

Olaf Hellmuth

## Zur Berücksichtigung der Turbulenz bei der Parametrisierung der homogenen Nukleation in Gasmischen

### 1. Einleitung

Die Nukleation von Aerosolpartikeln durch einen Phasenübergang aus der Dampfphase in die Flüssigphase stellt einen wichtigen Quellprozeß für das atmosphärische Aerosol dar. Aerosole spielen eine bedeutende Rolle für die Beurteilung der Luftqualität, für die Wolken- und Niederschlagsbildung sowie für die natürliche Klimasteuerung. Die Neubildung von Aerosolpartikeln ist ein komplexer thermodynamischer, kinetischer und physikochemischer Vorgang auf der mikroskopischen Skala. Die Zustandsparameter eines Nukleationssystems werden jedoch maßgeblich durch größerskalige meteorologische Vorgänge kontrolliert. Aufgrund der Nichtlinearität des Nukleationsprozesses spielt hierbei die atmosphärische Turbulenz in verschiedenen Skalen eine wichtige Rolle bei der Beschreibung bzw. Parametrisierung der Nukleation in Vorhersagemodellen. Hierzu werden in der vorliegenden Arbeit einige aktuelle Aspekte diskutiert.

### 2. Phasenumwandlungen als Elementarprozeß der Partikelneubildung

#### 2.1 Aerosoldefinition

Unter einem Aerosol versteht man ein disperses System aus einer festen oder flüssigen dispersen Phase in einem gasförmigen Medium (Brockhaus abc Physik, 1972). Die Größenordnung der Teilchen<sup>1</sup> der dispersen Phase liegt zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-2}$  cm, in einigen Fällen bis  $10^{-1}$  cm. Die Größenverteilung (Aerosolspektrum) des atmosphärischen Aerosols ist polydispers, d.h. seine disperse Phase besteht aus Teilchen mit unterschiedlichen Durchmessern. Die Evolution des Aerosolspektrums hängt u. a. von seinen Entstehungsbedingun-

---

1 In Bezug auf das atmosphärische Aerosol wird häufig anstelle des Begriffes *Teilchen* der aus dem angelsächsischen Sprachraum übernommene Begriff *Partikel* (engl.: „particle“) verwendet.

gen ab. Das atmosphärische Aerosolspektrum verändert sich raumzeitlich infolge von Koagulations-, Sedimentations-, Diffusions- sowie multiskaligen Transportprozessen. Bestandteile des atmosphärischen Aerosols sind u. a. Kondensationskerne, Dunst- und Wolkenröpfchen, Rauch- und Staubteilchen und Eiskristalle. Das atmosphärische Aerosol spielt eine bedeutsame Rolle als Bestandteil von Luftverunreinigungen, für die Phasenumwandlungen des Wasserdampfes und damit für die Wolken- und Niederschlagsbildung sowie für atmosphärische Strahlungsprozesse (Brockhaus abc Physik, 1972)<sup>2</sup>.

Zur Bedeutung des atmosphärischen Aerosols als entscheidendes Bindeglied in einem homöostatischen Rückkopplungssystem, welches die Stabilisierung des Erdklimas über lange Zeiträume gewährleistet, sei auf die zusammenfassende Darstellung in Hellmuth (2004) mit weiteren Literaturangaben verwiesen.

## 2.2 Zur Thermodynamik und Kinetik von Phasenumwandlungen

Zu den bislang noch nicht vollständig verstandenen Aerosolprozessen in der Atmosphäre gehört die Partikelneubildung aus gasförmigen Vorläufersubstanzen. Die Partikelneubildung ist ein wichtiger Quellterm in der atmosphärischen Aerosolbilanz und kann als Phasenübergang erster Art dargestellt werden. In der Thermodynamik und statistischen Mechanik kennzeichnet ein Phasenübergang eine abrupte Veränderung der Eigenschaften eines Materials oder Systems bei nur geringen Veränderungen der äußeren Bedingungen.

- 
- 2 Möller (2003, S. 227 f.) verweist zu Recht auf die sprachlich häufig nicht korrekte Gleichsetzung von Aerosol und Partikel und gibt nachfolgende Definitionen an. Unter dem aus der Kolloidchemie stammenden Begriff *Kolloid* versteht man eine *Dispersion* sehr kleiner Teilchen einer Substanz in einer anderen Substanz. Ein kolloides System – auch als *disperses System* bezeichnet – besteht aus der dispersen (oder dispergierten) Phase und dem Dispersionsmittel. Unter dem Begriff *Sol* ist eine Dispersion einer festen in einer flüssigen oder festen Phase zu verstehen. Ist das Dispersionsmittel Wasser, nennt man das System *Hydro-sol*. Als *Aerosol* wird prinzipiell die Dispersion einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes in einem Gas bezeichnet. Möller grenzt den Begriff *atmosphärisches Aerosol* auf die Dispersion von festen, *überwiegend nicht-wässrigen Partikeln* in der Luft ein. Demnach werden *Hydrometeore* als Bestandteil des atmosphärischen Aerosols ausgeschlossen, wobei Hydrometeore alle durch Kondensation und Sublimation von Wasserdampf in der Atmosphäre entstehenden Teilchen (Wolken-, Nebel-, Regentropfen, Eiskristalle, Hagel usw.) sowie Ausfallsprodukte des Wasserdampfes am Boden (Tau, Frostablagerungen) umfassen. Nach Möller (2003, S. 227 f.) ist die Trennung zwischen atmosphärischem Aerosol und Hydrometeor aufgrund der sehr unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften gerechtfertigt. Die durch homogene Nukleation gebildeten *Schwefelsäure-Wasser-Tröpfchen* sind jedoch aufgrund einer gewissen genetischen Prozeßverwandtschaft mit der Bildung nicht-wässriger Partikel ebenfalls als Partikel zu bezeichnen und unter dem Oberbegriff atmosphärisches Aerosol zu subsumieren (Möller 2006, persönliche Mitteilung).

Zur Erklärung der Phasenübergängen erster Art zugrundeliegenden Modellvorstellungen sei auf die Darlegungen in Baidakov (2002) verwiesen. Danach setzt ein Phasenübergang erster Art die Existenz eines metastabilen Zustandes voraus. Ein Phasenübergang beginnt mit der Bildung und dem Wachstum eines Keimes (oder Fragmentes) der neuen Phase. In reinen Systemen, d. h. bei Abwesenheit externer, einen Phasenübergang auslösender Einwirkungen, kommt es zur Keimbildung durch spontane Fluktuationen. Diesen Vorgang bezeichnet man als homogene Nukleation. Die Entstehung eines Fragments der neuen Phase in einem homogenen metastabilen System ist mit der Ausbildung einer Phasengrenze sowie einem Anstieg der freien Exzeß-Energie  $\Delta\Phi$  verbunden. Die Konkurrenz des Oberflächen- und des Volumenterms, die mit jeweils entgegengesetzten Vorzeichen in den Ausdruck zur Bestimmung der Exzeß-Energie eingehen, führt zur Ausbildung eines endlichen Maximums der Exzeß-Energie, welches mit  $\Delta\Phi = W^*$  symbolisiert wird. Jene Fragmente, die über eine diesem Maximalwert entsprechende Exzeß-Energie verfügen, werden als kritische Keime (Cluster, Embryonen) bezeichnet, wobei die Größe  $W^*$  die Arbeit ist, die zur Formierung dieser Keime aufgebracht werden muß. Zu jedem beliebigen Zeitpunkt hat die überwältigende Mehrheit der Keime aber eine subkritische Größe  $R < R^*$ . Da die Existenz der subkritischen Keime energetisch unprofitabel ist, lösen sie sich wieder auf. Durch Fluktuationen können jedoch einige Fragmente zu superkritischen Größen anwachsen, jenseits derer das weitere Wachstum irreversibel erfolgt.

Die klassische Nukleationstheorie liefert als eine wichtige Größe die Nukleationsrate, welche die Anzahl existenzfähiger Fragmente der neuen Phase pro Volumen- und Zeiteinheit angibt.

Für ein einkomponentiges (unäres) System wird die Nukleationsrate  $J [\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}]$  wie folgt dargestellt:

$$J = \rho B \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right)$$

Hierin bezeichnet  $\rho$  die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit in der metastabilen Phase,  $B$  ist ein kinetischer Koeffizient, der die Rate festlegt, mit der die Fragmente den kritischen Radius überschreiten,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Im Unterschied zu einem einkomponentigen System werden in einem zweikomponentigen (binären) System für die Charakterisierung des Fragmentes der neuen Phase mindestens zwei Parameter benötigt: der Radius des Fragmentes der neuen Phase  $R$  sowie die chemische Zusammensetzung des Fragmentes  $c^{\text{II}}$ , oder alternativ die Anzahl der Moleküle der ersten Komponente  $[n_1]^{\text{II}}$  und der zweiten Komponente

$[n_2]^{II}$  im Fragment. Demgemäß kann die Binärnukleation als Prozeß verstanden werden, bei dem die Aktivierungsbarriere durch Fluktuationen in den Variablen  $[n_1]^{II}$  und  $[n_2]^{II}$  überwunden wird. Der hier skizzierte Weg der Bestimmung der Nukleationsrate basiert auf dem Postulat, daß die subkritischen Fragmente Boltzmanns Wahrscheinlichkeitsverteilung<sup>3</sup> unterliegen. Wenn ein metastabiles System durch finite Störungen in Verbindung mit der Bildung einer neuen Phase seine Stabilität verliert, bewahrt das System eine reduktive Reaktionsfähigkeit gegenüber infinitesimalen kontinuierlichen Änderungen der Zustandsparameter. An der Grenze der essentiellen Phaseninstabilität, der sogenannten Spinodalen<sup>4</sup>, ist folgende Bedingung erfüllt:

$$\left( \frac{\partial \Delta\mu}{\partial c} \right)_{p,T} = 0$$

Hier ist  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$  die Differenz der chemischen Potentiale (siehe Baidakov, 2002).

Entsprechend ihrem breiten Vorkommen in der natürlichen und der vom Menschen geschaffenen Umwelt sowie aufgrund der universellen und praktischen Bedeutung von Phasenumwandlungen (z.B. für technische Systeme) gibt es ein umfangreiches Schrifttum zur klassischen Theorie der Kinetik und Thermodynamik der Phasenbildung. Exemplarisch sei hier auf die fundamentalen Arbeiten von Gibbs (1878), van der Waals (1900), Volmer (1939) und Frenkel (1946) verwiesen. Zusammenfassende Darstellungen und weiterführende Arbeiten zu Grundfragen der Phasenumwandlung in unterschiedlichen thermodynamischen und physikochemischen Systemen finden sich z.B. in Rusanov (1978), Ebeling und Feistel (1986), Pruppacher und Klett (1997),

- 
- 3 Nach Prigogine (1979, S. 93) stellt Boltzmanns Wahrscheinlichkeitsverteilung das Grundprinzip dar, das die Struktur von Gleichgewichtszuständen bestimmt. Der Autor schreibt: „Man kann es zu Recht als ‚Boltzmannsches Ordnungsprinzip‘ bezeichnen. Es ist von überragender Bedeutung, da es eine enorme Vielfalt von Strukturen zu beschreiben vermag, darunter auch solche, die so komplex und von solcher zerbrechlichen Schönheit sind wie Schneekristalle.“ Wie Baidakov (2002) hervorhebt, werden unter bestimmten Bedingungen aber auch Nukleationsregime beobachtet, bei denen dieses Postulat nicht erfüllt ist, so z.B. wenn die Wachstumsrate einer der Komponenten einer Lösung in einem neuen Keim viel kleiner ist als die der anderen Komponente. Man spricht in diesem Zusammenhang auch davon, daß die Binärnukleation einen „Mehrkanal“-Charakter hat.
- 4 Während die *Binodale* diejenige Kurve in einem Phasendiagramm bezeichnet, ab welcher ein Phasenübergang erfolgen kann und thermodynamisch günstiger ist, bezeichnet die *Spinodale* diejenige Kurve, bei deren Überschreitung zwingend ein Phasenübergang erfolgen muß. Zustände innerhalb der Binodalen sind instabil und ein Phasenübergang findet an jedem vorhandenen Keim statt. Außerhalb der Binodalen sind die Keime der neuen Phase instabil. Die Binodale umschließt die Spinodale. Innerhalb der Binodalen wächst die Nukleationsrate zur Spinodalen hin an, innerhalb der Spinodalen ist die Keimbildungsrate unendlich.

