, and S. Reimann. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zurich (Europe): Seasonal variation and source allocation. *Atmospheric Environment*, 41(38):8409–8423, 2007. ISSN 1352-2310.
- M.-T. Leu. Heterogeneous reactions of N₂O₅ with H₂O and HCl on ice surfaces: Implications for Antarctic ozone depletion. *Geophysical Research Letters*, 15(8):851–854, 1988.
- Y. Q. Li, P. Davidovits, Q. Shi, J. T. Jayne, C. E. Kolb, and D. R. Worsnop. Mass and thermal accommodation coefficients of H₂O(g) on liquid water as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(47):10627–10634, 2001.
- Y. Long, N. Chaumerliac, L. Deguillaume, M. Leriche, and F. Champeau. Effect of mixed-phase cloud on the chemical budget of trace gases: A modeling approach. *Atmospheric Research*, 97:540–554, 2010.
- E. R. Lovejoy and R. R. Wilson. Kinetic Studies of Negative Ion Reactions in a Quadrupole Ion Trap: Absolute Rate Coefficients and Ion Energies. *Journal of Physical Chemistry A*, 102:2309–2315, 1998.
- N. Magee, A. M. Moyle, and D. Lamb. Experimental determination of the deposition coefficient of small cirrus-like ice crystals near -50 degrees C. *Geophysical Research Letters*, 33(17), 2006.
- V. Marécal, M. Pirre, E. D. Rivière N. Pouvesle, J. N. Crowley, S. R. Freitas, and K. M. Longo. Modelling the reversible uptake of chemical species in the gas phase by ice particles formed in a convective cloud. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 4977–5000, 2010.

- A. McCulloch. Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics. *Journal of Fluorine Chemistry*, 123(1):21–29, 2003.
- A. D. McNaught and A. Wilkinson. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC, 1997.
- V. F. McNeill. *Studies of Heterogeneous Ice Chemistry Relevant to the Atmosphere*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2005.
- V. F. McNeill, T. Loerting, F. M. Geiger, B. L. Trout, and M. J. Molina. Hydrogen chloride-induced surface disordering on ice. *PNAS*, 103(25):9422–9427, 2006.
- V. F. McNeill, F. M. Geiger, T. Loerting, B. L. Trout, L. T. Molina, and M. J. Molina. Interaction of Hydrogen Chloride with Ice Surfaces: The Effects of Grain Size, Surface Roughness, and Surface Disorder. *Journal of Physical Chemistry A*, 111:6274–6284, 2007.
- B. M. Messer, D. E. Stielstra, C. D. Cappa, K. W. Scholtens, and M. J. Elrod. Computational and experimental studies of chemical ionization mass spectrometric detection techniques for atmospherically relevant peroxides. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197:219–235, 2000.
- D.B. Millet, A.H. Goldstein, J.D. Allan, T.S. Bates, H. Boudries, K.N. Bower, H. Coe, Y. Ma, M. McKay, P.K. Quinn, A. Sullivan, R.J. Weber, and D.R. Worsnop. Volatile organic compound measurements at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: analysis of sources, atmospheric composition, and aerosol residence times. *Journal of Geophysical Research*, 109(D23):16 pp., 2004.
- S. K. Mitra, S. Barth, and H. R. Pruppacher. A laboratory study on the scavenging of SO₂ by snow crystals. *Atmospheric Environment Part A - General Topics*, 24(9): 2307–2312, 1990. ISSN 0004-6981.
- ALTATM Series True Digital Mass Flow Meter/Controller with Analog I/O MKS Types 180A, 185A, 1480A and 1485A*. MKS Instruments, Inc., A edition, 03 2005.
- M. J. Molina, T.-L. Tso, L. T. Molina, and F. C.-Y. Wang. Antarctic Stratospheric Chemistry of Chlorine Nitrate, Hydrogen-Chloride and Ice - Release of Active Chlorine. *Science*, 238(4831):1253–1257, 1987.
- J. C. Mössinger, R. G. Hynes, and R. A. Cox. Interaction of HOBr and HCl on ice surfaces in the temperature range 205–227 K. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 107(D24), 2002.

