

Abschlussbericht zum AFO2000-Verbundprojekt

*Förderkennzeichen: 07ATF40*

**Modellierung troposphärischer Mehrphasenprozesse:  
Werkzeuge und chemische Mechanismen**

**Akronym: MODMEP**

Ein Beitrag zum Bereich A von AFO 2000  
„Forschung zur Verbesserung des Systemverständnisses der Atmosphäre“

Zum Forschungsschwerpunkt  
„Mehrphasenprozesse in der Troposphäre und Stratosphäre“

**Teilnehmer (PI):**

**Ralf Wolke, Oswald Knoth, Hartmut Herrmann,  
Martin Simmel (IfT Leipzig),  
Frank Müller (MPI Hamburg),  
Günther Mauersberger (BTU Cottbus)**

Projektlaufzeit 01.01.2001 – 30.06.2004

**Koordination:**

Ralf Wolke, Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V. Leipzig  
Tel: 0341 / 235-2860 Fax: 0341 / 235-2139 Email: wolke@tropos.de

**Beteiligte Gruppen und ihre Teilprojekte:**

**Leibniz-Institut für Troposphärenforschung Leipzig e.V., Permoserstr. 15, D-04318**

**Leipzig**

Hartmut Herrmann / Barbara Ervens / Zoltan Majdik (**IfT-Chem**)

*"Entwicklung eines Multiphasenmechanismus zur Interpretation chemischer Vorgänge in troposphärischen Wolken"*

Tel: 0341 / 235-2446 Fax: 0341 / 235-2325 Email: herrmann@tropos.de

Ralf Wolke / Oswald Knoth / Detlef Hinneburg / Aissa-Mounir Sehili (**IfT-Num**)

1. *"Gekoppelte Zeitintegration von Mehrphasenprozessen"*

2. *"Räumliche Beschreibung von Wolken und ihren Grenzen in mehrdimensionalen Eulerschen Gittermodellen"*

Tel: 0341 / 235-2860 Fax: 0341 / 235-2139 Email: wolke@tropos.de

Tel: 0341 / 235-2147 Fax: 0341 / 235-2139 Email: knoth@tropos.de

Martin Simmel / Karoline Diehl / Sabine Wurzler (**IfT-Mod**)

*"Numerische Simulation der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Gasen und Wolken beim Überströmen eines Berges"*

Tel: 0341 / 235-2146 Fax: 0341 / 235-2139 Email: simmel@tropos.de

**BTU Cottbus, LS Luftchemie und Luftreinhaltung, Postfach 101344, D-03013 Cottbus**

Günther Mauersberger (**BTU**)

*"Reduktion von Mehrphasen-Reaktionsmechanismen"*

Tel: 0355 / 7813-133 Fax: 0355 / 7813-132 Email: mau@tu-cottbus.de

**Max-Planck-Institut für Meteorologie, Bundesstr. 55, D-20146 Hamburg**

Frank Müller (**MPI**)

*"Untersuchung der Kopplung von mikrophysikalischen und multiphasen-chemischen Prozessen in polydispersen Wolkenpartikelpopulationen"*

Tel: 040 / 41173-0 Fax: 040 / 41173-298 Email: Frank.Mueller@dkrz.de

## Zusammenfassung

Für das Verständnis atmosphärischer Prozesse wird Mehrphasenprozessen eine zunehmende Bedeutung zuerkannt. Einerseits greifen sie direkt in den Spurenstoffkreislauf ein und ermöglichen Stoffumwandlungen, die in der reinen Gasphase nicht möglich oder nur ineffizient sind. Andererseits haben sie maßgeblichen Einfluß auf die Wolkenbildung und die Strahlung. Mehrphasenprozesse stehen in enger Wechselwirkung mit anderen atmosphärischen Vorgängen. Ihre inneren Mechanismen und die Auswirkung auf das Gesamtsystem „Troposphäre“ können oft nur verstanden werden, wenn man sie als Teil dieses komplexen Systems begreift und ihre wesentlichen Wechselwirkungen mit betrachtet. Hierzu können atmosphärische Modelle unterschiedlicher Komplexität einen wichtigen Beitrag leisten. Die Komplexität der ablaufenden Wolkenprozesse hat bisher viele Forscher daran gehindert, alle Aspekte der Mehrphasenchemie und der Mikrophysik simultan und mit gleich großer Genauigkeit zu behandeln. Bei der Beschreibung solcher Prozesse in den bisher verfügbaren Boxmodellen und Eulerschen Gittermodellen (Wolken- oder Mesoskala-Modellen) wurden meist sehr vereinfachte chemische Mechanismen genutzt oder größere Reaktionssysteme nur in sehr wenigen aggregierten Tropfenklassen behandelt. Es wurden einzelne Modellkomponenten sehr detailliert, andere dagegen in stark parametrisierter Form modelliert.

Das Ziel des Verbundprojektes MODMEP war die Entwicklung eines Wolkenmoduls, das eine komplexe Mehrphasenchemie mit einer detaillierten Mikrophysik verbindet. Die Beschreibung beider Komponenten erfolgt für ein fein aufgelöstes Tropfenspektrum. Hierfür wurde das Luftpaket-Modell SPACCIM (SPectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model) entwickelt. Für eine effiziente numerische Lösung des sehr komplexen Gesamtmodells wurden neue numerische Verfahren entwickelt. Der Einfluss von Vereinfachungen innerhalb der Einzelkomponenten und der Art ihrer Kopplung auf die Simulationsergebnisse wurde für unterschiedliche troposphärische Situationen untersucht. In CAPRAM3.0 wurde das in CAPRAM2.4 behandelte Flüssigphasensystem um wesentliche wasserlösliche Kohlenwasserstoffe erweitert. Fast 400 neue Reaktionen wurden eingeführt, die insbesondere die organischen Stoffe mit drei und vier Kohlenstoffatomen explizit berücksichtigen. Die in MODMEP entwickelte Methode ISSA (“Iterative Screening and Structure Analysis”) zur Reduktion chemischer Mechanismen erreicht eine hohe Effizienz. Mit diesem automatisierten Analyse- und Reduktionsverfahren konnten reduzierte Mehrphasenmechanismen für spezifizierbare Anwendungszwecke abgeleitet werden. Innerhalb des Projektverbunds wurden außerdem Techniken bereitgestellt und erprobt, mit denen die Beschreibung komplexer Mehrphasenchemie und detaillierter Mikrophysik in mehrdimensionalen Chemie-Transport-Modellen realisiert werden kann. Die geplanten Arbeiten konnten nur durch die enge Zusammenarbeit von Gruppen realisiert werden, die in unterschiedlichen Spezialgebieten (Mehrphasenchemie, Mikrophysik, Numerik) ihre Fachkompetenz nachgewiesen haben.