Seinfeld und Pandis (1998), Gutzow und Schmelzer (1995), Schmelzer (Ed., 2005) und Schmelzer, Röpke und Priezshev (Eds., 1999, 2003, 2005). Für theoretische Darstellungen zur Kinetik und Thermodynamik von homogenen und heterogenen Nukleationssystemen, die über den Rahmen der jeweils betrachteten Spezialanwendung hinausgehen, sowie zur Verallgemeinerung der klassischen Gibbs-Theorie sei exemplarisch auch auf die Arbeiten von Kuni u. a. (1999a, 1999b, 2000, 2001), Schmelzer (1999, 2001a, 2001b, 2003), Schmelzer und Baidakov (2001, 2003, 2004), Schmelzer und Schmelzer (2000, 2001, 2003), Schmelzer u. a. (2002, 2003, 2004a, 2004b, 2005), Shchekin u. a. (1999), Šekin<sup>5</sup> u. a. (2002), Šekin und Kuni (2002), Shchekin u. a. (2005) und Shchekin und Shabaev (2005) verwiesen.

### 2.3 Anmerkungen aus der Sicht der Evolutionstheorie

Ebeling und Feistel (1986, S. 165, 186–191) untersuchten Systemübergänge durch Keimbildung in metastabilen Phasen als Spezialfall der Bistabilität eines Systems. Sie ordneten die Keimbildung in den erweiterten Kontext der Evolutionsprozesse ein<sup>6</sup>. Bistabilität oder Multistabilität stellt ein Grundphänomen evolutionierender Systeme dar. Die Autoren charakterisieren dieses Phänomen wie folgt: „Unter Bistabilität bzw. Multistabilität verstehen wir die potentielle Fähigkeit eines Systems, bei fixierten Umweltbedingungen zwei oder mehrere stabile stationäre Zustände anzunehmen. Der real vorliegende Zustand hängt dann von der Vorgeschichte ab, und durch spezielle Einwirkungen können Übergänge von einem stabilen stationären Zustand in einen anderen ausgelöst werden. Die Bi- oder Multistabilität verleiht einem System grundsätzlich eine gewisse Variabilität des Verhaltens und weiterhin eine Vorstufe des Gedächtnisses durch die Abhängigkeit von der Vorgeschichte.“<sup>7</sup> Auf

5 Bei den Autoren *Shchekin* und *Šekin* handelt es sich um ein und dieselbe Person. Während der Name *Šekin* der Transliteration des russischen Namen *Щёкин* im deutschsprachigen Raum entspricht, verwendet der Autor selbst in der angelsächsischen Literatur die Transliteration *Shchekin*.

6 Keimbildungseffekte treten z.B. bei der Entstehung dissipativer Strukturen auf (Prigogine, 1979, S. 158).

7 Entsprechend dem II. Hauptsatz ist für ein makroskopisches, thermisch isoliertes System das thermodynamische Gleichgewicht ein Attraktor für Nichtgleichgewichtszustände. Ein solches thermodynamisches System besitzt einen eingebauten Mechanismus des Vergessens. Anfänglich vorhandene Systemstrukturen werden mit Annäherung an den Attraktor sukzessive zerstört. Die Keimbildung ist ein Beispiel für einen anderen makroskopischen Bereich, in dem es zur spontanen Ausbildung von Strukturen kommen kann. Hierbei spielt die Vorgeschichte und damit das Gedächtnis des Systems eine wichtige Rolle. Solche Vorgänge können ebenfalls innerhalb des Gültigkeitsbereiches der klassischen Thermodynamik beschrieben werden.

der Grundlage einer Theorie inhomogener Systeme wurde von den Autoren die Keimbildung bei Ablauf bistabiler chemischer Reaktionen untersucht. Für spezielle Reaktions-Diffusions-Gleichungen<sup>8</sup>, deren Kinetik mittels Polynomansätzen beschrieben wird, wurden tropfenartige Lösungen gesucht und die jeweiligen Systembedingungen für die Koexistenz zweier Phasen untersucht.

Nach Prigogine (1979, S. 188) wird jede Beschreibung eines Systems, das Verzweigungen aufweist, sowohl deterministische als auch probabilistische Elemente enthalten. Zwischen zwei Verzweigungspunkten gehorcht das System deterministischen Gesetzen (z.B. Gesetze der chemischen Kinetik), während in der Nähe der Verzweigungspunkte Schwankungen eine wesentliche Rolle spielen und den Zweig bestimmen, auf dem sich das System weiterbewegen wird. Im Allgemeinen beeinflussen sich Schwankungen und Verzweigungen gegenseitig. Die Schwankungen können unter bestimmten Umständen gewisse Verzweigungen unterdrücken und sie durch graduelle Entwicklungen ersetzen. Obwohl wir es in der makroskopischen thermodynamischen Beschreibung im Allgemeinen mit Mittelwerten zu tun haben, gibt es auch hier unabhängig von der quantenmechanischen Unschärferelation Situationen, bei denen Fluktuationen und eine wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung eine wesentliche Rolle spielen. Das wird vor allem in der Nähe von Verzweigungen der Fall sein, wo das System einen der möglichen Zweige, die am Verzweigungspunkt auftauchen, „wählen“ muß. In der Nähe von Verzweigungen versagt das „Gesetz der großen Zahlen“<sup>9</sup>. Während Schwankungen in der makroskopischen Physik bei hinreichender Größe des Systems in der Regel vernachlässigbar sind, werden sie in der Nähe von Verzweigungen wesentlich, wo die Schwankungen den Mittelwert mitziehen (siehe hier-

- 8 Reaktions-Diffusions-Gleichungen gestatten die Beschreibung einer großen Vielfalt von Erscheinungen, darunter dissipativer Strukturen. Die Lösung, die dem thermodynamischen Zweig dieser Gleichung entspricht, kann man als „Grundlösung“ betrachten. Weitere Lösungen erhält man als aufeinanderfolgende Instabilitäten, die bei wachsender Entfernung vom Gleichgewicht auftreten. Eine Verzweigung (Bifurkation) ist das Auftreten einer neuen Lösung der Gleichungen bei einem kritischen Wert. Das Auftreten dissipativer Strukturen verlangt z.B., daß die Größe des Systems einen kritischen Wert überschreitet (Prigogine, 1979, S. 115 f.).
- 9 In der Nähe von Nichtgleichgewichts-Phasenübergängen gibt es nach Prigogine (1979, S. 152 f.) keine konsistente makroskopische Beschreibung mehr bzw. der Begriff der makroskopischen Werte verliert in gewisser Weise seinen Sinn. Makroskopische Werte werden im Allgemeinen mit den „wahrscheinlichsten“ Werten gleichgesetzt, welche nur dann mit den Mittelwerten identisch werden, wenn Schwankungen vernachlässigt werden dürfen. In der Nähe eines Phasenübergangs gibt es jedoch zwei „wahrscheinlichste“ Werte, von denen keiner Mittelwerten entspricht. In diesem Fall werden die Schwankungen zwischen diesen beiden makroskopischen Werten ebenso wichtig wie die makroskopischen Werte selbst.

zu Prigogine, 1979, S. 143–144). Der Autor sieht in diesem Sachverhalt die eigentliche Bedeutung des Begriffs „Ordnung durch Schwankungen.“<sup>10</sup>

### 3. Partikelneubildung in der Atmosphäre

#### 3.1 Elementarmechanismen

Je nach Anzahl der beteiligten Vorläufergase werden in der aktuellen Literatur zur atmosphärischen Partikelneubildung hauptsächlich folgende Mechanismen diskutiert:

a) Partikelneubildung durch homogene unäre Nukleation: Bildung von langen, anorganischen Polymerketten aus Jodoxiden durch sukzessive Auto-nukleation von Joddioxid (OIO), das sich wiederum durch photolytische Oxidation aus phytoplanktonischen Alkyljodiden bei Anwesenheit von Ozon bildet; b) Partikelneubildung durch homogene binäre Nukleation von Wasser (H<sub>2</sub>O) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); c) Partikelneubildung durch homogene ternäre Nukleation aus Wasser, Schwefelsäure und Ammoniak (NH<sub>3</sub>); d) Partikelneubildung durch homogene quarternäre und höherkomponentige Nukleation unter Beteiligung von organischen Dämpfen; e) Ionen-induzierte Nukleation durch kosmische Strahlung und atmosphärische Entladungen; f) Heterogene Nukleation, die eine sehr große Bedeutung z.B. für die Bildung von Eiskristallen hat.

Eine Zusammenfassung der aktuellen Diskussion der verschiedenen Nukleationsmechanismen und meteorologischen Bedingungen, die zur Partikelneubildung in der Planetaren Grenzschicht führen, ist in Hellmuth (2004, 2006a–d) zu finden.

Eines der Haupthindernisse bei der Beantwortung der Frage, welches der oder die Schlüsselmechanismen sind, die für die Neubildung atmosphärischer Partikel verantwortlich sind, besteht in der unteren Nachweisgrenze des Par-

---

10 Nach Prigogine (1979, S. 146) findet „die Natur in der Nähe eines Verzweigungspunktes immer einen schlauen Weg [...], um die Folgerungen des Gesetzes der großen Zahlen durch einen geeigneten Keimbildungsvorgang zu vermeiden.“ Als Konsequenz aus dem Prinzip „Ordnung durch Schwankungen“ fordert Prigogine (1979, S. 162) ein Überdenken der Rolle des Determinismus in der makroskopischen Physik. In der Nähe von Instabilitäten treten große Schwankungen auf, denen gegenüber die gewöhnlichen Gesetze der Wahrscheinlichkeitstheorie versagen. Die chemische Kinetik ist als eine „Theorie des mittleren Feldes“ anzusehen, die fernab von Phasenübergängen vernünftige Ergebnisse liefert. In der Nähe von Phasenübergängen sowie zur Beschreibung des Auftretens kohärenter Strukturen, d. h. der Entstehung von Ordnung aus Chaos, wird jedoch eine verfeinerte Beschreibung benötigt. Prigogine schlägt hierzu eine mikroskopische Theorie irreversibler Prozesse vor, die eine Erweiterung des Formalismus der klassischen und der Quantenmechanik darstellt (Prigogine, 1979, S. 186–207).

tikeldurchmessers, der bei etwa  $D_{p,min} \approx 3$  nm liegt. Ein weiterer Grund ist die eingeschränkte Nachweisbarkeit für sehr geringe Konzentrationen verschiedener Vorläufergase mit geringer Volatilität<sup>11</sup>, die für die Nukleation von besonderem Interesse sind. Trotz zahlreicher Unsicherheiten im Prozeßverständnis herrscht weitestgehend Konsens darüber, daß gasförmige Schwefelsäure eine Schlüsselrolle im atmosphärischen Nukleationsprozeß spielt. Dementsprechend wird in meso- und makroskaligen atmosphärischen Modellen zur Simulation der Aerosoldynamik (z.B. für Klimaprognosen) die Binärnukleation aus Wasserdampf und gasförmiger Schwefelsäure als elementarer Partikelneubildungsmechanismus berücksichtigt. Die aus der klassischen Nukleationstheorie abgeleitete Nukleationsrate wird ggf. mit halbempirischen Korrekturen des kinetischen Vorfaktors versehen, um eine bessere Anpassung an Beobachtungen zu erzielen (siehe z.B. Andronache u. a., 1997 und Uhrner u. a., 2003). In den entsprechenden Modellen geht als Quellterm in die Aerosolbilanz die Nukleationsrate  $J$  [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ] als Funktion der Temperatur  $T$ , der relativen Feuchte  $RH$  sowie der relativen Azidität<sup>12</sup>  $RA$  ein:

$$J = f(T, RH, RA)$$

In der vorliegenden Darstellung sollen einige für das Verständnis des Einflusses der Turbulenz auf die Nukleation wichtige Ergebnisse aus der Literatur diskutiert und praktische Ansätze zur Berücksichtigung der Turbulenz bei der Berechnung der Nukleationsrate vorgestellt werden.

### 3.2 Empirische Befunde zum Zusammenhang zwischen Turbulenz und Partikelneubildung

In der Literatur gibt es eine Vielzahl empirischer Befunde, die auf einen engen Zusammenhang zwischen der Anzahlkonzentration von Nukleationsmodedepartikeln<sup>13</sup> (UCN, „ultrafine condensation nuclei“) und der Turbulenz hinweisen. Für eine zusammenfassende Darstellung mit zahlreichen Literaturangaben sei auf Hellmuth (2006a–d) verwiesen. An dieser Stelle sollen

11 Unter *Volatilität* eines Stoffes versteht man seine Flüchtigkeit oder Tendenz zur Verflüchtigung in Luft. Stoffe mit geringer Volatilität weisen eine hohe Tendenz auf, einen Phasenübergang durch Kondensation zu vollziehen.

