

Entstehung von Aerosolteilchen durch Nukleation: Schwefelsäure, Cluster und Partikel-Bildungsraten

Kumulative Habilitationsschrift

von

Dr. Andreas Kürten

geb. in Mainz

vorgelegt am Fachbereich Geowissenschaften der
Johann-Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, Deutschland



Juni 2015

Inhaltsverzeichnis

Liste der verwendeten Akronyme	ix
Kurzzusammenfassung	xi
Abstract	xii
I. Zusammenfassende Diskussion	xiii
1. Einleitung	1
2. CLOUD Experiment	7
2.1. CLOUD Kammer und Instrumente	7
2.2. Zusammenfassung bisheriger CLOUD-Ergebnisse	11
3. Experimentelle Methoden zur Messung von Schwefelsäure und neutralen Clustern	15
3.1. Chemisches Ionisations Massenspektrometer (CIMS)	17
3.2. Kalibration des CIMS	23
3.3. CI-APi-TOF-MS	25
4. Bestimmung von Schwefelsäure, Clustern und Nukleationsraten während einiger CLOUD-Experimente	29
4.1. Effekt der Amine auf Nukleation und Partikelwachstum	29
4.2. Nukleation von Schwefelsäure, Wasser und Dimethylamin in CLOUD	31
4.3. Messung neutraler Cluster im ternären System mit Dimethylamin	34
4.4. Binäres und ternäres System mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen	39
5. Ableitung von Nukleationsraten	45
5.1. Beispiel für abgeleitete Partikel-Bildungsraten	46
5.2. Vorangegangene Methode zur Bestimmung der Nukleationsrate	48
5.3. Neue iterative Methode zur Bestimmung von Nukleationsraten	50
6. Zusammenfassung und Ausblick	53
Literaturverzeichnis	57
II. Beigefügte Veröffentlichungen	79

Abbildungsverzeichnis

1.1. Anteil der CCN aus Nukleation und primären Partikeln	2
1.2. Nukleation und Partikelwachstum Schemazeichnung	4
2.1. Foto der CLOUD-Kammer	9
3.1. Schemazeichnung CIMS Ionenquelle	19
3.2. Modifikationen der CIMS Ionenquelle	22
3.3. Box zur Schwefelsäure-Kalibration	24
3.4. Schemazeichnung CI-APi-TOF-MS	26
4.1. Partikelbildungsraten als Funktion von Schwefelsäure bei CLOUD	32
4.2. Partikelbildungsraten als Funktion von DMA und IIN-Anteil	33
4.3. <i>Mass defect plot</i> der neutralen SA-DMA Cluster	36
4.4. Verdampfungsraten des Schwefelsäure-Dimers im binären System	41
5.1. Bildungsraten als Funktion der Partikelgröße für ein DMA Experiment	47
5.2. Iterative Methode zur Ableitung von J	51

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht der verschiedenen CLOUD-Kampagnen	11
3.1. Konzentrationen der benötigten Gase bei der Schwefelsäure-Kalibration . . .	25

Liste der verwendeten Akronyme

AMS	<i>Aerosol Mass Spectrometer</i>
APi-TOF	<i>Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight</i>
ATOFMS	<i>Aerosol Time Of Flight Mass Spectrometer</i>
CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei</i>
CDC	<i>Collision Dissociation Chamber</i>
CERN	Centre Européen pour la Recherche Nucléaire (Europäische Organisation für Kernforschung)
CI	<i>Chemical Ionization</i>
CI-APi-TOF	<i>Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight</i>
CIMS	<i>Chemical Ionization Mass Spectrometer</i> oder Chemische Ionisations Massenspektrometrie
CLOUD	<i>Cosmics Leaving OUtdoor Droplets</i>
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i>
DEG-CPC	<i>Di-Ethylene Glycol-Condensation Particle Counter</i>
DMA	Dimethylamin oder <i>Differential Mobility Analyzer</i>
ELVOC	<i>Extremely Low Volatile Organic Compound</i>
GCR	<i>Galactic Cosmic Ray</i>
GLOMAP	<i>GLOBAL Model of Aerosol Processes</i>
IC	<i>Ion Chromatograph</i>
IIN	<i>Ion Induced Nucleation</i> bzw. Ionen-induzierte Nukleation
IN	<i>Ice Nuclei</i>
KK	Kerminen und Kulmala
LOPAP	<i>LONG Path Absorption Photometer</i>
MS	<i>Mass Spectrometer</i>
NAIS	<i>Neutral Air Ion Spectrometer</i>
NPF	<i>New Particle Formation</i>
PS	<i>Proton Synchrotron</i> (bzw. Protonen-Synchrotron)
PSM	<i>Particle Size Magnifier</i>
PTR-MS	<i>Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer</i>
rf	<i>radio-frequency</i>
RH	<i>Relative Humidity</i>
SA	<i>Sulfuric Acid</i>
sCI	<i>stabilized Criegee Intermediate</i>
slm	<i>standard liters per minute</i>
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
SOA	<i>Secondary Organic Aerosol</i>
TD-CIMS	<i>Thermal Desorption-Chemical Ionization Mass Spectrometer</i>
TOF	<i>Time Of Flight</i>
UV	<i>Ultra Violet</i>