Die Arbeiten zur Modell- und Mechanismenentwicklung innerhalb von MODMEP erfolgten in enger Kooperation mit dem AFO2000-Verbundprojekt „Felduntersuchungen von Budgets und Konversionen organischer Partikelinhaltsstoffe in troposphärischen Wolkenprozessen“ (FEBUKO). Die entwickelten Modelle wurden insbesondere zur Interpretation der Feldmessungen genutzt. Zudem sind aus den Feldmessungen Datensätze zur Initialisierung der Modelle abgeleitet worden. Die vergleichende Diskussion von Messungen und Simulationen führte einerseits zur Erhöhung des Prozessverständnisses, lieferte aber auch Hinweise für

weitere Verbesserungen oder mögliche Vereinfachungen im Modellsystem. Innerhalb von MODMEP entwickelten Module, Werkzeuge und chemischen Mechanismen werden inzwischen in anderen Modellsystemen verwendet. Wesentliche Ergebnisse der Projekte MODMEP und FEBUKO werden in einem gemeinsamen Sonderband der Zeitschrift "Atmospheric Environment" (Gasteditor: Hartmut Herrmann, IfT Leipzig) veröffentlicht, der im Januar 2005 fertig gestellt wurde und sich zurzeit im Druck befindet.

## **1. Aufgabenstellung**

Das Ziel dieses Verbundprojektes war es, geeignete Werkzeuge und Methoden zur Behandlung von komplexen Wolkenprozessen unter Berücksichtigung mehrerer Tropfenklassen für Luftpaket- und mehrdimensionale Chemie-Transport-Modelle (Wolken oder Mesoskala-Modelle) zu entwickeln. Es sollten Mehrphasen-Reaktionsmechanismen und Module von unterschiedlicher Komplexität zur gekoppelten Simulation mehrphasenchemischer und mikrophysikalischer Prozesse zur Verfügung gestellt werden, die direkt in Luftpaket-Modellen oder als eine Komponente in Chemie-Transport-Codes genutzt werden können. Außerdem sollten Techniken (z. B. Behandlung von Wolkenrändern, räumliche Beschreibung durch dynamische Datenstrukturen) bereitgestellt und erprobt werden, mit denen die Beschreibung komplexer Mehrphasenchemie und detaillierter Mikrophysik in mehrdimensionalen Chemie-Transport-Modellen realisiert werden kann.

Die entwickelten Techniken sollten analysiert und bewertet werden. Hierfür waren geeignete Testszenarien aus der Literatur und FEBUKO-Feldmessungen abzuleiten. Es sollten Abschätzungen über den zu erwartenden numerischen Aufwand und die durch Vereinfachungen einzelner Modellkomponenten bzw. durch die Entkopplung hervorgerufenen Ungenauigkeiten bereitgestellt werden. Die Arbeiten zur Modell- und Mechanismusentwicklung innerhalb von MODMEP erfolgten in enger Kooperation mit dem Verbundprojekt FEBUKO.

Das Verbundprojekt hatte unmittelbaren Bezug zu den Zielen des AFO2000-Förderbereichs A "Mehrphasenprozesse in der Troposphäre". Der Schwerpunkt liegt dabei auf der

- Entwicklung von Methoden und Werkzeugen zur komplexen Modellierung von Mehrphasenprozessen
- Verbesserung des Systemverständnisses der Troposphäre, insbesondere der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Wolken und Gasen
- Untersuchung des Einflusses von Mehrphasenprozessen auf den Spurenstoffbudgets, –umwandlungen und –kreisläufe
- Wolkenbildung und –entwicklung.

## **2. Voraussetzungen / Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Verbundvorhaben knüpfte an eine Reihe von Projekten und Arbeiten an, die in den beteiligten Gruppen zu Mehrphasenprozessen durchgeführt wurden (vgl. Veröffentlichungen der PIs in der Literaturliste). Insbesondere am IfT Leipzig gab es eine intensive Zusammenarbeit zwischen Modellierern und Chemikern bei der Entwicklung von mehrphasenchemischen Mechanismen (z. B. Herrmann et al., 2000). Die geplanten Arbeiten konnten nur durch die enge Zusammenarbeit von Gruppen realisieren werden, die in unterschiedlichen Spezialgebieten (Mehrphasenchemie, Mikrophysik, Numerik) ihre Fachkompetenz

nachgewiesen hatten. Wegen einiger Verzögerungen in der Anfangsphase (u. a. auf Grund der schlechten Bewerberlage) sowie durch wissenschaftliche Entwicklungen im Projektverbund (insbesondere bei der Auswertung der FEBUKO-Daten) wurde das Projekt kostenneutral um ein halbes Jahr verlängert.

In der *ersten Projektphase* wurden zunächst die bei den Projektpartnern verfügbaren Modelle und Werkzeuge für die Nutzung innerhalb des Projektverbunds bereitgestellt und unter Einhaltung definierter Schnittstellen harmonisiert. Hier war eine sehr enge Zusammenarbeit aller Gruppen, insbesondere aber zwischen den „Modellentwicklern“, notwendig. Außerdem wurde ein Satz von Mehrphasenmechanismen unterschiedlicher Größe und ein Satz von Szenarien für Testrechnungen aufbereitet. In der *zweiten Phase* sind unterschiedliche Modellkonfigurationen sowie Mechanismen für verschiedene Szenarien getestet und weiterentwickelt worden. Es sind ihre Sensitivität bezüglich der verwendeten chemischen Mechanismen, der Anzahl der Tropfenklassen und des verwendeten Integrationsverfahrens untersucht worden. Erste Simulationen zum FEBUKO-Experiment erfolgten. Den Schwerpunkt in der *dritten Phase* bildete die Integration der innerhalb der Teilprojekte entwickelten Mechanismen, Verfahren und Module in das Modell SPACCIM. Dieses wurde dann für Simulationen mit ausgewählten Testszenarien und für die FEBUKO-Episoden eingesetzt. In der *vierten Projektphase* wurden in allen Arbeitspaketen umfangreiche Tests durchgeführt. Dabei kamen Mehrphasen-Mechanismen unterschiedlicher Komplexität zum Einsatz. Wesentliche Ergebnisse der Projekte MODMEP und FEBUKO werden in einem gemeinsamen Sonderband der Zeitschrift „Atmospheric Environment“ (Gasteditor: Hartmut Herrmann, IfT Leipzig) veröffentlicht

Innerhalb des MODMEP-Verbundes wurden insgesamt sechs Verbundtreffen und mehrere Arbeitstreffen zwischen einzelnen Gruppen zu speziellen Themen durchgeführt. Für die Zusammenarbeit zwischen FEBUKO und MODMEP haben insbesondere die beiden gemeinsamen Workshops sowie eine regelmäßige Diskussionsrunde am IfT Leipzig in der letzten Projektphase wertvolle Impulse gegeben. Hier sind sowohl die Güte und Verfügbarkeit vorhandener Daten als auch Modellierungskonzepte und Simulationsergebnisse für ausgewählte Szenarien diskutiert worden. In der Diskussion wurde deutlich, wo Defizite in den FEBUKO-Messungen und Probleme bei der Nutzung dieser Informationen für die Modellierung lagen. Weiterhin wurde angeregt, weitere Daten zur besseren Modellinitialisierung und zur Interpretation der Simulationsergebnisse heranzuziehen. Der Austausch von Informationen und die Darstellung des Verbundprojektes wurde über eigene Web-Seiten realisiert.