12 In Analogie zur relativen Feuchte wird die *Azidität* definiert als das Verhältnis des aktuellen Partialdrucks der Schwefelsäure zum entsprechenden Gleichgewichtsdampfdruck über der reinen Schwefelsäure in der Flüssigphase.

13 Die Definition des Größenbereiches von Nukleationsmodedepartikeln ist nicht einheitlich und hängt maßgeblich von den eingesetzten Beobachtungsinstrumenten ab. Dementsprechend liegt der Größenbereich etwa im Intervall  $3 \text{ nm} \leq D_p \leq 15 \text{ nm}$ . Die Größe der kritischen Keime (Cluster oder Embryonen) liegt z. T. deutlich darunter (Ångström-Skala).



zwei ausgewählte Beispiele vorgestellt werden.

Von Buzorius u.a. (2003) wurden z.B. simultane Messungen der UCN-Anzahlkonzentration und verschiedener mikrometeorologischer Parameter über einem borealen Forstbestand durchgeführt. Aus diesen Daten wurde eine Partikelneubildungswahrscheinlichkeit als Funktion des turbulenten Wärmeflusses (Abb. 1a), als Funktion der Varianz der Vertikalgeschwindigkeit (Abb. 1b) sowie als Funktion der Standardabweichung der Temperatur (Abb. 1c) abgeleitet. Kriterium für ein Partikelneubildungsereignis war eine beobachtete UCN-Anzahlkonzentration von  $N_{3-5} \geq 100 \text{ \#/cm}^3$  für Nukleationsmodepartikel mit Durchmessern im Intervall  $3 \leq D_p \leq 5 \text{ nm}$ . Aus diesen Befunden geht klar hervor, daß die Partikelneubildungswahrscheinlichkeit nichtlinear mit der Zunahme des turbulenten Wärmeflusses, der Varianz der Vertikalgeschwindigkeit (als Maß für die turbulente kinetische Energie der Strömung) sowie der Standardabweichung der Temperatur zunimmt.

Im Rahmen der Meßkampagne SATURN („Strahlung, vertikaler Austausch, TURbulenz und Partikel-Neubildung, Melpitz (Sachsen), 27. Mai – 14. Juni 2002) demonstrierten Stratmann u. a. (2003) erstmalig den erfolgreichen Einsatz einer Fesselballon-Plattform zur simultanen Messung von Vertikalprofilen der UCN-Anzahlkonzentration, meteorologischer Parameter sowie von Turbulenzgrößen in der konvektiven Grenzschicht. Anhand einer Fallstudie aus dem SATURN-Datensatz werteten Siebert u. a. (2004) die Fesselballon-Profilmessungen während des Aufstieges am 30. Mai 2006, 06:18-06:38 UTC im Detail aus. Abb. 2a zeigt das Vertikalprofil der potentiellen Temperatur  $\Theta$  und der zugehörigen Standardabweichung  $\sigma_\Theta$ , in Abb. 2b ist die absolute Feuchte  $a$  und zugehörige Standardabweichung  $\sigma_a$  dargestellt und in Abb. 2c die Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $D_p \geq 10 \text{ nm}$  ( $N_{10}$ ) sowie die Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $5 \leq D_p \leq 10 \text{ nm}$  ( $N_{5-10}$ ). Der Profilverlauf in Abb. 2a entspricht der bekannten Struktur der konvektiven Grenzschicht. Die untersten 300 m (Schicht [a-i]) sind superadiabatisch geschichtet (leichte Abnahme der potentiellen Temperatur mit der Höhe). Die Mischungsschicht war durch eine etwa 30 m mächtige Inversion (unterer Teil der Schicht [a-ii]) mit einem Temperatursprung von 0.6 K begrenzt. Der obere Teil der Schicht [a-ii] war wiederum leicht labil geschichtet. Darüber befand sich eine zweite Inversion (Schicht [a-iii]) mit einer vertikalen Mächtigkeit von 50 m und einem Temperaturanstieg von 0.9 K. Während die Schicht [a-iv] eine nahezu neutrale Schichtung aufwies, war die Residualschicht [a-v] schwach stabil geschichtet.

Die gleiche Struktur, die im Profil von  $\Theta$  beobachtet wurde, konnte auch im Profil der absoluten Feuchte  $a$  (Abb. 2b) festgestellt werden. Die absolute Feuchte war im oberen Teil der Mischungsschicht nahezu höhenunabhängig. Durch die Oberflächenbeschaffenheit wurde hingegen in den untersten 100 m eine erhöhte absolute Feuchte gemessen (feuchtes Grasland, kleine Gräben). Im Bereich der beiden Temperaturinversionen (jeweils unterer Teil der Schichten [a-ii] und [a-iii]) nahm die absolute Feuchte von 8 auf 7 g m<sup>-3</sup> bzw. von 7.3 auf 6.3 g m<sup>-3</sup> ab. Dort wurde jeweils ein Maximum der Standardabweichung  $\sigma_a$  festgestellt. In Abb. 2c sind die zugehörigen Profile der Partikelanzahlkonzentrationen  $N_{10}$  und  $N_{5-10}$  zu sehen. In der Mischungsschicht [a-i] sind beide Profile gut mit den Beobachtungen der absoluten Feuchte korreliert, wobei ein lokales Maximum von  $N_{10}$  und  $N_{5-10}$  in einer Höhe von ca. 100 m auftritt. Während das Profil von  $N_{10}$  auch in den darüberliegenden Schichten in seinem Grundmuster dem Profil der absoluten Feuchte folgt, nimmt die Größe  $N_{5-10}$  in der Übergangsregion ([a-ii], [a-iii] und [a-iv]) zwischen der Mischungsschicht [a-i] und der Residualschicht [a-v] sehr rasch zu. In der Nähe der beiden Temperaturinversionen (unterer Bereich von [a-ii] und [a-iii]) wurden Maximalwerte von  $[N_{5-10}]_{\max} \sim 630 \text{ cm}^{-3}$  beobachtet. In der Residualschicht war  $N_{5-10}$  nahezu null, d.h. es wurden keine UCN beobachtet.  $N_{10}$  nahm hier nur leicht auf die Werte der Hintergrundkonzentration ab.

Zusammenfassend zeigten die Beobachtungen eine signifikante Erhöhung der UCN-Anzahlkonzentration in der Nähe der Inversion. Unter den Bedingungen einer konvektiven Grenzschicht können auftriebsinduzierte Thermale in die Inversionsschicht eindringen und dort zu einer effektiven Einmischung („Entrainment“) potentiell wärmerer Luftmassen von oberhalb der Inversion in die darunterliegenden Schichten führen. Damit einhergehen hohe Fluktuationen in den Werten der potentiellen Temperatur und der absoluten Feuchte. Aufgrund der Tatsache, daß die hohen Werte von  $N_{5-10}$  ein lokales Maximum in der Nähe der Inversion aufwiesen, schlußfolgerten Siebert u. a. (2004), daß die beobachteten UCN das Ergebnis einer Partikelneubildung in der Inversionsregion (*in situ*-Bildung) war und nicht etwa vom Boden her gegen ihren mittleren Gradienten transportiert wurden. Simultan zur signifikanten Erhöhung der UCN-Konzentration in der Nähe der Inversion wurde auch eine Erhöhung der UCN-Konzentration am Boden beobachtet. Diese Beobachtungen stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den Befunden von Easter und Peters (1994). Diese Autoren prognostizierten eine signifikante Erhöhung der Nukleationsrate unter den Bedingungen hoher Temperatur- und Feuchtefluktuationen, wie sie gerade in der Nähe der Grenzschichtinversion gefunden werden. Von Hellmuth und Helmert (2002) sowie von Hellmuth (2006a–d)

wurde eine konzeptionelle Studie durchgeführt, um diesen Sachverhalt mit einem Säulenmodell nachzubilden und zu interpretieren.

### 3.3 Mischungsinduzierte Erhöhung der Nukleationsrate

Aus der Synoptik ist bekannt, daß durch Mischung unterschiedlicher Luftmassen Nebel entstehen kann. Bei der turbulenten Mischung zweier untersättigter Luftmassen mit unterschiedlichem Wasserdampfpartialdruck und unterschiedlicher Temperatur kann der Wasserdampfpartialdruck der Mischung unter gewissen Bedingungen höher sein als der der Temperatur der Mischung entsprechende Gleichgewichts- oder Sättigungsdampfdruck. In diesem Fall kommt es zur Übersättigung und damit zu einem Phasenübergang. Ursache für dieses Verhalten ist die nichtlineare Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes von der Temperatur<sup>14</sup> (siehe Abb. 3).

Unter Verwendung eines klassischen Modells der Binärnukleation von Wasserdampf und Schwefelsäure wurde von Nilsson und Kulmala (1998) im Rahmen einer konzeptionellen Studie demonstriert, wie die Nukleationsrate durch Mischung zweier Luftmassen mit unterschiedlicher Temperatur und relativer Feuchte erhöht werden kann.

Für die Nukleationsrate kann man die Gültigkeit der folgenden Ungleichung zeigen:

$$\overline{J(T, RH)} > J(\overline{T}, \overline{RH})$$

Die mit einem Querstrich versehenen Größen stellen gemittelte Werte dar. Eine mischungsinduzierte Erhöhung der Nukleationsrate wird durch große Temperatur- und Feuchtegradienten begünstigt. Beispiele hierfür sind in Tab. 1 aufgeführt. Günstige Bedingungen für die Partikelneubildung finden sich jedoch auch in der Nähe des Strahlstromes („Clear Air“-Turbulenz, CAT), im Amboßbereich von Cumulonimben („Detrainment“-Schicht) und an Kaltfronten.

---

14 Bohren und Albrecht (1998, S. 324) ist folgende Fußnote zu verdanken: „In 1784, the eminent Scottish geologist James Hutton (b., Edinburgh, Scotland, 1726; d. 1797) presented a paper on his theory of rain to the Royal Society of Edinburgh. Solely on the basis of the existence of clouds formed on breath in cold weather, Hutton deduced the shape of the curve of saturation vapor pressure (that he called the ‚dissolving power‘ of air) versus temperature. Whereas we explained mixing clouds as resulting from the shape of the Clausius-Clapeyron equation, Hutton reasoned in the opposite direction. This was a remarkable achievement. But he went too far by invoking mixing as the fundamental cause of rain and snow. Such was his reputation that this theory of rain prevailed for nearly 50 years until it was demolished by Luke Howard in 1833. And, as so often happens, one monolithic theory was replaced by another. Nature, however, often takes more than one path to the same end.”

Meteorologische Bedingungen	$\Delta T$ [K]	$\Delta RH$ [%]
Bodennahe Strahlungsinversion mit Nebel	5	40
Wolkenobergrenzeninversion	8	60
Advektionsnebel	6	37
Leewellen mit Rotorwolken	7	k. A.
Wolkenrollen	4.5	70
Cumulus-Wolken	4	25
Schwere lokale Gewitter	k. A.	50
Offenes Meereis	bis > 30	k. A.
Seewindfronten	2	15

Tab. 1: Atmosphärische Bedingungen, die das Auftreten großer Differenzen der Temperatur ( $T$ ) und relativen Feuchte ( $RH$ ) über kurze Entfernungen begünstigen (für Referenzen zu den angegebenen Beobachtungen siehe Tab. 1 in Kulmala und Nilsson, 1998; k. A = keine Angaben) (Nilsson und Kulmala, 1998, Tabelle 1; Copyright 1998 American Geophysical Union [AGU]; Verwendung mit freundlicher Genehmigung der AGU).

Abb. 4 enthält eine schematische Darstellung der Mechanismen, die zu einer Erhöhung der Binärnukleationsrate führen können (nach Nilsson und Kulmala, 1998). Im linken oberen Teil der Abbildung ist die Erhöhung der Binärnukleationsrate  $J$  durch Mischung zweier benachbarter Luftpakete mit unterschiedlicher Anfangstemperatur  $T$ , relativer Anfangsfeuchte  $RH$  und relativer Anfangsazidität  $RA$  dargestellt. In der Abbildung ist weiterhin zu sehen, wie innerhalb eines einzelnen Turbulenzelementes geeignete Übersättigungsbedingungen für eine Erhöhung der Binärnukleationsrate geschaffen werden können: (i) durch vertikale Massenumlagerung und eine damit einhergehende Vermischung von feucht-kühler mit trocken-warmer Luft in der gesamten konvektiven Grenzschicht (konvektive Thermale, „large eddies“); (ii) durch kleinskalige turbulente Fluktuationen oder (iii) durch Variationen der thermodynamischen Bedingungen in Verbindung mit atmosphärischen Wellen.