- R. Mulvaney, E. W. Wolff, and K. Oates. Sulfuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. *Nature*, 331(6153):247–249, 1988.
- H. Nada and Y. Furukawa. Anisotropy in structural transitions between basal and prismatic faces of ice studied by molecular dynamics simulation. *Surface Science*, 446(1-2):1–16, 2000.
- V. Naik, A. M. Fiore, L. W. Horowitz, H. B. Singh, C. Wiedinmyer, A. Guenthera nd J. A. de Gouw, D. B. Millet, P. D. Goldan, W. C. Kuster, and A. Goldstein. Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:5361–5370, 2010.
- P. Neeb, O. Horie, and G. K. Moortgat. The ethene-ozone reaction in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(34):6778–6785, 1998.
- S. A. Penkett, B. M. R. Jones, K. A. Brice, and A. E. J. Eggleton. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment*, 13(1):123–137, 1979.
- T. Peter, C. Marcolli, P. Spichtinger, T. Corti, M. B. Bakera, and T. Koop. When Dry Air Is Too Humid. *Science*, 314:1399–1402, 2006.
- M. Petitjean, Ph. Mirabel, and S. Le Calve. Uptake Measurements of Acetaldehyde on Solid Ice Surfaces and on Solid/Liquid Supercooled Mixtures Doped with HNO₃ in the Temperature Range 203-253 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(17):5091–5098, 2009.
- V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford Scholarship Online, 2010.
- N. Peybernès, S. Le Calve, P. Mirabel, S. Picaud, and P. N. M. Hoang. Experimental and Theoretical Adsorption Study of Ethanol on Ice Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:17425–17432, 2004a.
- N. Peybernès, C. Marchand, S. Le Calve, , and Ph. Mirabel. Adsorption studies of acetone and 2,3-butanedione on ice surface between 193 and 223 K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6:1277–1284, 2004b.
- U. Platt and G. Honninger. The role of halogen species in the troposphere. *Chemosphere*, 52(2):325–338, 2003. 2nd International Conference on Naturally Produced Organohalogens, Heidelberg, Deutschland, Sep. 30-Okt. 03, 2001.

- U. Platt and G. K. Moortgat. Heterogeneous and homogeneous chemistry of reactive halogen compounds in the lower troposphere - The papers were presented at the XXIII General Assembly of the European Geophysical Society in Nice, France, 20-24 April 1998. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34(1):1–8, 1999. XXIII General Assembly of the European-Geophysical-Society, Nizza, Frankreich, April 20-24, 1998.
- P. J. Popp, R. S. Gao, T. P. Marcy, D. W. Fahey, P. K. Hudson, T. L. Thompson, B. Kärcher, B. A. Ridley, A. J. Weinheimer, D. J. Knapp, D. D. Montzka, D. Baumgardner, T. J. Garrett, E. M. Weinstock, J. B. Smith, D. S. Sayres, J. V. Pittman, S. Dhaniyala, T. P. Bui, and M. J. Mahoney. Nitric acid uptake on subtropical cirrus cloud particles. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 109(D6), 2004.
- P. J. Popp, T. P. Marcy, L. A. Watts, R. S. Gao, D. W. Fahey, E. M. Weinstock, J. B. Smith, R. L. Herman, R. F. Troy, C. R. Webster, L. E. Christensen, D. G. Baumgardner, C. Voigt, B. Kärcher, J. C. Wilson, M. J. Mahoney, E. J. Jensen, and T. P. Bui. Condensed-phase nitric acid in a tropical subvisible cirrus cloud. *Geophysical Research Letters*, 34(24), 2007.
- N. Pouvesle, M. Kippenberger, G. Schuster, and J. N. Crowley. The interaction of H_2O_2 with ice surfaces between 203 and 233 K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12: 15544–15550, 2010.
- L. B. Pártay, P. Jedlovszky, P. N. M. Hoang, S. Picaud, and M. Mezeic. Free-Energy Profile of Small Solute Molecules at the Free Surfaces of Water and Ice, as Determined by Cavity Insertion Widom Calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 9407–9416, 2007.
- H. R. Pruppacher and J. D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, 2nd edition, 1997.
- U. Pöschl, Y. Rudich, and M. Ammann. Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions - Part 1: General equations, parameters, and terminology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:5989–6023, 2007.
- M. A. Quinlan, C. M. Reihs, D. M. Golden, and M. A. Tolbert. Heterogeneous Reactions on Model Polar Stratospheric Cloud Surfaces: Reaction of N_2O_5 on Ice and Nitric Acid Trihydrate. *Journal of Physical Chemistry*, 94(8):3255–3260, 1990.
- E. Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin, 5 edition, 2002.
- D. Riemer, W. Pos, P. Milne, C. Farmer, R. Zika, E. Apel, K. Olszyna, T. Kliendienst, W. Lonneman, S. Bertman, P. Shepson, and T. Starn. Observations of nonmethane

- hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 103(D21): 28111–28128, 1998.
- J. F. Roberts, R. van Egmond, and O. R. Price. Toxicity of haloacetic acids to freshwater algae. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(1):56–61, 2010.
- R. R. Rogers and M. K. Yau. *A short course in cloud physics*. International series in natural philosophy ; 113. Pergamon Press, Oxford, 3. edition, 1989.
- G. Santachiara, F. Prodi, and F. Vivarelli. Scavenging of SO₂ and HCl during growth and ice crystals by vapor diffusion. *Atmospheric Environments*, 29(9):983–987, 1995.
- G. Santachiara, F. Prodi, R. Udisti, and A. Prodi. Scavenging of SO₂ and NH₃ during growth of ice. *Atmospheric Research*, 48(Sp. Iss. SI):209–217, 1998. 12th International Conference on Clouds and Precipitation, Zürich, Sschweiz, August 19-23, 1996.
- J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, 2ⁿ edition, 2006.
- W. R. Simpson, R. von Glasow, K. Riedel, P. Anderson, P. Ariya, J. Bottenheim, J. Burrows, L. J. Carpenter, Frieß, M. E. Goodsite, D. Heard, M. Hutterli, H.-W. Jacobi, L. Kaleschke, B. Neff, J. Plane, U. Platt, A. Richter, H. Roscoe, R. Sander, P. Shepson, J. Sodeau, A. Steffen, T. Wagner, and E. Wolff. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 4375–4418, 2007.
- H. B. Singh, L. J. Salas, vR. B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M. J. Evans, B. D. Field, D. J. Jacob, D. Blake, B. Heikes, R. Talbot, G. Sachse, J. H. Crawford, M. A. Avery, S. Sandholm, , and H. Fuelberg. Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *Journal of Geophysical Research*, 109:D15S07, 2004.
- J. R. Snider and G. A. Dawson. Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile - concentrations in Southwestern United-States and Henry Law data. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 90(ND2):3797–3805, 1985.
- O. Sokolov and J. P. D. Abbatt. Competitive adsorption of atmospheric trace gases onto ice at 228 K: HNO₃/HCl, 1-Butanol/Acetic acid and 1-Butanol/HCl. *Geophysical Research Letters*, 29(17):1851, 2002a.

- O. Sokolov and J. P. D. Abbatt. Adsorption to Ice of n-Alcohols (Ethanol to 1-Hexanol), Acetic Acid, and Hexanal. *Journal of Physical Chemistry A*, 106:775–782, 2002b.
- S. Solomon, R. R. Garcia, Rowland F. S., and D. J. Wuebbles. On the Depletion of Antarctic Ozone. *Nature*, 321(6072):755–758, 1986.
- M. Svanberg, J. B. C. Pettersson, and K. Bolton. Coupled QM/MM Molecular Dynamics Simulations of HCl Interacting with Ice Surfaces and Water Clusters Evidence of Rapid Ionization. *Journal of Physical Chemistry A*, 104:5787–5798, 2000.
- A. Symington, R. A. Cox, and M. A. Fernandez. Uptake of organic acids on ice surfaces: Evidence for surface modification and hydrate formation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie - International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*, 224(7-8):1219–1245, 2010a.
- A. M. Symington. *Heterogeneous Interactions of Oxygenated Organics and Hydrogen Peroxide with Ice at Temperatures of the Upper Troposphere*. PhD thesis, University of Cambridge, 2010b.
- R. B. Symonds, W. I. Rose, and M. H. Reed. Contribution of Cl-bearing and F-bearing gases to the atmosphere by volcanos. *Nature*, 334(6181):415–418, 1988.
- N. Takenaka, A. Ueda, T. Daimon, H. Bandow, T. Dohmaru, and Y. Maeda. Acceleration mechanism of chemical reaction by freezing: The reaction of nitrous acid with dissolved oxygen. *Journal of Physical Chemistry*, 100(32):13874–13884, 1996.
- R. W. Talbot, B. W. Mosher, B. G. Heikes, D. J. Jacob, J. W. Munger, B. C. Daube, W. C. Keene, J. R. Maben, and R. S. Artz. Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during the Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 100(D5):9335–9343, 100.
- R. W. Talbot, K. M. Beecher, R. C. Harriss, and W. R. Cofer III. Atmospheric Geochemistry of Formic and Acetic Acids at a Mid-Latitude Temperate Site. *Journal of Geophysical Research*, 93(D2):1638–1652, 1988.
- P. J. Temple and O. C. Taylor. World-wide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and implications for plant injury. *Atmospheric Environment*, 17(8):1583–1587, 1983.
- E. Thibert and F. Domine. Thermodynamics and Kinetics of the Solid Solution of HCl in Ice. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:3554–3565, 1997.