Kurzzusammenfassung

Aerosolteilchen agieren als Kondensationskeime für Wolkentröpfchen (engl. *Cloud Condensation Nuclei*, CCN) oder Eiskristalle und sind deswegen für die Wolken- und Niederschlagsbildung entscheidend. Sowohl die Aerosolpartikel als auch die Wolken können Sonnenlicht effizient streuen, wodurch ein kühlender Effekt auf das Klima ausgeübt wird. Einige der Teilchen, wie z. B. aufgewirbelter Staub oder Seesalz, werden direkt in die Atmosphäre injiziert; der größte Anteil der Teilchen und etwa die Hälfte der CCN werden allerdings durch die Kondensation gasförmiger Substanzen gebildet. Dieser Prozess wird als Nukleation oder Partikelneubildung (engl. *New Particle Formation*, NPF) bezeichnet. Trotz intensiver Forschung ist die NPF noch nicht vollständig verstanden, was an der Komplexität der chemischen Abläufe in der Atmosphäre und an der Schwierigkeit liegt, die relevanten Substanzen bei extrem geringen Mischungsverhältnissen (etwa ein Molekül oder Cluster per 10^{12} bis 10^{15} Moleküle) zu identifizieren und zu quantifizieren. Neben der Frage nach den bei der Nukleation beteiligten Substanzen ist außerdem noch unklar, ob Ionen-induzierte Nukleation ein wichtiger Prozess für das Klima ist. Das CLOUD-Projekt (*Cosmics Leaving Outdoor Droplets*) am CERN soll diesen Fragen nachgehen, indem dort die Partikelbildung in einem Kammer-Experiment unter extrem gut kontrollierten Bedingungen simuliert wird.

Die chemischen Systeme, die in dieser Schrift diskutiert werden, umfassen das binäre ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), das ternäre Ammoniak ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) und das ternäre Dimethylamin ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{NH}$) System. Einige der wesentlichen Ergebnisse von Experimenten an der CLOUD-Kammer werden diskutiert. Diese zeigen, dass das binäre und das ternäre Ammoniak System die atmosphärische Nukleation bei niedrigen Temperaturen erklären können, wohingegen das ternäre Dimethylamin System prinzipiell in der Lage ist, die hohen bodennahen Nukleationsraten bei atmosphärisch relevanten Schwefelsäure-Konzentrationen zu beschreiben. Des Weiteren werden zwei für Nukleationsstudien wesentliche Messmethoden vorgestellt. Das *Chemical Ionization Mass Spectrometer* (CIMS) wird zur Messung von gasförmiger Schwefelsäure verwendet, da H_2SO_4 vermutlich die wichtigste Substanz bei der atmosphärischen Nukleation ist. Das *Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight* (CI-APi-TOF) Massenspektrometer misst Schwefelsäure und neutrale Cluster. Beide Geräte wurden für den Einsatz bei CLOUD optimiert und instrumentelle Entwicklungen wurden in Bezug auf die Ionenquelle vorgenommen, die eine Korona-Entladung verwendet. Außerdem wurden eine Kalibrationseinheit zur Bereitstellung definierter Schwefelsäure-Konzentrationen entwickelt und das CI-APi-TOF aufgebaut. In Bezug auf das ternäre Dimethylamin System werden Nukleationsraten und die ersten Messungen von großen nukleierenden neutralen Clustern präsentiert. Monomer- und Dimer-Konzentrationen der Schwefelsäure, die mit dem CIMS bei tiefen Temperaturen gemessen wurden, dienen der Ableitung der thermodynamischen Eigenschaften bei der Dimer-Bildung im binären und ternären Ammoniak System. Um möglichst exakte Nukleationsraten zu bestimmen, wurde eine neue Methode entwickelt, die es erlaubt, den Effekt der Selbst-Koagulation bei der Nukleation miteinzubeziehen. Die zusammengefassten Studien tragen signifikant zum Verständnis der Partikelneubildung bei.