Für die Parametrisierung der mischungsinduzierten Erhöhung der Nukleationsrate in meso- und makroskaligen Modellen entwickelten Nilsson und Kulmala (1998) folgenden Ausdruck für die mittlere Nukleationsrate  $\bar{J}$  in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  (Temperatur des warmen Luftpaketes minus Temperatur des kalten Luftpaketes) und der Feuchtedifferenz  $\Delta RH$  (relative Feuchte des kalten Luftpaketes minus relative Feuchte des warmen Luftpaketes) zwischen zwei Luftpaketen:

$$\bar{J} = J_0 \cdot 10^{k \left( \frac{\Delta RH}{100} \right)^m + l \Delta T^n + kl \left( \frac{\Delta RH}{100} \Delta T \right)^{\frac{mn}{10}}}$$

Hierin ist  $J_0$  die Binärnukleationsrate für  $\Delta T = 0$  und  $\Delta RH = 0$ . Für die Anstiegsparameter  $k$  und  $l$  sowie die Krümmungsparameter  $m$  und  $n$  geben die Autoren verschiedene Look-up-Tabellen an. Ebenfalls mitgeteilt wird eine Bestimmungsvorschrift für  $J_0$ . Für  $\Delta T = 8$  K und  $\Delta RH = 60$  % wird die Nukleationsrate nach dieser Beziehung um zwei bis drei Größenordnungen erhöht.

Nach Nilsson u. a. (2000) können atmosphärische Wellen die Binärnukleationsrate um bis zu fünf Größenordnungen erhöhen. Ursache hierfür ist der stark nichtlineare Effekt, den zeitliche Fluktuationen der Temperatur und des Wasserdampfdruckes auf die Nukleationsrate haben. Die Wellenamplitude wurde als der entscheidende Wellenparameter für die Bestimmung der mittleren Nukleationsrate identifiziert. Die Autoren entwickelten folgende Parametrisierung für die welleninduzierte Erhöhung der Nukleationsrate:

$$\bar{J} = J_0 \cdot 10^{k \Delta T_A} = J_0 \cdot 10^{k \Gamma_d \Delta z_A}$$

Hierin bezeichnet  $J_0$  die Binärnukleationsrate bei mittleren Bedingungen und bei Abwesenheit von Wellenbewegungen,  $\Delta z_A$  ist die geometrische Wellenamplitude in [m] und  $\Delta T_A$  die thermische Wellenamplitude in [K] bei Annahme trockenadiabatischer Zustandsänderungen, wobei  $\Gamma_d$  der trockenadiabatische Temperaturgradient ist. Für den Anstiegsparameter  $k$  geben Nilsson u. a. (2000) folgende Werte an:  $k = 0.2$  für die obere Troposphäre,  $k = 1.0$  für die subtropische maritime Grenzschicht,  $k = 0.5$  für die mittlere Troposphäre und die arktische Grenzschicht. Für eine Temperaturamplitude von  $\Delta T_A = 5$  K wurden Erhöhungen der Nukleationsrate um eine bis fünf Größenordnungen gefunden.

Khosrawi und Konopka (2003) untersuchten die mischungsinduzierte Erhöhung der Binärnukleationsrate in der Tropopausenregion. Abb. 5 zeigt die Erhöhung der Nukleationsrate durch Mischung zweier Luftpakete in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der Differenz der relativen Feuchte  $\Delta RH$  zwischen beiden Luftpaketen zum Zeitpunkt des Beginns der Mischung. Die Größenordnung der Erhöhung der Nukleationsrate  $\Delta \log J$  ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Logarithmus der Nukleationsrate im gemischten Luftpaket  $J_3$  und dem Logarithmus der Nukleationsrate im ungemischten Referenzzustand ( $J_1 = 10^3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) ( $\Delta \log J = \log J_3 - \log J_1$ ). Da-

nach kann die Nukleationsrate gegenüber dem Referenzzustand um bis zu fünf Größenordnungen ansteigen.

### 3.4 Erhöhung der Nukleationsrate durch turbulente Fluktuationen

Für eine Exponentialfunktion (z.B. Boltzmanns Wahrscheinlichkeitsverteilung, Nukleationsrate, Clausius-Clapeyron-Gleichung, Arrhenius-Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate in der chemischen Kinetik), deren unabhängig veränderliche Variable  $x$  entsprechend dem Reynoldsschen Dekompositions- und Mittelungsansatz durch die Summe aus ihrem Mittelwert und einer turbulenten Fluktuation dargestellt wird, kann man das Verhältnis der mittleren Funktion zur Funktion des Mittelwertes  $E^*$  wie folgt abschätzen:

$$y(x) = a \exp(b/x), \quad x = \bar{x} + x', \quad E^* = \frac{\overline{y(x)}}{y(\bar{x})} \approx 1 + \frac{b^2}{2} \left( \frac{\overline{x'^2}}{\bar{x}^4} \right) \geq 1$$

Die turbulenten Fluktuationen führen dazu, daß der Mittelwert der Funktion größer ist als die Funktion des Mittelwertes. Je nach Anzahl der unabhängig veränderlichen Variablen (Systemparameter) in einer verallgemeinerten Funktion dieses Typs ergeben sich bei Anwendung des Mittelungsalgorithmus funktionale Zusatzterme, die – je nach zugelassenem Trunkationsfehler – auch Varianzen und Kovarianzen der unabhängig veränderlichen Variablen enthalten. In diesem Fall sind neben den Mittelwerten (statistische Momente 1. Ordnung) auch probabilistische Elemente (statistische Momente höherer Ordnung) zu berücksichtigen.

Mit dem Reynoldsschen Dekompositions- und Mittelungsansatz ist nicht die Art und Weise der Mittelung festgelegt. Je nach Fragestellung wird es sich hierbei um eine zeitliche, räumliche oder eine Ensemble-Mittelung handeln. Unter den Bedingungen der Homogenität und Stationarität der Turbulenz sind das zeitliche, das räumliche und das Ensemble-Mittel identisch (Ergoden-Hypothese) (Stull, 1988, S.35–37).

Die gemittelte Nukleationsrate kann unter gewissen Bedingungen stark von der Nukleationsrate bei mittleren Bedingungen abweichen (z. B. Easter und Peters, 1994; Lesniewski u. a., 1995; Andronache u. a., 1997; Kortsenstein und Samuilow, 1999; Shaw, 2004; Housiadas u. a., 2004; Lauros u. a., 2006).

Unter Berücksichtigung realistischer Temperatur- und Feuchtefluktuationen, wie sie in der Planetaren Grenzschicht zu erwarten sind, geben Easter

und Peters (1994, Abb. 6) für homogene binäre Nukleation einen Erhöhungsfaktor  $E^*$  von bis zu  $10^2$  an.

Unter Verwendung von Flugzeugmessungen während des Feldexperimentes PEM-West B (Pacific Exploratory Mission in the western Pacific Ocean, Phase B, Februar – März 1994) verglichen Andronache u. a. (1997) zeitlich gemittelte Binärnukleationsraten<sup>15</sup> mit entsprechenden Nukleationsraten als Funktion zeitlich gemittelter Inputparameter<sup>16</sup> für verschiedene geografische Breiten (Abb. 6). Die größten Nukleationsraten wurden in mittleren Breiten festgestellt und waren dort mehr oder weniger gleichmäßig über die gesamte Troposphäre verteilt (Abb. 6c). In den Subtropen wurden große Werte für  $J$  bei Verwendung von gemittelten Inputparametern sowie für die arithmetisch gemittelte Nukleationsrate auch in der Grenzschicht beobachtet (Abb. 6b). In den Tropen wurden hingegen sehr geringe Nukleationsraten ( $J < 10^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) über die gesamte Troposphäre festgestellt (Abb. 6a). In den Bereichen, in denen die Nukleationsrate zu sehr geringen Werten tendierte (z. B. tropische Grenzschicht und tropische mittlere Troposphäre sowie subtropische mittlere Troposphäre) wurden allerdings sehr große Unterschiede zwischen den unterschiedlich gemittelten Nukleationsraten beobachtet. Die auf der Grundlage von Zeitreihen erzielten Ergebnisse demonstrieren die bedeutende Rolle, die natürliche Fluktuationen für die homogene Nukleation in der Atmosphäre spielen. Die festgestellten Unterschiede reflektieren zum einen die Nichtnormalverteiltheit der physikochemischen Variablen und zum anderen die nichtlineare Abhängigkeit der Nukleationsrate von diesen Parametern.

Im Ergebnis der Mittelung der physikalischen Bilanzgleichungen<sup>17</sup>, die Eulerschen Modellen der atmosphärischen Dynamik zugrunde liegen, treten gegenüber den ungemittelten Ausgangsgleichungen zusätzliche Korrelationsprodukte auf, die parametrisiert werden müssen. Bzgl. der zu simulierenden Phänomene ist hierbei zwischen grid- und subgridskaligen Strukturen<sup>18</sup> zu unterscheiden, wobei die zusätzlich auftretenden Korrelationsprodukte den Einfluß subgridskaliger Phänomene widerspiegeln. Die sogenannte „cut off“-Wellenlänge des Modelles legt die Grenze zwischen den entsprechenden

15 Es wurden Mittelwerte aus Zeitreihen der Nukleationsrate berechnet, wobei die Nukleationsraten jeweils als Funktion der gemessenen Temperatur und Feuchte sowie der abgeleiteten Schwefelsäurekonzentration bestimmt wurden.

16 Die Nukleationsraten wurden hierbei als Funktion der zeitlich gemittelten Temperatur, Feuchte und Schwefelsäurekonzentration bestimmt.

17 Hierbei handelt es sich um die Erhaltungssätze für die Energie (I. Hauptsatz), die Masse (Kontinuitätsgleichung) und den Impuls (Navier-Stokes-Gleichungen), die je nach Fragestellung ergänzt werden durch Bilanzgleichungen für Aerosole, Hydrometeore, chemisch reaktive Spezies usw.

Längenskalenbereichen fest. Bei Kenntnis der gridskaligen Größen für Temperatur, Feuchte und Azidität kann die Nukleationsrate in jedem Modellgitterpunkt als Funktion der gemittelten Inputparameter berechnet werden. Durch die Nichtlinearität ist die so ermittelte Nukleationsrate jedoch nicht identisch mit der unter Zugrundelegung des Reynoldsschen Dekompositions- und Mittelungsansatzes bestimmten mittleren Nukleationsrate.

In dreidimensionalen Eulerschen Gitterpunktmodellen repräsentiert der Mittelungsoperator im Allgemeinen eine raumzeitliche Mittelung über das Volumen einer Gitterzelle und den Integrationszeitschritt. Unter Annahme der Gültigkeit der Ergoden-Hypothese kann der raumzeitliche Mittelungsoperator durch den Ensemblemittelungsoperator ersetzt werden. Dessen Anwendung setzt die Kenntnis der Auftrittswahrscheinlichkeit der verschiedenen Systemzustände im Gittervolumen über die Zeitdauer eines Integrations-schrittes voraus. Mit der Wahl einer geeigneten, in der Regel mehrdimensionalen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion<sup>19</sup>, deren Form und Parameter u. a. vom Turbulenzzustand abhängt, kann das Parametrisierungsproblem auf die Prognose der Parameter dieser Verteilung (statistische Momente erster und höherer Ordnung) reduziert werden (siehe Schema in Abb. 7). Die Ordnung der entweder diagnostisch oder prognostisch zu ermittelnden statistischen Momente hängt von der gewählten Turbulenzschließung des Modells ab und ist durch die verfügbare Rechenkapazität nach oben begrenzt.