### **3. Stand der Wissenschaft, an den angeknüpft wurde**

Die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Gasen und Wolken gewinnt für das Verständnis atmosphärischer Prozesse zunehmend an Bedeutung. Viele Fragen im Zusammenhang mit den hier ablaufenden Mehrphasenprozessen sind weitgehend ungeklärt. Einerseits greifen sie direkt in den Spurenstoffkreislauf ein und ermöglichen Stoffumwandlungen, die in der reinen Gasphase nicht möglich oder nur ineffizient sind. Andererseits haben sie maßgeblichen Einfluß auf die Wolkenbildung und die Strahlung. Mehrphasenprozesse stehen in enger Wechselwirkung mit anderen atmosphärischen Vorgängen. Die Komplexität der ablaufenden Prozesse hielt viele Forscher davon ab, alle Aspekte der Mehrphasenchemie und der Mikrophysik simultan und mit gleicher Genauigkeit zu behandeln. Es werden einzelne Modellkomponenten sehr detailliert, andere dagegen in stark parametrisierter Form modelliert.

Bei der Entwicklung eines Modells, das detailliert Flüssigphasenprozesse beschreibt, müssen zum einen Aufnahmeprozesse berücksichtigt werden, die den direkten Phasentransfer von Spurengasen aus der Gasphase in Wolkentropfen beschreiben. Zum anderen muss auch eine Vielzahl von Flüssigphasenreaktionen berücksichtigt werden. Modellstudien hatten gezeigt, dass bei Berücksichtigung der Flüssigphase als Senke für Spurengase die Chemie in der Gasphase wesentlich beeinflusst werden kann (Lelieveld und Crutzen, 1991; Jacob et al., 1986, 1989; Herrmann et al., 1999, 2000). Dieser Einfluß ist nicht nur auf den direkten Transport von anorganischen und organischen Verbindungen in die Tropfen zurückzuführen, sondern auch auf die Aufnahme reaktiver radikalischer und nichtradikalischer Oxidantien (wie z. B. OH, HO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Ozon), die dann nicht mehr als Reaktionspartner in der Gasphase zur Verfügung stehen.

Bei der Beschreibung von Wolkenprozessen in den verfügbaren Boxmodellen und Eulerschen Gittermodellen (Wolken- oder Mesoskala-Modellen, z. B. Jacobson, 1997; Gregoire et al., 1994; Chaumerliac et al., 2000) wurden entweder die Mikrophysik oder die Mehrphasenchemie betont. In existierenden hochaufgelösten Wolken-Chemie-Modellen (z. B. Bott, 1999; Kreidenweis et al., 1996) wurden größere Flüssigphasen-Reaktionssysteme nur in sehr wenigen aggregierten Tropfenklassen beschrieben oder vereinfachte chemische Mechanismen benutzt (z. B. Flossmann, 1991; Wurzler et al., 1995; Wurzler et al., 2000). Chemische Umwandlungen innerhalb der Wolkentropfen werden maßgeblich durch den Massentransfer zwischen Gas- und Flüssigphase bestimmt. Wie Untersuchungen zeigten, müssen diese Phasenübergänge dynamisch beschrieben werden (Audiffren et al., 1998). Außerdem hängt die Gasaufnahme stark von der Auflösung des Tropfenspektrums ab (Wurzler, 1998; Müller und Mauersberger, 1994).

Bekannte Mehrphasenchemie-Mechanismen behandelten im Wesentlichen nur anorganische Systeme, C<sub>1</sub>-organische Chemie (Sander et al., 1995; Colvile et al., 1994) und C<sub>2</sub>-organische Chemie (Herrmann et al., 2000). Auf Grund des hohen numerischen Aufwands bei der Beschreibung mehrphasenchemischer Prozesse werden häufig nur derartige stark vereinfachte Mechanismen verwendet. Über die durch diese Vereinfachungen gemachten Fehler gibt es meist nur Abschätzungen in Box-Modellen.

Im Gegensatz zu den in der Natur in gekoppelter Weise ablaufenden Prozessen werden diese bei der numerischen Lösung oft durch die Verwendung des „Operator-Splitting“ entkoppelt. Dabei werden i. Allg. mikrophysikalische und chemische Prozesse in getrennten Modulen integriert. Nur bei kleinen Zeitschritten kann der entsprechende Fehler gering gehalten werden. Außerdem führt die Modellierung der chemischen Umwandlungen zu steifen Systemen gewöhnlicher Differentialgleichungen. Dabei sind Flüssigphasensysteme i. Allg. wesentlich steifer als die in der Gasphase. Für steife Systeme sind die in vielen Modellen genutzten expliziten Integrationsverfahren (QSSA, explizites Euler-Verfahren) nur für sehr kleine Schrittweiten stabil (Sandu et al., 1997). Deshalb mussten angepasste voll implizite oder implizit-explizite Integrationsverfahren (Verwer et al., 1998; Knoth und Wolke, 1998a,b) für die numerische Lösung der Mehrphasensysteme entwickelt werden.

Wolken sind dynamische Gebilde mit einer hohen räumlichen und zeitlichen Variabilität, deren Entstehung an das Vorhandensein von Aerosolen, deren physikalisch-chemischen Eigenschaften und das Auftreten lokaler Übersättigungen gebunden ist. An den Wolkenrändern finden Phasenübergangsprozesse zwischen „trockener Luft“ und „Luft mit Wolkentröpfchen“ statt. Die Phasengrenze wird in Eulerschen Gittermodellen i. Allg. nicht aufgelöst und führt über die „Verdünnung in der Gitterbox“ zu einer ungenauen Beschreibung an den Wolkenrändern. Um diesen numerisch bedingten Effekt zu vermeiden, muss die Verschiebung der Phasengrenze im

dreidimensionalen Gitter in geeigneter Weise beschrieben werden (z. B. Margolin et al., 1997; Hirt und Nichols, 1981). Die mikrophysikalischen und chemischen Prozesse in der Wolke sowie im wolkenfreien Raum einer Gitterzelle werden dann anteilig berechnet.

#### **4. Fortschritte während der Projektlaufzeit**

Während der Projektlaufzeit wurde auf dem Gebiet der Modellierung von Mehrphasenprozessen intensiv gearbeitet (z. B. Djouad et al., 2002, 2003; Ervens et al., 2003a, 2003b; Leriche et al., 2001, 2003). Die neuen Ergebnisse flossen in die Arbeiten aller Gruppen ein und wurden in den Veröffentlichungen berücksichtigt. Mit einigen Arbeitsgruppen bestehen intensive direkte Kontakte. Als besonders wichtige neue Publikationen sollen hier die beiden Modellvergleichs-Studien (Kreidenweis et al., 2003; Barth et al., 2003) herausgehoben werden, die unmittelbar zum Test der entwickelten Modelle und zur Ableitung neuer aussagekräftiger Testszenarien herangezogen wurden.

#### **5. Nationale und internationale Zusammenarbeit**

Auf die enge Kooperation mit dem FEBUKO-Projekt wurde bereits mehrfach hingewiesen. Eine gute Zusammenarbeit bestand auch mit dem Verbundprojekten EFEU (Koordination: S. Wurzler / M. Simmel, IfT Leipzig). Der ständige Informationsaustausch mit dem EFEU-Verbund war dabei über die Projektkoordinatoren gegeben. Mit dem 4DWOLKEN-Verbund gab es ebenfalls ständige Kontakte.