- C. Toubin, P. N. M. Hoang, S. Picaud, and C. Girardet. Time study of pollutants at the surface of ice at 200 K. *Chemical Physics Letters*, 329:331–335, 2000.
- M. Ullerstam and J. P. D. Abbatt. Burial of gas-phase HNO₃ by growing ice surfaces under tropospheric conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7:73596–3600, 2005.
- G. L. Vaghjiani and A. R. Ravishankara. Absorption Cross Sections of CH₃OOH, H₂O₂, and D₂O₂ Vapors Between 210 and 365 nm at 297 K. *Journal of Geophysical Research*, 94(D3):3487–3492, 1989.
- B. Vierkorn-Rudolph, K. Bachmann, B. Schwarz, and F. X. Meixner. Vertical profiles of hydrogen chloride in the troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2(1):47–63, 1984. ISSN 0167-7764.
- C. Voigt, B. Kaercher, H. Schlager, C. Schiller, M. Kraemer, M. de Reus, H. Voessing, S. Borrmann, and V. Mitev. In-situ observations and modeling of small nitric acid-containing ice crystals. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(12):3373–3383, 2007.
- P. Warneck. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2000.
- R. P. Wayne. *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press, 3rd edition, 2000.
- G. Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. edition, 1997.
- J. S. Wettlaufer. Ice surfaces: macroscopic effects of microscopic structure. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1763):3403–3425, 1999.
- A. Wiacek and T. Peter. On the availability of uncoated mineral dust ice nuclei in cold cloud regions. *Geophysical Research Letters*, 36(17):L17801 (5 pp.), 2009.
- Wikipedia, 12.02.2011. URL <http://en.wikipedia.org/wiki/File:CirrusField-color.jpg>.
- P. W. Wilson and A. D. J. Haymet. Workman-Reynolds freezing potential measurements between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(37):11750–11755, 2008.
- A. K. Winkler. *Laboruntersuchungen zur Wechselwirkung atmosphärischer Spurengase mit Eisoberflächen*. PhD thesis, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2004.

- A. K. Winkler, N. S. Holmes, and J. N. Crowley. Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:5270–5275, 2002.
- E. W. Wolff, R. Mulvaney, and K. Oates. Diffusion and location of hydrochloric-acid in ice - implications for polar stratospheric clouds and ozone depletion. *Geophysical Research Letters*, 16(6):487–490, 1989.
- E. J. Workman and S. E. Reynolds. Electrical Phenomena Occurring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and Their Possible Relationship to Thunderstorm Electricity. *Physical Review*, 78(3):254–259, 1950.
- C. E. Wujcik, D. Zehavi, and J. N. Seiber. Trifluoroacetic acid levels in 1994-1996 fog, rain, snow and surface waters from California and Nevada. *Chemosphere*, 36(6):1233–1245, 1998.
- I. Xueref and F. Dominé. FTIR spectroscopic studies of the simultaneous condensation of HCl and H₂O at 190K - Atmospheric applications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3:1779–1789, 2003.
- Y. L. Zhang, X. Q. Lee, and F. Cao. Chemical characteristics and sources of organic acids in precipitation at a semi-urban site in Southwest China. *Atmospheric Environment*, 45:413–419, 2011.
- M. A. Zondlo, S. B. Barone, and M. A. Tolbert. Condensed-phase products in heterogeneous reactions: N₂O₅, ClONO₂, and HNO₃ reacting on ice films at 185 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(29):5735–5748, 1998.

Danksagung

in der elektronischen Version aus Datenschutzgründen entfernt

Lebenslauf

in der elektronischen Version aus Datenschutzgründen entfernt