In Weiterentwicklung einer auf Easter und Peters (1994) zurückgehenden Idee wurde von Hellmuth und Helmert (2002) ein Turbulenzmodell mit diagnostischen Bestimmungsgleichungen für die turbulente kinetische Energie

- 18 Als *gridskalige Strukturen* werden solche Phänomene bezeichnet, die explizit vom Modell aufgelöst werden können. Hierbei handelt es sich um meteorologische Phänomene, deren charakteristische Längenskala mindestens dem Doppelten der Modellgitterweite entspricht und deren Zeitskala entsprechend größer ist als der Integrationszeitschritt. Beispielsweise erfordert die Auflösung einer Welle mit der Wellenlänge  $2\pi$  eine Modellgitterweite der Länge  $\pi$  oder kleiner. Demgegenüber sind *subgridskalige Strukturen* vom Modell nicht explizit auflösbar. Hierbei handelt es sich um Phänomene mit charakteristischen Längen- und Zeitskalen, die geringer sind als die Modellgitterweite bzw. der Integrationszeitschritt. Subgridskalige Phänomene, zu denen kleinskalige Turbulenz sowie sämtliche Arten von Phasenübergängen zählen, dürfen entweder aufgrund ihrer Anteile am Energiespektrum (Grenzschichtturbulenz) oder wegen ihrer Triggerwirkung bzw. des „Memory“-Effektes (bei Phasenumwandlungen) nicht vernachlässigt werden. Sie sind Gegenstand der *Parametrisierung*, worunter die physikalische Darstellung subgridskaliger Prozesse durch gridskalige Parameter zu verstehen ist.
- 19 Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion geht als *a priori*-Information in den Parametrisierungsansatz ein. Sie ist entweder durch einen *ad hoc*-Ansatz zu spezifizieren oder empirisch zu ermitteln (Grobstruktursimulationen, *in situ*-Messungen, *Remote Sensing*-Verfahren).



sowie die Temperatur- und Feuchtevarianz entwickelt, welches die Ermittlung der mittleren Nukleationsrate unter Verwendung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion nach dem in Abb. 7 skizzierten Verfahren gestattet. Für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion wurde eine dreidimensionale Gauß-Verteilung verwendet. Neben den Erwartungswerten für Temperatur, Feuchte und Schwefelsäurekonzentration wurden auch sämtliche Varianzen und Kovarianzen dieser Größen berücksichtigt. In Abb. 8 ist der dekadische Logarithmus des Quotienten aus der mittleren Nukleationsrate und der Nukleationsrate bei mittleren Bedingungen (Isolinien = Term  $E$  in Abb. 7) in Abhängigkeit vom Variationskoeffizienten für die Temperatur und dem für das Wasserdampf-mischungsverhältnis für unterschiedliche Temperatur-Feuchte-Kovarianzen dargestellt. Gegenüber dem Ansatz von Easter und Peters (1994) wurden hierbei auch Fluktuationen der Azidität zugelassen, wobei als Näherung angenommen wurde, daß der Variationskoeffizient für das Schwefelsäuremischungsverhältnis identisch ist mit jenem für das Wasserdampf-mischungsverhältnis. Für die Berechnungen wurde eine Parametrisierung der Nukleationsrate nach Liu u. a. (2001, Glg. (21)) verwendet:

$$J = \exp \left\{ 12.9 \ln([H_2SO_4]) + 26 \ln(RH) - 216 + \frac{2.8 \cdot 10^4}{T} \right\}$$

Hierin ist  $J$  die Nukleationsrate in  $[cm^{-3}s^{-1}]$ ,  $T$  die Temperatur in  $[K]$ ,  $RH$  die relative Feuchte in  $[\%]$  und  $[H_2SO_4]$  die Schwefelsäurekonzentration in  $[pptv]$  (parts per trillion by volume). In dieser Parametrisierung wurde implizit eine Ammoniakkonzentration von 0.5 pptv angenommen<sup>20</sup>. Eine ausführliche Darstellung der Modellgleichungen sowie der verwendeten Approximationen ist in Hellmuth und Helmert (2002) zu finden.

Abb. 8a zeigt die zu erwartende turbulenzinduzierte Erhöhung der Nukleationsrate in der Prandtlschicht (positive Korrelation von Temperatur- und Feuchtefluktuationen), Abb. 8b zeigt die analoge Darstellung der Verhältnisse an der Obergrenze der Mischungsschicht bzw. in der Entrainmentschicht (Antikorrelation von Temperatur- und Feuchtefluktuationen). Die Ergebnisse zeigen, daß die Temperatur-Feuchte-Kovarianz einen großen Einfluß auf die gemäß Abb. 7 bestimmte Funktion  $E$  hat. Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die turbulenzinduzierte Erhöhung der Nukleationsrate in der

20 Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Ternärnukleationsrate, bei der die Ammoniakkonzentration jedoch nicht explizit als Variable in Erscheinung tritt. Von seiner Grundstruktur her ist der Ausdruck identisch mit der von Liu u. a. (2001, Glg. (3)) angegebenen Parametrisierungsformel für die Binärnukleationsrate.

Prandtschicht etwa zwei bis vier Größenordnungen, in der Entrainment-schicht etwa vier bis sechs Größenordnungen. Während die Nukleationsrate bei mittleren Bedingungen praktisch kein Nukleationsereignis anzeigt ( $J_0 < 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), liefert die mittlere Nukleationsrate ein sehr deutliches Nukleationssignal.

Abb. 9 zeigt einige Ergebnisse einer konzeptionellen Studie mit dem Modell von Hellmuth und Helmert (2002) zum Einfluß der subgridskaligen Turbulenz auf die Nukleationsrate in der konvektiven Grenzschicht. Das Vertikalprofil der potentiellen Temperatur  $\Theta$  und der zugehörigen Standardabweichung  $\sigma_\Theta$  (Abb. 9a) sowie das Vertikalprofil des Wasserdampf-mischungsverhältnisses  $q_l$  und seiner Standardabweichung  $\sigma_{q_l}$  (Abb. 9b) spiegeln das typische Grundmuster der konvektiven Grenzschicht gut wider (superadiabatische Prandtschicht, neutrale Mischungsschicht, stabil geschichtete Entrainmentschicht). In der Prandtl- und Entrainmentschicht ist die Turbulenz erhöht. In Abb. 9c sind die Vertikalprofile des dekadischen Logarithmus der Nukleationsrate als Funktion der mittleren Bedingungen  $\log_{10} J(\langle X \rangle)$ , der Logarithmus der mittleren Nukleationsrate  $\log_{10} \langle J(X) \rangle$  sowie das Verstärkungsverhältnis  $E = \log_{10} \langle J(X) \rangle / J(\langle X \rangle)$  dargestellt. Es zeigt sich, daß die turbulenzinduzierte Erhöhung der Nukleationsrate auf bis zu fünf Größenordnungen an der Obergrenze der Mischungsschicht anwächst. Dieser Befund steht zumindest qualitativ in Übereinstimmung mit *in situ*-Messungen von Stratmann u. a. (2003) sowie Siebert u. a. (2004), die einen ersten direkten Beweis dafür lieferten, daß die Entrainmentzone ein bevorzugter Bereich für die Neubildung von Partikeln in der konvektiven Grenzschicht ist.

Lauros u. a. (2006) entwickelten folgenden speziellen Ansatz für die turbulenzinduzierte Erhöhung der Binärnukleationsrate:

$$\overline{J(T, q, c)} = f \cdot J(\bar{T}, \bar{q}, \bar{c}) \geq J(\bar{T}, \bar{q}, \bar{c})$$

$$f = 10^{\sum_{i=1}^3 a_i} ; \quad a_i = m_{i,1} \cdot \left( \frac{10^{m_{i,2} \cdot \bar{T}^{m_{i,3}} - m_{i,4}}}{\bar{c}^{m_{i,5}} \cdot \bar{q}^{m_{i,6}}} \right) \cdot \sigma_T^{l_1} \cdot \sigma_q^{l_2} \cdot r_{Tq}^{l_4}$$

Hierin bezeichnen die Variablen  $\bar{T}, \bar{q}, \bar{c}$  die mittleren Größen der Temperatur in [K], der spezifischen Feuchte in [g/kg] und der Schwefelsäurekonzentration in [ $\text{cm}^{-3}$ ],  $\sigma_T$  und  $\sigma_q$  sind die Standardabweichungen der Temperatur und Feuchte, und  $r_{Tq}$  ist der Temperatur-Feuchte-Korrelations-

koeffizient. Die Parameter  $m_i$ ,  $i = 1, \dots, 6$  sowie  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_4$  wurden mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen ermittelt (siehe Tab. 1 in Lauros u. a., 2006). Die Autoren konnten in früheren Arbeiten gewonnene Befunde bzgl. der Größenordnung der zu erwartenden Verstärkungseffekte bestätigen und gaben die genauen Bedingungen an, unter denen mit signifikanten Auswirkungen der Turbulenz auf die Nukleationsrate zu rechnen ist. Es wurde gezeigt, daß die Mischung- und turbulenzinduzierte Erhöhung der Nukleationsrate in der unteren Troposphäre von größerer Bedeutung ist als in der oberen Troposphäre.

Von Hellmuth (2006a–d) wurde ein Säulenmodell (TOPCAM – Third Order PBL Chemistry Aerosol Model, PBL – Planetary Boundary Layer) vorgestellt, das eine prognostische Bestimmung von statistischen Momenten meteorologischer, physikochemischer und aerosoldynamischer Größen bis zur 3. Ordnung gestattet. Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, mit diesem Modell den Einfluß subgridskaliger Fluktuationen auf die Nukleationsrate unter Verwendung der vorstehend genannten Parametrisierungsansätze zu evaluieren.

#### 4. Zusammenfassung

Die verschiedenen, im vorliegenden Übersichtsartikel diskutierten theoretischen Überlegungen, experimentellen Befunde und Parametrisierungsansätze können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Partikelneubildung aus gasförmigen Vorläufersubstanzen ist ein wichtiger Quellprozeß in der atmosphärischen Aerosolbilanz und bislang noch nicht vollständig verstanden.
2. Die homogene Nukleation stellt einen Spezialfall der Keimbildung in metastabilen Systemen dar, in denen es zur Ausbildung von bi- oder multistabilem Verhalten kommt. Eine solche Eigenschaft kann zur Entstehung dissipativer Strukturen führen und ist als Vorstufe zur Ausbildung eines physikalischen Gedächtnisses in thermodynamischen Systemen anzusehen. Daher sind Keimbildungsvorgänge über den Rahmen der hier behandelten speziellen Fragestellung hinaus von grundsätzlichem Interesse für die Evolutionstheorie. Die Beschreibung eines Systems, das Verzweigungen aufweist – wie die hier betrachteten Phasenänderungen – erfordert sowohl deterministische als auch probabilistische Elemente. In der Nähe von Verzweigungspunkten spielen Schwankungen eine wesentliche Rolle und bestimmen den Zweig, auf dem sich das System weiterbewegen wird.
3. Trotz zahlreicher Unsicherheiten im Detailverständnis herrscht weitestgehend Konsens darüber, daß gasförmige Schwefelsäure eine Schlüsselrolle

im atmosphärischen Nukleationsprozeß spielt. Dementsprechend wird in zahlreichen meso- und makroskaligen atmosphärischen Modellen zur Simulation der Aerosoldynamik die Binärnukleation aus Wasserdampf und gasförmiger Schwefelsäure als ein Elementarprozeß der Partikelneubildung berücksichtigt. Die von der klassischen Nukleationstheorie vorhergesagten Nukleationsraten sind im Allgemeinen durch theoretische oder halbempirische Korrekturterme an Referenzbeobachtungen anzupassen.

4. Aufgrund der Nichtlinearität der Nukleationsrate können turbulente Fluktuationen sowie Mischungsprozesse in Verbindung mit konvektiven Thermalen und atmosphärischen Wellenbewegungen zu einer Erhöhung der Nukleationsrate um mehrere Größenordnungen führen. Inversionen sind aufgrund der erhöhten Turbulenz bevorzugte Bereiche der Partikelneubildung.
5. Für Anwendungen in meso- und makroskaligen Modellen der atmosphärischen Dynamik gibt es Parametrisierungsansätze, welche eine Abschätzung der Mischung- und turbulenzinduzierten Erhöhung der Nukleationsrate als Funktion gridskaliger Vorhersagegrößen gestatten („enhancement ratio“). Mit Hilfe solcher Ansätze können signifikante Partikelneubildungsereignisse besser oder überhaupt erst erfaßt werden, die bei der direkten Berechnung der Nukleationsrate als Funktion mittlerer Größen entweder gar nicht erfaßt oder völlig unterschätzt werden. Aufgrund der Triggerwirkung von Phasenumwandlungen und des damit einhergehenden Erinnerungsvermögens des atmosphärischen Systems muß diesem Umstand in geeigneter Weise Rechnung getragen werden.
6. Unter Zugrundelegung der Ergoden-Hypothese kann der Einfluß subgridskaliger Fluktuationen auf die ensemblemittelte Nukleationsrate mit einem allgemeinen Ansatz in dynamischen Atmosphärenmodellen berücksichtigt werden. Die Auswahl eines geeigneten Modells für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion kann prinzipiell unter Verwendung von Beobachtungsdaten erfolgen. Der hier vorgestellte Ansatz kann auch auf andere in dynamischen Modellen der Atmosphäre zu berücksichtigende Phasenänderungen (z.B. homogene und heterogene Eisnukleation, Deliqueszenz von kleinen löslichen Partikeln, Filmbildung an unlöslichen Partikeln) angewendet werden.