Abstract

Aerosol particles act as seeds for cloud droplets (Cloud Condensation Nuclei, CCN) or ice crystals and are therefore essential for the formation of clouds and precipitation. Particles and clouds can scatter sunlight efficiently and thus have a net cooling effect on the Earth's climate. Whereas some of the particles, like wind-blown dust or sea salt, are emitted directly to the atmosphere, it is thought that the majority of the particles and about half of the CCN are formed by gas-to-particle conversion. This process is also termed nucleation or new particle formation (NPF). Despite extensive research NPF is not yet fully understood due to the complexity of air chemistry and the difficulties involved in measuring and identifying the relevant compounds at ppqv (parts per quadrillion by volume) to pptv (parts per trillion by volume) levels. Besides the question, which gases are responsible for atmospheric nucleation, it is also not clear whether ion-induced nucleation is a climatically-relevant process. The CLOUD project (Cosmics Leaving OUtdoor Droplets) at CERN deals with these questions by simulating aerosol nucleation in a well-controlled chamber environment.

The chemical systems discussed in this study involve the binary ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), the ternary ammonia ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$), and the ternary dimethylamine ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-(CH}_3\text{)}_2\text{NH}$) systems. Some of the major findings from experiments at the CLOUD chamber are discussed. These indicate that the binary and the ternary ammonia system can explain atmospheric nucleation at low temperatures, while the ternary dimethylamine system can, in principle, explain the high nucleation rates observed near the surface at atmospherically relevant concentrations of sulfuric acid. Furthermore, this study presents two of the essential techniques for nucleation experiments. The Chemical Ionization Mass Spectrometer (CIMS) is used for the measurement of sulfuric acid, which is probably the most important gas involved in atmospheric nucleation, while the Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight (CI-APi-TOF) mass spectrometer measures sulfuric acid and neutral clusters. Both instruments were optimized for being used at CLOUD and the instrument development involves the design of an ion source using a corona discharge, a calibration system for gaseous sulfuric acid and the set-up of a CI-APi-TOF. For the ternary dimethylamine system nucleation rates and first measurements of large nucleating neutral clusters with the CI-APi-TOF are presented. Using sulfuric acid monomer and dimer concentrations measured by the CIMS, the thermodynamics of the dimer formation in the binary and the ternary ammonia system at low temperature are described. Regarding the evaluation of accurate nucleation rates a new method was developed, which allows taking into account the effect of self-coagulation. The summarized studies contribute significantly to the understanding of aerosol formation processes.

Teil I.

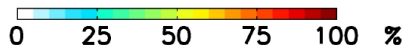
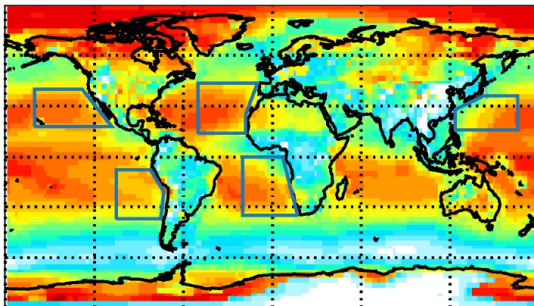
Zusammenfassende Diskussion