Mit mehreren ausländischen Gruppen wurde im Rahmen von EUROTRAC-CMD-MPM intensiv zusammengearbeitet.

#### **Literatur**

- Audiffren, N., Renard, M., Buisson, E., Chaumerliac, N. (1998). Deviation from the Henry's law equilibrium during cloud events: A numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numerical effects. *Atmospheric Research* 49, 139-161.
- Barth, M.C., Sillman, S., Jacobson, M.Z., Kim, C.-H., Monod, A., Liang, J. (2003). Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation. *Journal of Geophysical Research* 108(D7), 4214.
- Bott, A. (1999). A numerical model of the cloud-topped planetary boundary-layer: Chemistry in marine stratus and the effects on aerosol particles. *Atmos. Environ.*, 33, 1921-1936
- Bott, A., Trautmann, T., Zdunkowski, W. (1997). A numerical model of the cloud-topped planetary boundary-layer: radiation, turbulence and spectral microphysics in marine stratus, *Quart. J. Royal Met. Soc.*, 122.: 635-667.
- Chaumerliac, N., Leriche, M., Audiffren, N. (2000). Modeling scavenging processes in clouds: Some remaining questions about the partitioning of gases among gas and liquid phases. *Atmospheric Research* 53, 29-43.
- Colvile, R. N., Sander, R., Choulaton, T. W., Bower, K. N., Inglis, D. W. F., Wobrock, W., Schell, D., Svenningsson, I. B., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Hallberg, A., Ogren, J. A., Noone, K. J., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Orsi, G., Arends, B. G., Winiwarter, W., Schneider, T., Berner, A. (1994). *J. Atmos. Chem.* 19, 189 – 229. (1994)
- Djouad, R., Sportisse, B., Audiffren, N. (2002). Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: Use of non-autonomous Rosenbrock method. *Atmospheric Environment* 36, 873-879.
- Djouad, R., Michelangeli, D.V., Gong, W. (2003). Numerical solution for atmospheric multiphase models: Testing the validity of equilibrium assumptions. *Journal of Geophysical Research* 108 (D19), 4602-4614, doi:10.1029/2002JD002202.

- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G.J., Kreidenweis, S.M. (2004a). A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production. *Journal of Geophysical Research* 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.
- Ervens, B., Feingold, G., Clegg, S.L., Kreidenweis, S.M. (2004b). A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 2. Implications for cloud microphysics. *Journal of Geophysical Research* 109, D15206, doi:10.1029/2004JD004575.
- Flossmann, A.I. (1991). The scavenging of two different types of marine aerosol particles calculated using a two-dimensional detailed cloud model. *Tellus*, 43B, 301-321.
- Flossmann, A.I. (1994). A 2-D spectral model simulation of the scavenging of gaseous and particulate sulfate by a warm marine cloud. *J. Atmos. Res.*, 32, 233-248
- Fuzzi, S. (Hrg.) (1994). The kleiner Feldberg cloud experiment 1990. Special Issue, *J. Atmos. Chem.* 19, No 1,2 (1994).
- Fuzzi, S. (Hrg.) (1997). Special Issue on the Great Dun Fell cloud experiment 1993. *Atmos. Environ.* 31, 2391-2684 (1997).
- Gregoire, P.J., N. Chaumerliac, E.C. Nickerson (1994). Impact of cloud dynamics on tropospheric chemistry: Advances in modeling the interactions between microphysical and chemical processes. *J. Atm. Chem.* 18, 247-266.
- Herrmann, H., B. Ervens, P. Nowacki, R. Wolke, R. Zellner (1999). A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Chemosphere* 38, 1223 – 1232.
- Herrmann, H., B. Ervens, H.-W. Jacobi, R. Wolke, P. Nowacki, R. Zellner (2000). CAPRAM2.3: A Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism for Tropospheric Chemistry. *J. Atm. Chem.* 36 (2000), 231-284.
- Hirt, C.W., Nichols, B.D. (1981). Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *J. Comput. Phys.* 39, 201-225.
- Jacobson, M.Z. (1997). Development and application of a new air pollution system.-II. Aerosol module structure and design. *Atmos. Environm.* 31, 131-144.
- Leriche, M., Chaumerliac, N., Monod, A. (2001). Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: A case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dome mountain (France). *Atmospheric Environment* 35, 5411-5423.
- Leriche, M., Deguillaume, L., Chaumerliac, N. (2003). Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime. *Journal of Geophysical Research* 108 (D14), 4433, doi:10.1029/2002JD002950.
- Keene, W.C., B.W. Mosher, D.J. Jacob, J.W. Munger, R. W. Talbot, R.S. Artz, J.R. Maben, B.C. Daube, J.N. Galloway, J.(1995). Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia. *Geophys. Res.* 100, 9345-9357.
- Knuth, O., R. Wolke (1998a). An explicit-implicit numerical approach for atmospheric chemistry-transport-modeling. *Atmos. Environ.* 32, 1785--1797.
- Knuth, O., R. Wolke (1998b). Implicit-explicit Runge-Kutta methods for computing atmospheric reactive flows. *Appl. Numer. Math.* 28, 327-341.
- Kreidenweis, S., G. Feingold, B. Stevens and W.R. Cotton (1996). Proceedings 12<sup>th</sup> Internat. Conf. on Clouds and Precipitation, Zürich, Switzerland, Vol. 2, 1161-1164.
- Kreidenweis, S.M., Walcek, C.J., Feingold, G., Gong, W., Jacobson, M.Z., KIM, C.-H., Liu, X., Penner, J.E., Nenes, A., Seinfeld, J.H. (2003). Modification of aerosol mass and size distribution due to aqueous-phase SO<sub>2</sub> oxidation in clouds: Comparison of several models. *Journal of Geophysical Research* 108(D7), 4213.
- Lelieveld, J., P.J. Crutzen (1991). The role of clouds in tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.* 12, 229-267.
- Mauersberger G (1999). Reduction of atmospheric chemical mechanisms. Proceedings of 2nd Urban Air Quality Conference, Madrid 1999, PL3.2.
- Mauldin III, R.L., S. Madronich, S.J. Flocke, F.L. Eisele (1997). New insight on OH: measurements around and in clouds. *Geophys. Res. Lett.* 24, 3033-3026
- Möller D. and G. Mauersberger, (1995). An aqueous phase reaction mechanism. In: *Clouds: Models and Mechanisms (EUROTRAC Special Publications)*, ISS, Garmisch-Partenkirchen 1995, 77-93.