### **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Prof. K. Bernhardt, Hochschullehrer und Leiter des ehemaligen Bereiches Meteorologie und Geophysik der Sektion Physik

der Humboldt-Universität zu Berlin, für die sehr gute naturwissenschaftliche Ausbildung und wissenschaftlich produktive Atmosphäre, die ich – wie viele andere vor, aber nur wenige weitere nach mir – am Friedrichshagener Institut genießen durfte. Unter seiner Leitung hatte die Gewährleistung der höchstmöglichen Qualität in Forschung und Lehre stets die oberste Priorität. Dank gilt auch den unter seiner Leitung tätig gewesenen Hochschullehrern und Honorarprofessoren, die in verschiedener Weise in die Lehre involviert waren. Für die Gelegenheit, die Arbeiten zur atmosphärischen Partikelneubildung auf dem X. Workshop „Nucleation Theory and Applications“ am Bogoliubov-Institut für theoretische Physik in Dubna, 1.–30. April 2006, vorzustellen und zu diskutieren, sowie für die zahlreichen Anregungen, Literaturhinweise und Lehrstunden zur Verallgemeinerung der klassischen Gibbs-Theorie möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Jörn W. P. Schmelzer, außerordentlicher Professor für theoretische Physik, Universität Rostock und Bogoliubov-Institut für theoretische Physik Dubna, bedanken. Schließlich gebührt mein Dank Prof. W. Böhme für die editorische Bearbeitung des Manuskripts.

## Literatur

- Andronache, C., Chameides, W. L., Davis, D. D., Anderson, B. E., Pueschel, R. F., Bandy, A. R., Thornton, D. C., Talbot, R. W., Kasibhatla, P. und C. S. Kiang, 1997: Gas-to-particle conversion of tropospheric sulphur as estimated from observations in the western North Pacific during PEM-West B. *J. Geophys. Res.*, 102, 28,511–28,538.
- Baidakov, V. G., 2002: Boiling-up kinetics of solutions of cryogenic liquids. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, and V. B. Priezzhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 2002, S. 19–87.
- Brockhaus abc Physik, R. Lenk und W. Gellert (Hrsg.), VEB F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig, 1972.
- Bohren, C. F. und B. A. Albrecht, 1998: *Atmospheric Thermodynamics*. Oxford University Press, 402 S.
- Buzorius, G., Ü. Rannik, P. Aalto, M. dal Maso, E. D. Nilsson, K. E. J. Lehtinen und M. Kulmala, 2003: On particle formation prediction in continental boreal forest using micrometeorological parameters. *J. Geophys. Res.*, 108, doi:10.1029/2002JD002850.
- Easters, R. C. und L. K. Peters, 1994: Binary homogeneous nucleation: Temperature and relative humidity fluctuations, nonlinearity, and aspects of new particle production in the atmosphere. *J. Appl. Meteor.*, 33, 775–784.
- Ebeling, W. und R. Feistel, 1986: *Physik der Selbstorganisation und Evolution*. Akademie-Verlag Berlin, 451 S.
- Frenkel, Ya. I., 1946: *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford University Press, Oxford.

- Gibbs, J. W., 1878: On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Connecticut Acad. Sci.* 3, 3, 108, 343 (1875–78); siehe auch J. W. Gibbs, *The Collected Works* (Longmans-Green, New York, London, Toronto, 1928), Vol. 1.
- Gutzow, I. und J. Schmelzer, 1995: *The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 468 S.
- Hellmuth, O. und J. Helmert, 2002: Parameterization of turbulence-enhanced nucleation in large scale models: Conceptual study. In: C. Borrego and G. Schayes (Eds.), *Air Pollution Modeling and Its Application XV*, 295–304, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.
- Hellmuth, O., 2004: Zur Modellierung von Gas-Aerosol-Wechselwirkungen in der planetarischen Grenzschicht. *Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät*, 71, 89–119.
- Hellmuth, O., 2006a: Columnar modelling of nucleation burst evolution on the convective boundary layer – First results from a feasibility study. Part I: Modelling approach. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 6, pp. 4175–4214.
- Hellmuth, O., 2006b: Columnar modelling of nucleation burst evolution on the convective boundary layer – First results from a feasibility study. Part II: Meteorological characterisation. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 6, pp. 4215–4230.
- Hellmuth, O., 2006c: Columnar modelling of nucleation burst evolution on the convective boundary layer – First results from a feasibility study. Part III: Preliminary results on physicochemical model performance using two “clean air mass” reference scenarios. *Atmos. Chem. Phys.* (Vol. 6, pp. 4231–4251).
- Hellmuth, O., 2006d: Columnar modelling of nucleation burst evolution on the convective boundary layer – First results from a feasibility study. Part IV: Valuation of the simulation results in view of previous observations. *Atmos. Chem. Phys.* Vol. 6, pp. 4253–4274.
- Housiadas, C., Y. Drossionos und M. L. Lazaridis, 2004: Effect of small-scale turbulent fluctuations on rates of particle formation. *J. Aerosol Sci.*, 35, 545–559.
- Khosrawi, F. und P. Konopka, 2003: Enhanced particle formation and growth due to mixing processes in the tropopause region. *Atmos. Environ.*, 37, 903–910.
- Kortsenstein, N. M. und E. W. Samuilow, 1999: The effect of temperature pulsations on the rate of homogeneous nucleation in vapor condensation. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, and V. B. Priezzhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1999, S. 195–207.
- Kuni, F. M., Grinin, A. P. und V. B. Kurasov, 1999a: Kinetics of condensation under gradual creation of the metastable state. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, and V. B. Priezzhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1999, S. 160–193.
- Kuni, F. M., Shchekin, A. K. und A. P. Grinin, 1999b: Kinetics of condensation on macroscopic solid nuclei at low dynamic vapour supersaturations. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, and V. B. Priezzhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1999, S. 208–236.

- Kuni, F. M., Shechekin, A. K., Grinin, A. P. und A. I. Rusanov, 2000: Thermodynamic and kinetic foundations of the theory of micellization: 2. Direct and reverse fluxes of molecular aggregates over the activation barrier of micellization. *Colloid Journal*, 62, 172–178. Translated from *Kolloidnyi Zhurnal*, 62, 2000, 204–210.
- Kuni, F. M., Sëkin, A. K. und A. P. Grinin, 2001: Teoriâ geterogennoj nukleacii v usloviâh postepenogo sozdaniâ metastabil'nogo sostoâniâ para. *Usbehi fizičeskikh nauk*, 171, 345–385.
- Lauros, J., Nilsson, E. D., Vehkamäki und M. Kulmala, 2006: Atmospheric variability and binary homogeneous nucleation: A parametrisation and conditions required for a significant effect. *Atmos. Res.*, im Druck.
- Lesniewski, T. und S. K. Friedlander, 1995: The effect of turbulence on rates of particle formation by homogeneous nucleation. *Aerosol Sci. Tech.*, 23, 174–182.
- Liu, X., D. A. Hegg und M. T. Stoelinga, 2001: Numerical simulation of new particle formation over northwest Atlantic using MM5 mesoscale model coupled with sulfur chemistry. *J. Geophys. Res.*, 106, 9697–9715.
- Möller, D., 2003: *Luft. Chemie – Physik – Biologie – Reinhaltung – Recht*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 750 S.
- Nilsson, E. D. und M. Kulmala, 1998: The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate. *J. Geophys. Res.*, 103, 1381–1389.
- Nilsson, E. D., Pirjola, L. und M. Kulmala, 2000: The effect of atmospheric waves on aerosol nucleation and size distribution. *J. Geophys. Res.*, 105, 19,917–19,926.
- Prigogine, I., *Vom Sein zum Werden. Zeit und Komplexität in den Naturwissenschaften*. Piper & Co. Verlag, München, 261 S.
- Pruppacher, H. R. und J. D. Klett, 1997: *Microphysics of clouds and precipitation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 954 S.
- Rusanov, A. I., 1978: *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*. Akademie-Verlag, Berlin, 465 S.
- Schmelzer, J. W. P., 1999: Comments on curvature dependent surface tension and nucleation theory. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, and V. B. Priezhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1999, S. 268–289.
- Schmelzer, J. W. P., 2001a: Comments on the nucleation theorem. *J. Coll. Interf. Sci.*, 242, 354–372.
- Schmelzer, J. W. P., 2001b: Some additional comments on the nucleation theorem. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 77, Suppl. 1, S143–S145.
- Schmelzer, J. W. P., 2003: Kinetic and thermodynamic theories of nucleation. *Mater. Phys. Mech.*, 6, 21–33.
- Schmelzer, J. W. P. (Ed.), 2005: *Nucleation Theory and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 455 S.
- Schmelzer, J. W. P. und V. G. Baidakov, 2001: Kinetics of condensation and boiling: Comparison of different approaches. *J. Phys. Chem. B*, 105, 11595–11604.

- Schmelzer, J. W. P. und V. G. Baidakov, 2003: On different possibilities of a thermodynamically consistent determination of the work of critical cluster formation in nucleation theory. *J. Chem. Phys.*, 119, 10759–19763.
- Schmelzer, J. W. P. und V. G. Baidakov, 2004: Comment on „Multicomponent nucleation: Thermodynamically consistent description of the nucleation work“ [*J. Chem. Phys.* 120, 3749 (2004)]. *J. Chem. Phys.*, 121, 1644–1645.
- Schmelzer, J. W. P. und J. Schmelzer jr., 2000: Reconciling Gibbs and van der Waals: A new approach to nucleation theory. *J. Chem. Physics*, 112, 3820–3831.
- Schmelzer, J. W. P. und J. Schmelzer jr., 2001: Kinetics of condensation of gases: A new approach. *J. Chem. Physics*, 114, 5180–5193.
- Schmelzer, J. W. P. und J. Schmelzer Jr., 2003: Kinetics of bubble formation and the tensile strength of liquids. *Atmos. Res.*, 65, 303–324.
- Schmelzer, J. W. P., Abyzov, A. S. und J. Möller, 2004: Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions. *J. Chem. Phys.*, 121, 6900–6917.
- Schmelzer, J. W. P., Baidakov, V. G. und G. Sh. Boltachev, 2002: Kinetics of boiling in binary liquid-gas solutions: A new approach. In: *Nucleation Theory and Applications* by J. W. P. Schmelzer, G. Röpke, and V. B. Priezhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 2002, S. 120–145.
- Schmelzer, J. W. P., Baidakov, V. G. und G. Sh. Boltachev, 2003: Kinetics of boiling in binary liquid-gas solutions: Comparison of different approaches. *J. Chem. Phys.*, 119, 6166–6183.
- Schmelzer, J. W. P., G. Sh. Boltachev und V. G. Baidakov, 2005: Is Gibbs' thermodynamic theory of heterogeneous systems really perfect? In: *Nucleation Theory and Applications* by J. W. P. Schmelzer (Ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, 418–446.
- Schmelzer, J. W. P., Gokhman, A. R. und V. M. Fokin, 2004: Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach. *J. Coll. Interf. Sci.*, 272, 109–133.
- Schmelzer, J. W. P., Röpke, G. und V. B. Priezhev (Eds.), 1999: *Nucleation Theory and Applications*. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 511 S.
- Schmelzer, J. W. P., Röpke, G. und V. B. Priezhev (Eds.), 2002: *Nucleation Theory and Applications*. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 514 S.
- Schmelzer, J. W. P., Röpke, G. und V. B. Priezhev (Eds.), 2005: *Nucleation Theory and Applications*. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 481 S.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, 1998: *Atmospheric Chemistry and Physics*. From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1326 S.
- Shaw, B. D., 2004: Asymptotic evaluation of probability density functions for mean aerosol particle formations rates by homogeneous nucleation in turbulent gas jets. *J. Aerosol Sci.*, 35, 177–184.
- Shaw, B. D., 2004: Asymptotic evaluation of probability density functions for mean aerosol particle formations rates by homogeneous nucleation in turbulent gas jets. *J. Aerosol Sci.*, 35, 177–184.