- Müller, F., (2000). Estimation of the uncertainty due to operator splitting for microphysical-multiphase chemical systems in meso-scale air quality models, subm. to J. Geophys. Res.
- Müller, F., Mauersberger, G. (1994). Case study on the interaction of size dependent multiphase chemistry and detailed microphysics. Atmos. Res. 32, 273-288.
- Reisin, T.G., Wurzler, S.C., Bott, A. (1998). A new insight into cloud-aerosol interactions: Numerical simulations using a two-dimensional distribution function. J. Aerosol Sci. 29, S785-S786.
- Sandu, A., J.G. Verwer, M. van Loan, G.R. Charmichael, F.A. Potra, D. Dabdub, J.H. Seinfeld (1997). Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems I: Implicit versus explicit. Atmos. Environm. 31, 3151-3166.
- Stockwell W R, Kirchner F, Kuhn M (1997). A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. J. Geophys. Res., 102, 25847-25879.
- Verwer, J.G., Hundsdorfer, W.H., Blom, J.G. (1998). Numerical time integration for air pollution models. CWI Report MAS R-9825, Centre for Mathematics and Computer Science, Amsterdam.
- Wolke, R., O. Knöth (1996). Numerical solution of air pollution models: Aqueous chemistry. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik (ZAMM), Special Issue „ICIAM95“, 5, 551-552. Wolke, R., Knöth, O., Herrmann, H. (2000).
- Numerical treatment of aqueous-phase chemistry in atmospheric chemistry-transport modelling. In: Air Pollution Modeling and Its Application XIV, Kluwer Academic/Plenum Publishers, in press.
- Wurzler, S. (1998). The scavenging of nitrogen compounds by clouds and precipitation: Part II. The effect of cloud microphysical parameterization on model predictions of nitric acid scavenging by clouds. Atmospheric Research 47-48, 219-233.
- Wurzler, S., T.G. Reisin and Z. Levin, (2000). Modification of mineral dust particles by cloud processing and subsequent effects on drop size distributions. J. Geophys. Res. 105, D4, 4501-4512.
- Wurzler, S., A.I. Flossmann, H.R. Pruppacher and S.E. Schwartz (1995). The scavenging of nitrate by clouds and precipitation: I. A theoretical study of the uptake and redistribution of  $\text{NaNO}_3$  particles and  $\text{HNO}_3$  gas by growing cloud drops using an entraining air Luftpaket model. J. of Atm. Chem., 20, 259-280.

## 6. Wesentliche Ergebnisse

Das Arbeitsprogramm war in vier Schwerpunkte gegliedert. Jedes dieser Arbeitspakete fasste die thematisch relevanten Beiträge der einzelnen Teilvorhaben und die daran beteiligten Gruppen zusammen. Wesentliche Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete werden nachfolgend kurz dargestellt und die entsprechenden Publikationen angegeben.

### **API1 Entwicklung von Modellen mit komplexer Mehrphasenchemie und detaillierter Mikrophysik in mehreren Tropfenklassen (*alle Gruppen*)**

***Kopplung von detaillierter Mikrophysik und komplexer Mehrphasenchemie.*** Im Rahmen des Verbundprojektes MODMEP wurde das Luftpaket-Modell SPACCIM (Spectral Aerosol Cloud Chemistry Interaction Model), in dem eine gekoppelte Beschreibung einer detaillierten Mikrophysik und einer komplexen Mehrphasenchemie in einem größen aufgelösten Tropfenspektrum realisiert ist, entwickelt (Wolke et al., 2005). Im Mehrphasenchemie-Modell sind die Flüssigphasen-Konzentrationen zwischen den verschiedenen Tropfenklassen sowohl über die Gasphase als auch über mikrophysikalische Austauschprozesse des Flüssigwassers (z. B., Aggregation, Zerplatzen, Kondensation) gekoppelt. Die mikrophysikalischen Parameter, die für die Mehrphasenchemie benötigt werden, werden vom mikrophysikalischen Modell übernommen. Hierzu wurde ein neues Kopplungsschema entwickelt, das eine Kopplung zwischen komplexer Mehrphasenchemie und unterschiedlichen mikrophysikalischen Modellen

gestattet. Die Rückwirkung (Raoult-Term, Oberflächenspannung) der durch die chemischen Prozesse geänderten Zusammensetzung der Partikel/Tropfen wurde untersucht (Sehili et al., 2005a).

In MODMEP wurde die Kopplung für zwei detaillierte Mikrophysik-Modelle implementiert und getestet: ein Modell mit einer 1D Betrachtung der Mikrophysik (tropfengrößenaufgelöst) und eins mit einer Zwei-Komponenten-Betrachtung der Mikrophysik (tropfen- und partikelgrößenaufgelöst). Im letzteren können Tropfen derselben Größe eine unterschiedliche Partikelmasse haben und daher auch unterschiedliche Gasaufnahmeeigenschaften (Simmel and Wurzler, 2005; Kerkweg et al., 2003). Die Sensitivität und das numerische Verhalten des gekoppelten Modells wurden analysiert. Außerdem wurde untersucht, wie sich eine Verringerung der Anzahl der Tropfenklassen durch Aggregation auf die Simulationsergebnisse auswirkt (Wolke et al., 2005). Bei der Beschreibung der chemischen Reaktionen in der Flüssigphase wird vorausgesetzt, dass eine ideale Lösung vorliegt. Diese Annahme ist i. Allg. nur für größere Tropfen erfüllt. Bei hochkonzentrierten Lösungen müssen Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden. Der Einfluss solcher Aktivitätskoeffizienten auf Mehrphasensysteme wurde analysiert (Müller, 2005a).

Mit SPACCIM sind Untersuchungen des Einflusses der Gasaufnahme und der chemischen Prozesse im Partikel/Tropfen, insbesondere auch auf die Tropfenaktivierung, durchgeführt worden (Tilgner et al., 2005; Sehili et al., 2005a). Zur Beschreibung der chemischen Reaktionen im atmosphärischen Mehrphasensystem wurden sowohl CAPRAM 2.3 (Herrmann et al., 2000) und CAPRAM2.4 (Ervens et al., 2003) als auch der innerhalb des Verbundprojektes entwickelten Mechanismus CAPRAM 3.0 (Herrmann et al., 2005b) genutzt. Durch die verwendete Technik zur Eingabe des chemischen Reaktionssystems sind Änderungen innerhalb der Mehrphasenchemie leicht möglich. Über eine definierte Schnittstelle ist auch das verwendete mikrophysikalische Modell austauschbar. Die Module können direkt in Box-Modellen oder als eine Komponente in Chemie-Transport-Codes genutzt werden. In SPACCIM kann die Bewegung des Luftpaketes entweder dynamisch in Abhängigkeit von der Umgebung berechnet werden oder sie folgt einer vordefinierten Trajektorie, die z. B. vorab mit dem 3D Chemie-Transport-Code LM-MUSCAT berechnet wurde. Der Austausch zwischen Luftpaket und Umgebung wird in parametrisierter Form berücksichtigt. Damit kann die Prozessierung des Aerosols vor der Wolkenbildung, innerhalb der Wolke und bei der Verdampfung detailliert beschrieben werden (Sehili et al., 2005b).