- Shchekin, A. K., Tatianenko, D. V. und F. M. Kuni, 1999: Towards thermodynamics of uniform film formation on solid insoluble particles. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke und V. B. Priezhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1999, 320–340.
- Šekin, A. K., Kuni, F. M. und D. V. Tat'ânenko, 2002: *Termodynamika nukleacii na nerastvorimyh makroskopičeskikh âdrah*. Učebnoe posobie, Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj universitet, Sankt-Peterburg, 51 S.
- Šekin, A. K. und F. M. Kuni, 2002: *Termodynamika nukleacii na rastvorimyh âdrah*. Učebnoe posobie, Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj universitet, Sankt-Peterburg, 49 S.
- Shchekin, A. K., Kuni, F. M., Grinin, A. P. und A. I. Rusanov, 2005: Nucleation in micellization processes. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer (Ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, 312–374.
- Shchekin, K. und I. V. Shabaev, 2005: Thermodynamics and kinetics of deliquescence of small soluble particles. In: *Nucleation Theory and Applications*, J. W. P. Schmelzer, G. Röpke und V. B. Priezhev (Eds.), Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 2005, 267–291.
- Siebert, H., F. Stratmann und B. Wehner, 2004: First observations of increased ultra-fine particle number concentrations near the inversion of a continental planetary boundary layer and its relation to ground-based measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L09102, doi:10.1029/2003GL019086.
- Stratmann, F., H. Siebert, G. Spindler, B. Wehner, D. Althausen, J. Heintzenberg, O. Hellmuth, R. Rinke, U. Schmieder, C. Seidel, T. Tuch, U. Uhrner, A. Wiedensohler, U. Wandinger, M. Wendisch, D. Schell und A. Stohl, 2003: New-particle formation events in a continental boundary layer: First results from the SATURN experiment. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1445–1459.
- Stull, R. B., 1988: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (Reprint 1991), 666 S.
- Tuchscherer, A., Rudolph, P.E., Ein SAS-Makro zur Erzeugung multivariat verteilter Zufallsgrößen. SAS-Anwenderhandbuch im Netz, Version 2.1 Kap. A VIII, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
(<http://www.fbn-dummerstorf.de/de/forschung/fbs/fb2/rudolph/macromnd/start.htm>,  
<http://www.urz.uni-heidelberg.de/statistik/sas-ah/>)
- Uhrner, U., W. Birmili, F. Stratmann, M. Wilck, I. J. Ackermann und H. Berresheim, 2003: Particle formation at a continental background site: Comparison of model results with observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 347–359.
- van der Waals, J. D., 1900: *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*. Johann-Ambrosius-Barth Verlag, Leipzig, 1899–1900, 2. Aufl.
- Volmer, M., 1939: *Kinetik der Phasenbildung*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden, 220 S.

## Abbildungsverzeichnis

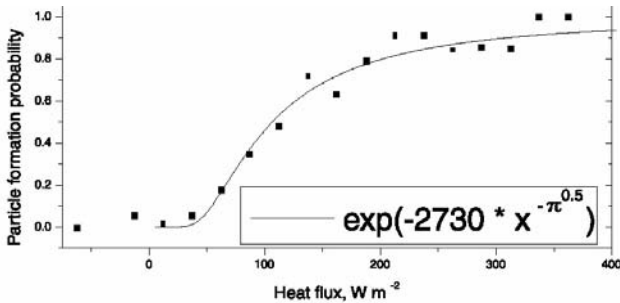


Abb. 1a

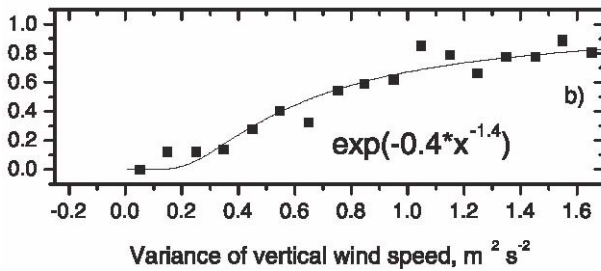


Abb. 1b

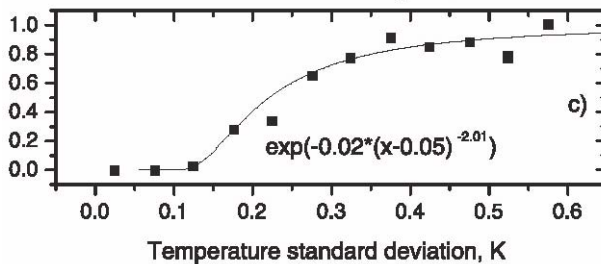


Abb. 1c

Abb. 1: Partikelneubildungswahrscheinlichkeit, bestimmt ca. 10 m über einem 13–14 hohen borealen Forstbestand (Kriterium für ein Partikelnebildungsereignis: Beobachtung von Nukleationsmodepartikeln mit Durchmessern im Intervall  $3 \leq D_p \leq 5$  nm und einer zugehörigen Anzahlkonzentration  $N_{3-5} \geq 100$  #/cm<sup>3</sup>)

a) als Funktion des turbulenten Wärmeflusses; b) als Funktion der Varianz der Vertikalgeschwindigkeit; c) als Funktion der Standardabweichung der Temperatur

(Buzorius u. a., 2003, Abbildung 3 und 4; Copyright 2003 American Geophysical Union [AGU]; Reproduktion mit freundlicher Genehmigung der AGU).

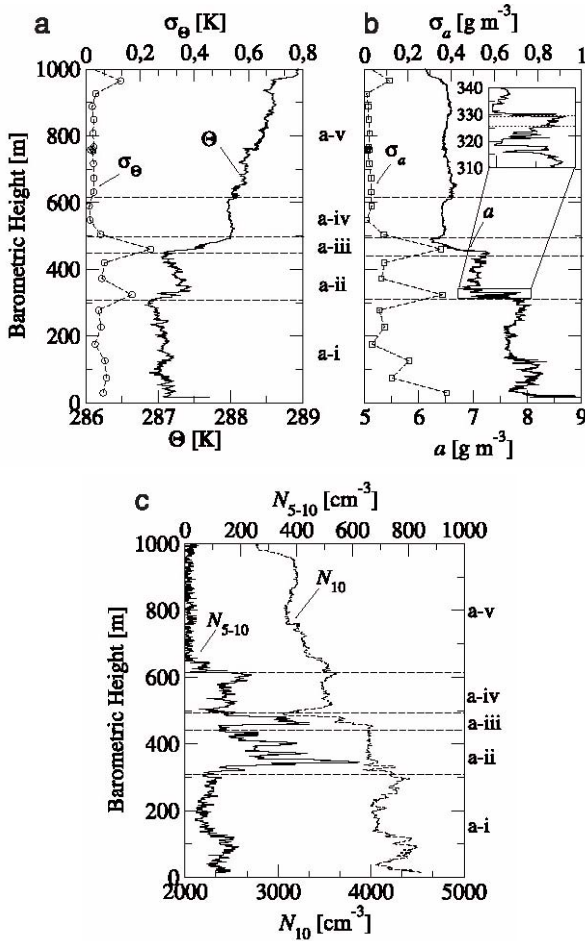


Abb. 2: Fesselballon-Profilmessungen während des Aufstieges am 30. Mai 2006, 06:18–06:38 UTC in Melpitz, Sachsen (Kennzeichnung der signifikanten Schichten mit [a–i], [a–ii], etc.): a) Potentielle Temperatur  $\Theta$  und zugehörige Standardabweichung  $\sigma_\Theta$ ; b) Absolute Feuchte  $a$  und zugehörige Standardabweichung  $\sigma_a$ ; c) Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $D_p \geq 10$  nm ( $N_{10}$ ) sowie Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit Durchmessern  $5 \leq D_p \leq 10$  nm ( $N_{5-10}$ ) (Siebert u. a., 2004, Abbildung 1; Copyright 2004 American Geophysical Union [AGU]; Reproduktion mit freundlicher Genehmigung der AGU).

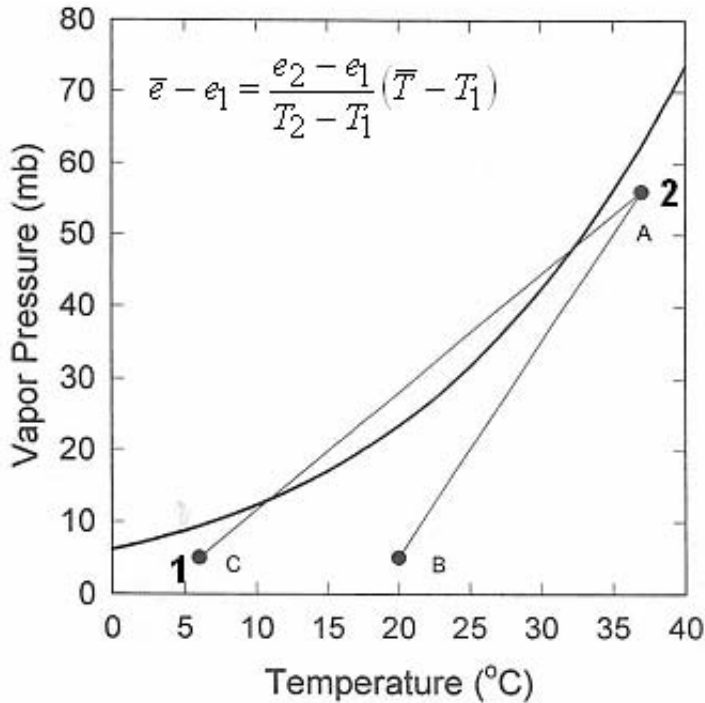


Abb. 3: Übersättigung durch Mischung zweier untersättigter Luftpakete mit unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichem Wasserdampfpartialdruck. Die dick eingezeichnete Linie stellt den Sättigungsdampfdruck dar. Bei Mischung der durch die Systemzustände 1 und 2 gekennzeichneten Luftpakete kann es zu einer Übersättigung entlang der Linie A–C kommen (Bohren und Albrecht, 1998, S. 323, Abbildung 6.23, Copyright 1998 Oxford University Press; Modifizierte Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Oxford University Press).

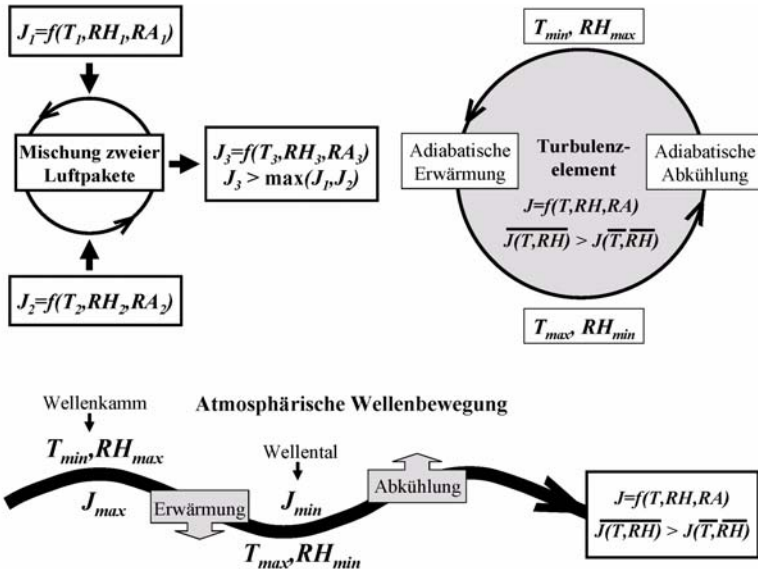


Abb. 4: Illustration des Mechanismus der Erhöhung der Binärnukleationsrate  $J$  durch Mischung zweier Luftpakete mit unterschiedlicher Anfangstemperatur  $T$ , relativer Anfangsfeuchte  $RH$  sowie relativer Anfangsazidität  $RA$  oder durch Temperatur- und Feuchtefluktuationen, induziert durch atmosphärische Wellen, Grobstrukturen („large eddies“) und kleinskalige turbulente Wirbel. Der summarische Effekt auf die mittlere Nukleationsrate ist ebenfalls dargestellt (Nilsson und Kulmala, 1998, Abbildung 5; Copyright 1998 American Geophysical Union [AGU]; Modifizierte Reproduktion mit freundlicher Genehmigung der AGU).