**Modellierung mikrophysikalischer Prozesse.** Zu den betrachteten mikrophysikalischen Prozessen gehören Aktivierung von Aerosolen zu Wolkentropfen, Kondensation/Evaporation, Koagulation/Tropfenzerfall und kollisionsinduzierter Aerosoleinfang durch Tropfen. Für die Behandlung der chemischen Aerosol- und Tropfenzusammensetzung wurden zwei Strategien bei der Diskretisierung des Spektrums verfolgt: Eine 1D Beschreibung der Mikrophysik (tropfengrößenaufgelöst) und eine Zwei-Komponenten-Betrachtung der Mikrophysik (tropfen- und partikelgrößenaufgelöst). In der 1D Version wird von der Hypothese der internen Mischung Gebrauch gemacht. Dabei haben Partikel/Tropfen der gleichen Größe die gleiche chemische Zusammensetzung, wobei sich diese aber über dem Partikelspektrum ändern kann. In der komplexeren Zwei-Komponenten-Version werden 2D-Verteilungen des Partikelspektrums verwendet (Simmel und Wurzler, 2005; Kerkweg et al., 2003). Dabei wird jedem Partikelwassergehalt (äquivalenten Wasserradius) ein Spektrum von äquivalenten Trockenradien der Partikelinhaltsstoffe zugeordnet. Die Verteilung der Partikelinhaltsstoffe kann sich sowohl zeitlich als auch über der Verteilung der Wasserradien ändern.

Die Sensitivität sowohl gegenüber Änderungen von Modellparametern als auch unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen beider mikrophysikalischen Modelle wurde an Szenarien aus der Literatur und an ausgewählten FEBUKO-Episoden untersucht (Simmel et al., 2005; Simmel and Wurzler, 2005).

**Interpretation der FEBUKO-Daten, Ableitung von Testszenarien.** Für die Zielstellung des FEBUKO-Experiments waren nur solche Episoden interessant, bei denen ein „verbundener Fluss“ der Strömung von Goldlauter über die Schmücke nach Gehlberg vorlag (Herrmann et al., 2005a). Für die Auswahl und Charakterisierung dieser Episoden wurden neben großräumigen meteorologischen Analysen auch begleitende Simulationen der Strömungsverhältnisse mit 3D-Modellen (LM mit „feiner“ Auflösung, ASAM) durchgeführt (Heinold et al., 2005). Außerdem ist für einen aussagekräftigen Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Stoffkonzentrationen in Wolkentropfen eine gute Übereinstimmung der mikrophysikalischen Eigenschaften eine wesentliche Voraussetzung. Die Auswahl geeigneter Episoden erfolgte deshalb auf der Basis einer umfangreichen Modellstudie mit dem mikrophysikalischen Modell (Simmel et al., 2005).

Die Modelle wurden zunächst anhand von Szenarien aus der Literatur (z. B. Kreidenweis et al., 2003; Barth et al., 2003) getestet. Aus den FEBUKO-Messungen wurden außerdem neue Szenarien abgeleitet (Sehili et al., 2005a; Tilgner et al., 2005). Die Modelle wurden dann mit Daten aus den Feldkampagnen (wie z. B. Temperatur- und Feuchte, physikalische und chemische Eigenschaften der Aerosolpartikel, Aerosolpartikelgrößenverteilung) initialisiert. Anschließend erfolgte ein Vergleich von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Tropfen/Partikel (z. B. Tropfenanzahlen, Größenverteilungen, Konzentrationen der betrachteten Spezies) außerhalb der Wolke und innerhalb der Wolke, die während der Feldkampagnen beobachtet wurden, mit den von den Modellen prognostizierten Werten (Wolke et al., 2005). Diskrepanzen zwischen Simulation und Beobachtung gaben wesentliche Hinweise sowohl für Verbesserungen oder mögliche Vereinfachungen im Modellsystem als auch für eine bessere Bewertung der verfügbaren Messdaten. Alle Arbeiten zur Szenarien-, Modell- und Mechanismusentwicklung innerhalb von MODMEP wurden in enger Kooperation mit dem Verbundprojekt FEBUKO durchgeführt. Die entwickelten Modelle sind insbesondere zur Interpretation der Feldmessungen genutzt worden (Tilgner et al., 2005). Die vergleichende Diskussion von Messungen und Simulationen führte insgesamt zur Erhöhung des Prozessverständnisses bei Modellierern und Experimentatoren.

## **AP2 Entwicklung angepasster Mehrphasen-Mechanismen und Werkzeugen zu ihrer Implementierung in komplexen Modellen (IfT-Chem, BTU, IfT-Num)**

In CAPRAM3.0 (Herrmann et al., 2005b) wurde das in CAPRAM2.4 (Ervens et al., 2003) behandelte Flüssigphasensystem um wesentliche wasserlösliche Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei und bis zu sechs Kohlenstoffatomen erweitert. Fast 400 neue Reaktionen wurden eingeführt, die insbesondere die organischen Stoffe mit drei und vier Kohlenstoffatomen explizit berücksichtigen. Zum einen wird die direkte Aufnahme dieser Verbindungen aus der Gasphase beschrieben, zum anderen aber auch Lösungsprozesse aus festen Aerosolpartikeln, die als Kondensationskeime wirken. Die Erweiterung des Mechanismus bezieht sich insbesondere auf die Beschreibung der Oxidation organischer Verbindungen in der flüssigen Phase. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Dicarbonsäuren und Hydroxy-Dicarbonsäuren sind erhebliche Konzentrationen dieser Spezies im Wolkenwasser zu erwarten. Entsprechend zur Oxidation von Carbonsäuren (Ameisen-, Essig-, Glyoxyl- und Oxalsäure) durch Radikale bzw. Radikalanionen (z. B. OH, NO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sub>2</sub><sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) werden auch die höheren Analoga Carbonsäuren, (hydroxy-) Dicarbonsäuren in der flüssigen Phase oxidiert.

Die Anwendung komplexer Mehrphasenmechanismen in mehrdimensionalen Wolken- und Chemie-Transport-Codes erscheint gegenwärtig trotz stetig steigender Computerressourcen wenig realistisch. Deshalb besitzt die Entwicklung leistungsfähiger Werkzeuge zur Reduktion komplexer Reaktionsmechanismen große Bedeutung. Die in MODMEP entwickelte Reduktionsmethode ISSA (“Iterative Screening and Structure Analysis”) erreicht dabei eine hohe Effizienz (Mauersberger, 2005). Mit diesem automatisierten Analyse- und Reduktionsverfahren können reduzierte Mehrphasenmechanismen für spezifizierbare Anwendungszwecke abgeleitet werden. Reaktionszyklen werden dabei durch eine Strukturanalyse identifiziert und dann entsprechend berücksichtigt. Das auf der ISSA basierende Programmsystem ist erfolgreich zur Reduktion des CAPRAM2.4-Mechanismus für unterschiedliche Testszenarien angewendet worden.

Eine hohe Flexibilität gegenüber Änderungen im chemischen Mechanismus bzw. dem Austausch des gesamten Reaktionssystems ist dadurch gewährleistet, dass der jeweilige Mechanismus (einschließlich der Phasenübergänge und kinetischen Konstanten) in einer vorgeschriebenen Syntax eingelesen wird. Aus diesen Informationen werden dann die Terme in den Bilanzgleichungen generiert, welche die Gas- und Flüssigphasenchemie sowie den Phasentransfer beschreiben. Hierzu wurde ein Präprozessor implementiert. Die für die impliziten Integrationsverfahren benötigten Jacobimatrizen werden ebenfalls bereitgestellt (als voll- oder schwachbesetzte Matrizen). Zur Beschreibung der chemischen Reaktionen im atmosphärischen Mehrphasensystem wurden sowohl CAPRAM2.3 (Herrmann et al., 2000) und CAPRAM2.4 (Ervens et al., 2003) als auch der innerhalb des Verbundprojektes entwickelten Mechanismus CAPRAM3.0 (Herrmann et al., 2005b) genutzt. Durch die verwendete Technik zur Eingabe des chemischen Reaktionssystems waren Änderungen innerhalb der Mehrphasenchemie leicht möglich.

### **AP3 Kopplung und Zeitintegration (IfT-Num, MPI)**

Die Modellierung von Mehrphasenprozessen führt zu steifen Systemen gewöhnlicher Differentialgleichungen. Für steife Systeme sind die in vielen Modellen verwendeten expliziten Integrationsverfahren (QSSA, explizites Euler-Verfahren) nur für sehr kleine Schrittweiten effizient. Deshalb mussten angepasste voll implizite oder implizit-explizite Integrationsverfahren für die numerische Lösung der Mehrphasensysteme genutzt werden. Für SPACCIM wurden implizite Zeitintegrationsverfahren entwickelt, die alle beteiligten Prozesse gekoppelt integrieren (Wolke et al., 2005). Die Gas- und Flüssigphasenchemie, der Phasentransfer und der Massentransport zwischen den einzelnen Tropfenklassen verursacht durch mikrophysikalische Prozesse werden gekoppelt und implizit integriert. Die implizite Integration erfolgt mit BDF-Methoden (Backward Differential Formula) höherer Ordnung. Hierfür wird eine modifizierte Version des LSODE-Codes (Hindmarsh, 1983) mit speziellen Lösern für die linearen Gleichungssysteme verwendet. Die angepassten direkten Löser für schwachbesetzte lineare Systeme nutzen die spezielle Blockstruktur der zugehörigen Jacobi-Matrix. Außerdem wird ein Algorithmus verwendet, bei dem die Jacobi-Matrix durch das Produkt zweier einfacher strukturierter Jacobimatrizen approximiert wird (Wolke and Knoth, 2002). Bei der Lösung der linearen Gleichungssysteme führt dies zu einer Entkopplung der Phasenübergangsprozesse, der Gas- und Flüssigphasenchemie von den mikrophysikalisch bedingten Massenflüssen. Die Jacobi-Matrizen werden explizit berechnet und in schwachbesetzte Form gespeichert. Modelltests mit Multiphasensystemen unterschiedlicher Komplexität und verschiedener Anzahl von Tropfenklassen zeigen die numerische Robustheit und Effizienz der entwickelten Integrationsverfahren.

In Chemie-Transport-Modellen werden in der Regel die Bilanzgleichungen für dynamische, chemische und Wolkenparameter trotz der starken Kopplung über unterschiedliche Prozesse getrennt prognostiziert. Dabei werden oft nicht nur die mikrophysikalischen von den chemischen Prozessen entkoppelt, sondern auch einzelne Prozesse wie Kondensation/Evaporation, Koagulation/Tropfenzerfall und Gasphasen- bzw. Flüssigphasenreaktionen separat behandelt. Innerhalb dieses Arbeitspaketes wurde untersucht, ob und welche Prozesse mit welchem Genauigkeitsverlust und Effizienzgewinn entkoppelt integriert werden können (Müller, 2005b). Außerdem ist ein neues gekoppeltes Box-Modell zur Beschreibung von Multiphasenprozessen entwickelt worden, bei dem die Mikrophysik und die Mehrphasenchemie einheitlich durch ein großes System von Bilanzgleichungen beschrieben werden (Knoth, 2005). Dieses System wird dann vollständig gekoppelt numerisch gelöst. Das Tropfen/Partikel-Spektrum wird dabei mit einem Diskontinuierlichen Galerkin-Verfahren diskretisiert. Für die Zeitintegration wird ein IMEX-Schema verwendet. Bei dieser Vorgehensweise tritt kein Splitting-Fehler zwischen Mehrphasenchemie und Mikrophysik auf. Dieses Modell wurde in einer Studie mit unterschiedlichen SPACCIM-Versionen verglichen (Sehili et al., 2005a).

#### **AP4 Numerische Behandlung von Wolkenprozessen in mehrdimensionalen Modellen**

Um die räumliche Heterogenität und Dynamik von Wolkenprozessen aufzulösen, sind Eulersche Gittermodelle (hochauflösende Wolken- bzw. Mesoskala-Modelle) erforderlich. Wolken sind dynamische Gebilde mit einer hohen räumlichen und zeitlichen Variabilität. Ein Ziel dieses Arbeitspaketes war eine bessere modellmäßige Beschreibung der Vorgänge an den Wolkenrändern. Hier findet ein Phasenübergang zwischen „Luft“ und „Luft mit Wolkentropfen“ statt. Neben den dynamischen und mikrophysikalischen Prozessen wurden hierbei auch numerische Effekte berücksichtigt. Eulersche Gittermodelle lösen die dynamischen Wolkenränder i. Allg. nicht räumlich auf. Durch die skalige Beschreibung der Wolke in einer Gitterbox kommt es im Bereich der Wolkenränder zu einer künstlichen, numerisch bedingten „Verschmierung“ der Wolkeneigenschaften über die Gitterbox. Dies hat Auswirkungen sowohl für die Berechnung wolkendynamischer und -mikrophysikalischer Parameter, als auch für die Simulation wolkenchemischer Eigenschaften, die eng mit den Gasphasenkonzentrationen der betroffenen Gitterzellen verbunden sind.

Innerhalb von MODMEP wurde ein neues Verfahren entwickelt (Hinneburg and Knoth, 2005), welches zusätzlich den Wolkenrand als Phasengrenze innerhalb einer Modellgitterzelle vorhersagt. Mit der „Volume of Fluid“-Methode ist dann eine anteilige Berechnung von mikrophysikalischen und chemischen Prozessen in der Wolke sowie den Prozessen im wolkenfreien Raum einer Gitterzelle möglich. Für die Realisierung der Mikrophysik und Mehrphasenchemie in mehrdimensionalen Codes wurden außerdem Techniken bereitgestellt und im Chemie-Transport-Modell LM-MUSCAT getestet (Sehili et al., 2005b).

#### **7. Publikationsliste MODMEP**

ERVENS, B., GEORGE, C., WILLIAMS, J.E., BUXTON, G. V., SALMON, G. A., BYDDER M., WILKINSON, F., DENTENER, F., MIRABEL, P., WOLKE, R., AND HERRMANN, H.: CAPRAM2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, **108** (D14), 4426, 2003.