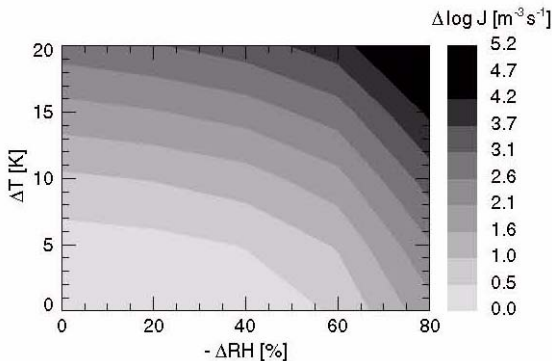


Abb. 5: Erhöhung der Nukleationsrate durch Mischung zweier Luftpakete in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz und der Differenz der relativen Feuchte zwischen beiden Luftpaketen zum Zeitpunkt des Beginns der Mischung (Khosrawi und Konopka, 2003, Abbildung 2; Copyright 2003 Elsevier Science Ltd.; Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Elsevier)

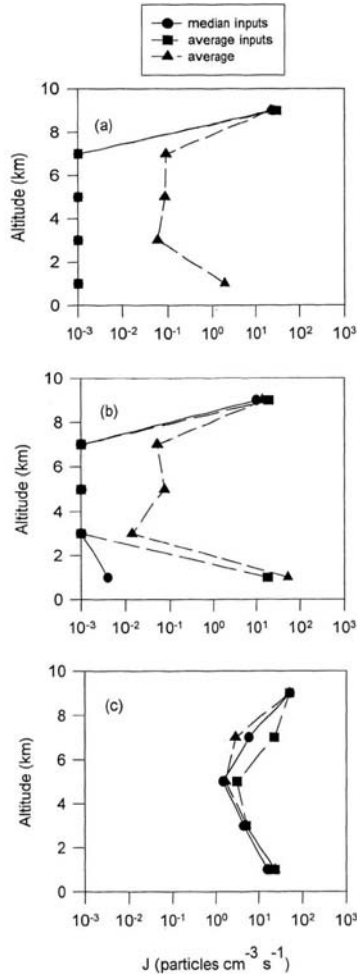
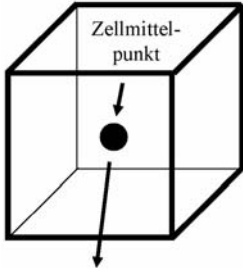


Abb. 6: Aus Flugzeugbeobachtungen abgeleitete Vertikalprofile der Nukleationsrate  $J$  [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] als Funktion von Median- bzw. Mittelwerten der Eingabeparameter im Vergleich zur arithmetisch gemittelten Nukleationsrate: a) Tropische Breiten; b) Subtropische Breiten; c) Mittlere Breiten.

Legende: „median input“ – Nukleationsrate als Funktion des Medians der entsprechenden Inputparameter (Tendenz zum wahrscheinlichsten Wert einer Meßreihe); „average input“ – Nukleationsrate als Funktion der jeweiligen arithmetischen Mittelwerte (Tendenz zur Betonung episodisch auftretender hoher Werte); „average“ – tatsächlicher arithmetischer Mittelwert der Nukleationsrate (Andronache u. a., 1997, Abbildung 13; Copyright 1997 American Geophysical Union [AGU]; Reproduktion mit freundlicher Genehmigung der AGU).

Gitterzelle in einem  
Eulerschen 3D-Modell



Definition gridskaliger  
Größen im Zellmittelpunkt:

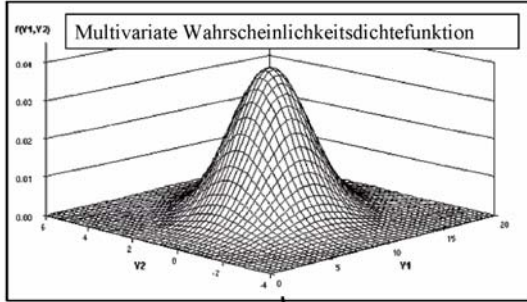
$$\overline{T}, \overline{RH}, \overline{RA}$$

$$\overline{T^2}, \overline{RH^2}, \overline{RA^2}$$

$$\overline{T' RH'}, \overline{T' RA'}, \overline{RH' RA'}$$

Reynoldssche Zerlegung:

$$T = \overline{T} + T'; \quad RH = \overline{RH} + RH'; \quad RA = \overline{RA} + RA'$$



Modell

$$J_0 = J(\overline{T}, \overline{RH}, \overline{RA})$$

$$\overline{J} = \iiint J(T, RH, RA) P(T, RH, RA) dT dRH dRA$$

$$E = \log_{10} (J_0 / \overline{J})$$

Abb. 7: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der Nukleationsrate als Funktion mittlerer (gridskaliger) Zustandsparameter und der mittleren Nukleationsrate am Beispiel einer Gitterzelle in einem Eulerschen 3D-Modell (Reproduktion der Normalverteilung mit freundlicher Genehmigung durch A. Tuchscherer, persönliche Mitteilung).

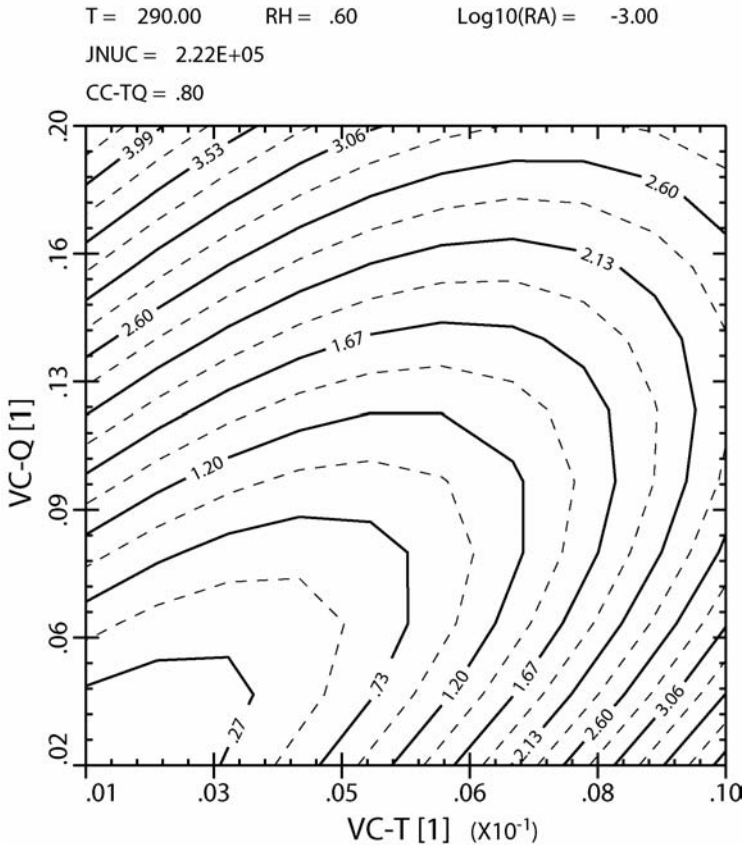


Abb. 8a

Abb. 8: Dekadischer Logarithmus des Quotienten aus der mittleren Nukleationsrate und der Nukleationsrate bei mittleren Bedingungen (Isolinien = „Enhancement ratio E“ entsprechend Definition in Abb. 7) in Abhängigkeit vom Variationskoeffizienten für die Temperatur (Abszisse:  $VC-T = 0-0.01 = 0-1\%$ ) sowie vom Variationskoeffizienten für das Wasserdampf-mischungsverhältnis (hier identisch mit dem Variationskoeffizienten für das Schwefelsäuremischungsverhältnis) (Ordinate:  $VC-Q = 0-0.2 = 0-20\%$ ) für unterschiedliche Temperatur-Feuchte-Kovarianzen:

$$\bar{T} = 290K, \bar{RH} = 60\%, \bar{RA} = 10^{-3}, J_0(\bar{T}, \bar{RH}, \bar{RA}) = 2.2 \cdot 10^5 m^{-3} s^{-1}$$

a)  $\overline{T'q'} = 0.8$  (Prandtl-schicht); b)  $\overline{T'q'} = -0.8$  (Obergrenze der konvektiven Grenzschicht) (Heumun und Helmert, 2002, aus Abbildung 1; Copyright 2002 Kluwer Academic/ Plenum Publishers, Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Springer Science und Business Media).



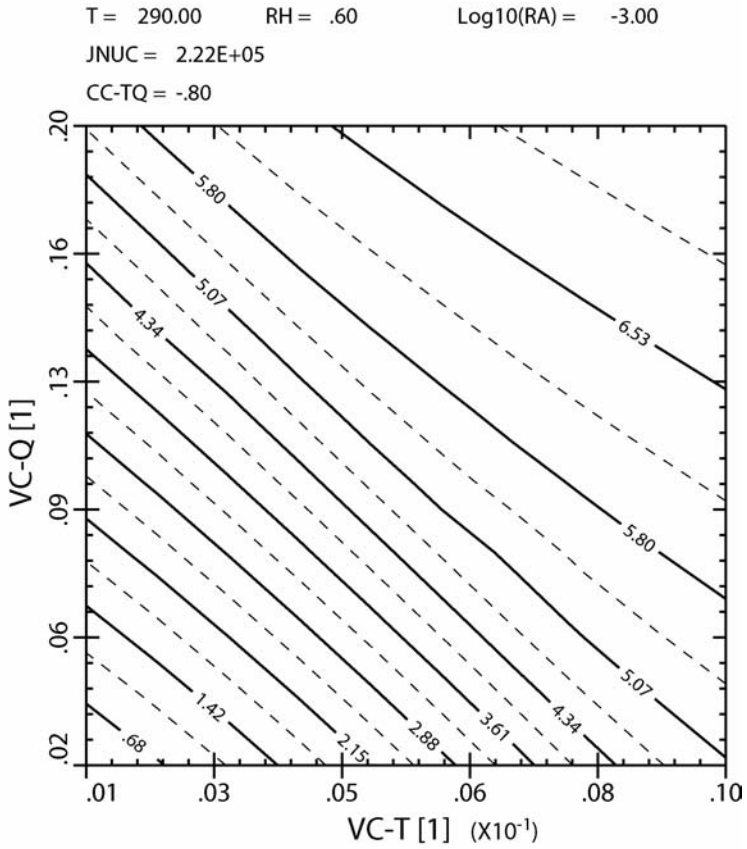


Abb. 8b

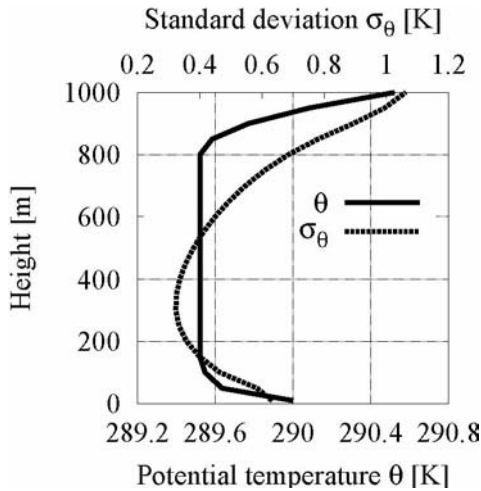


Abb. 9a

Abb.9: Ergebnisse einer konzeptionellen Studie zum Einfluß der subgridskaligen Turbulenz auf die Nukleationsrate in einer konvektiven Grenzschicht:

a) Vertikalprofil der potentiellen Temperatur  $\theta$  und der entsprechenden Standardabweichung  $\sigma_\theta$ ; b) Vertikalprofil des Wasserdampf-mischungsverhältnisses  $q_1$  und der entsprechenden Standardabweichung  $\sigma_{q_1}$ ; c) Vertikalprofile der dekadischen Logarithmen der Nukleationsrate als Funktion der mittleren Bedingungen  $\log_{10} J(\langle X \rangle)$ , der mittleren Nukleationsrate  $\log_{10} \langle J(X) \rangle$  sowie des Verstärkungsverhältnisses  $E = \log_{10} \langle J(X) \rangle / J(\langle X \rangle)$

(Hellmuth und Helmert, 2002, aus Abbildung 2 und 3; Copyright 2002 Kluwer Academic/ Plenum Publishers, Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von Springer Science und Business Media).

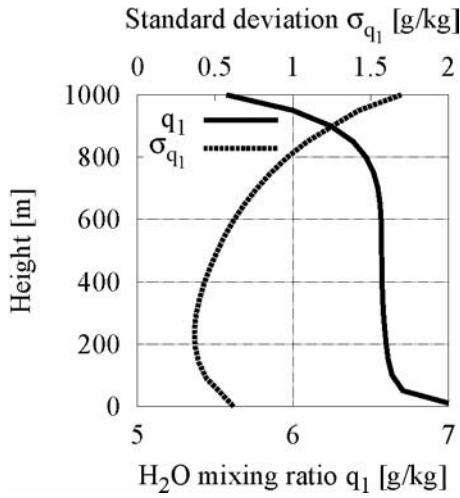


Abb. 9b

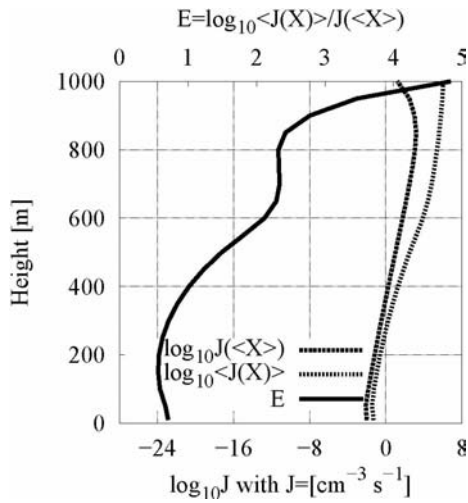


Abb. 9c