HEINOLD, B., A. TILGNER, W. JAESCHKE, W. HAUNOLD, O. KNOTH, R. WOLKE AND H. HERRMANN: Meteorological characterisation of the FEBUKO hill cap cloud experiments, Part II: Tracer

- experiments and flow characterisation with nested non-hydrostatic atmospheric models, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- HERRMANN, H., R. WOLKE, K. MÜLLER, E. BRÜGGEMANN, T. GNAUK, P. BARZAGHI, S. MERTES, K. LEHMANN, A. MASSLING, W. BIRMILI, A. WIEDENSOHLER, W. WIEPRECHT, K. ACKER, W. JAESCHKE, H. KRAMBERGER, B. SVRCINA, K. BÄCHMANN, J.L. COLLETT JR., D. GALGON, K. SCHWIRN, A. NOWAK, D. VAN PINXTEREN, A. PLEWKA, R. CHEMNITZER, C. RÜD, D. HOFMANN, A. TILGNER, K. DIEHL, B. HEINOLD, D. HINNEBURG, O. KNOTH, A.M. SEHILI, M. SIMMEL, S. WURZLER, G. MAUERSBERGER, Z. MAJDIK AND F. MÜLLER: FEBUKO and MODMEP: Field measurements and modelling of aerosol and cloud multiphase processes, *Atm. Env.*, 2005a, accepted.
- HERRMANN, H., Z. MAJDIK, B. ERVENS, D. WEISE: Halogen production from aqueous tropospheric particles, *Chemosphere*, **52**, 485-502, 2003.
- HERRMANN, H., A. TILGNER, P. BARZAGHI, Z. MAJDIK, S. GLIGOROVSKI, L. POULAIN AND A. MONOD: Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0, *Atm. Env.*, 2005b, accepted.
- HINNEBURG, D., AND O. KNOTH: Non-dissipative cloud transport in Eulerian grid models by the volume-of-fluid (VOF) method, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- KERKWEG, A., S. WURZLER, T. G. REISIN, AND A. BOTT: On the cloud processing of aerosol particles: An entraining air parcel model with two-dimensional spectral cloud microphysics and a new formulation of the collection kernel, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **129**, Part A, 587, 1-18, 2003.
- KNOTH, O.: A parcel model for the combined treatment of microphysical and multiphase chemical processes, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- MAUERSBERGER, G.: ISSA (Iterative Screening and Structure Analysis) – A new reduction method and its application to the tropospheric cloud chemical mechanism RACM/CAPRAM2.4, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- MÜLLER, F.: Evolution of the chemical composition of cloud droplets: The influence of activity coefficients on the size dependent cloud drop concentration development, *Meteor. Zeitschr.*, 2005a, submitted.
- MÜLLER, F.: Splitting error estimation for micro-physical. Part II: Coagulation, breakup and collision aerosol scavenging, *Atm. Env.*, 2005b, submitted.
- MÜLLER, F., F. A. SCHIMMEL, A. CHLOND: A simple bulk cloud microphysical scheme to study aerosol cloud interactions, *Atm. Env.*, 2005c, submitted.
- SEHILI, A.-M., R. WOLKE, O. KNOTH, M. SIMMEL, A. TILGNER AND H. HERRMANN: Comparison of different model approaches for the simulation of multiphase processes, *Atm. Env.*, 2005a, accepted.
- SEHILI, A.-M., WOLKE R., M. SIMMEL, J. HELMERT, W. SCHRÖDER AND E. RENNER: Cloud chemistry modeling: A comparison between parcel and 3-D simulations, In: BORREGO, C. AND NORMAN, A. L. (ed.): *Air Pollution Modeling and Its Application XVII*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, in print, 2005b.
- SIMMEL, M. AND S. WURZLER: Condensation and nucleation in sectional cloud microphysical models based on the Linear Discrete Method, *Atm. Res.*, submitted, 2005.
- SIMMEL, M., K. DIEHL AND S. WURZLER: Numerical simulation of the microphysics of an orographic cloud: Comparison with measurements and sensitivity studies, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- TILGNER, A., B. HEINOLD, A. NOWAK AND H. HERRMANN: Meteorological characterisation of the FEBUKO hill cap cloud experiments, Part I: Synoptic characterisation of measurement periods, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- TILGNER, A., Z. MAJDIK, A.M. SEHILI, M. SIMMEL, R. WOLKE AND H. HERRMANN: SPACCIM: Simulations of the multiphase chemistry occurring in the FEBUKO hill cap cloud experiments, *Atm. Env.*, 2005, accepted.
- WOLKE, R., A.M. SEHILI, M. SIMMEL, O. KNOTH, A. TILGNER AND H. HERRMANN: SPACCIM: A parcel model with detailed microphysics and complex multiphase chemistry, *Atm. Env.*, 2005, accepted.

- WOLKE, R., H. HERRMANN, B. ERVENS, D. HINNEBURG, O. KNOTH, S. WURZLER, G. MAUERSBERGER, AND F. MÜLLER: Modelling of tropospheric multiphase processes: tools and chemical mechanisms (research project MODMEP). *J. Aeros. Sci.*, **32**, (suppl. 1), 743-744, 2001.
- WOLKE R., O. KNOTH, H. HERRMANN: Numerical treatment of aqueous phase chemistry in atmospheric chemistry transport modelling. In: Gryning SE and Schiermeier FA (ed.) *Air Pollution Modeling and Its Application XIV*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 399-407, 2001.
- WOLKE R., O. KNOTH: Time-integration of multiphase chemistry in size-resolved cloud models, *App.l Num. Math.*, **42**, 473-487, 2002.

### ***Dissertationen und Diplomarbeiten***

- HEINOLD, B.: Charakterisierung der Gebirgsüberströmung bei aufliegender Bewölkung am Thüringer Wald, Diplomarbeit, Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Leipzig, 2004.
- SEHILL, A.-M.: Coupling between complex multiphase chemistry and detailed microphysics in a size-resolved cloud model, Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik, Cottbus, 2005, eingereicht.
- TILGNER, A.: Modellrechnungen zur Modifikation der physiko-chemischen Eigenschaften des atmosphärischen Aerosols bei orographischen Wolkenereignissen, Diplomarbeit, Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Leipzig, 2004.

## **8. Verwertbarkeit**

Die innerhalb von MODMEP erzielten Ergebnisse führten zu einer Vertiefung des Verständnisses der Effekte von Mehrphasenprozessen in der Troposphäre, z. B. der Änderung der Oxidationskapazität in der Gasphase verursacht durch Aerosol- und Wolkenprozesse. Die entwickelten Parametrisierungen und Verfahren ermöglichen eine bessere und vollständigere Beschreibung von Mehrphasenprozessen. Die ausgeführten Modellstudien trugen zu einer wesentlichen Bereicherung des Verständnisses des Spurenstoffkreislaufs bei und können für andere Bereiche nützlich sein, z. B. bei Untersuchungen zur Wolkenbildung und zum Strahlungstransport.

Durch das Projekt wurden außerdem verbesserte Methoden und Werkzeuge zur mathematischen Simulation der physikalisch-chemischen Vorgänge der Atmosphäre bereitgestellt. Die entwickelten Mehrphasenchemie-Mechanismen, Module zur Beschreibung mikrophysikalischer Prozesse, Integrationsverfahren und Techniken für Eulersche Gittermodelle sind z. T. bereits im Chemie-Transportmodell LM-MUSCAT implementiert worden und können auch in andere dreidimensionale Chemie-Transport-Modelle übernommen werden. Die Entwicklung und Anwendung von Modellen unterschiedlicher Komplexität erlaubt den Aufbau einer Modellhierarchie, die für unterschiedliche Gebiete der Atmosphärenforschung nutzbar ist.