1. Einleitung

Die Atmosphäre enthält eine Vielzahl an Spurenstoffen; neben den sogenannten Spurengasen (wie z. B. H_2O , O_3 , SO_2 , CO_2 , CH_4 , N_2O etc.) ist das atmosphärische Aerosol von großer Wichtigkeit. Aerosolpartikel (oder kurz Aerosole) sind in einem Trägergas suspendierte flüssige oder feste Teilchen mit Durchmessern von etwa 1.5 nm (1.5×10^{-9} m) bis 100 μm (1×10^{-4} m) ([Seinfeld and Pandis, 2006]). Als Aerosol werden die Teilchen zusammen mit ihrem Trägergas bezeichnet. In Bezug auf das globale Klima üben Aerosole durch ihre Fähigkeit, elektromagnetische Strahlung zu streuen und zu absorbieren, einen direkten Effekt aus ([Liepert, 2002], [Andreae et al., 2005], [Ramanathan et al., 2007]). Der stärkere Klimaeffekt folgt allerdings daraus, dass sie als Wolken-Kondensationskeime (engl. *Cloud Condensation Nuclei*, kurz CCN) fungieren ([Lohmann and Feichter, 2005]). CCN sind solche Teilchen, die entweder aufgrund ihrer Größe oder ihrer chemischen Eigenschaften für die Aktivierung zu Wolkentröpfchen bei geringer Wasserdampf-Übersättigung geeignet sind ([Dusek et al., 2006]). Auch für die Bildung von Eiskristallen sind bei vielen atmosphärischen Bedingungen Aerosolteilchen nötig (sogenannte *ice nuclei*, kurz IN); diese werden hier allerdings nicht weiter diskutiert. Aerosolpartikel können entweder direkt in die Atmosphäre gelangen (primäres Aerosol), z. B. Staub, Seesalz, Pollen etc., oder sie können in der Atmosphäre durch die Kondensation schwerflüchtiger Gase neu gebildet werden. Der Partikel-Neubildungsprozess wird als Nukleation bezeichnet und führt zunächst zur Entstehung von Agglomeraten, die nur wenige Moleküle beinhalten und zwischen 1 und 2 Nanometer groß sind. Die Teilchen, die durch Nukleation entstanden sind, dominieren global gesehen die Aerosol-Anzahlkonzentration. Da die Teilchen allerdings bis auf etwa 50 Nanometer anwachsen müssen, um als CCN in Frage zu kommen, und beim Anwachsen Verluste aufgrund von Koagulation auftreten, beträgt der Anteil, der durch Nukleation entstandenen CCN, etwa 50%. Der andere Teil resultiert aus den primären Teilchen ([Merikanto et al., 2009]). Die Zahl von 50% stammt aus Modellrechnungen für niedrige Wolken bei einer Übersättigung von 0.2% ([Merikanto et al., 2009]). Abbildung 1.1 zeigt einen Vergleich zwischen den CCN aus Nukleation (linke Seite der Abbildung) und primären Quellen (rechte Seite der Abbildung). Auffällig ist dabei neben dem hohen Gesamtanteil der CCN, die durch Nukleation entstehen, die Tatsache, dass in einigen Gegenden der Erde diese Fraktion bei fast 100% liegt. Da jedoch die Mechanismen der Nukleation und des weiteren Partikelwachstums noch nicht genau verstanden sind, besteht noch eine relative hohe Unsicherheit bezüglich des Klimaeffekts durch Partikelneubildung ([Boucher et al., 2013]).

Abbildung 1.2 zeigt schematisch den Ablauf von der Nukleation bis zur Aktivierung des neu gebildeten Teilchens. Der erste Schritt besteht darin, dass zwei geeignete Moleküle kollidieren und ein Dimer bilden. Dieses wird in vielen Fällen rasch wieder verdampfen, kann

A: CCN(0.2%) contribution from nucleation



B: CCN(0.2 %) contribution from Primaries

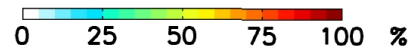
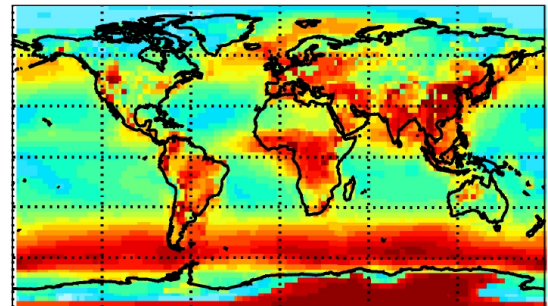


Abbildung 1.1.: (A) Anteil der CCN, die aus Nukleation hervorgegangen sind (bei 0.2% Übersättigung). (B) Anteil der CCN aufgrund der primären Teilchen (bei 0.2% Übersättigung). Die gezeigten Daten des GLOMAP-Modells beziehen sich auf eine Höhe von 460 bis 1100 m ([Merikanto et al., 2009]).

aber bei geeigneten Bedingungen durch die Kollision eines weiteren Moleküls zu einem Trimer anwachsen. Auch die Bildung eines Tetramers aus zwei Dimeren ist prinzipiell möglich. Weiteres Anwachsen der Cluster erfolgt durch Kollisionen und Anlagerung von anderen Molekülen und Clustern. Konkurrierend zur Kondensation und Koagulation ist das Abdampfen relativ schwach gebundener Moleküle und auch das Zerbrechen eines Clusters in Bruchstücke, die aus mehreren Molekülen bestehen, prinzipiell möglich ([Ortega et al., 2012]). Ebenso kann die Koagulation mit präexistentem Aerosol erheblich zu den Verlusten der kleinsten Cluster und Partikel beitragen, deren Anwachsen zu CCN dadurch unterbunden wird ([Pierce and Adams, 2007]).

Wachsen die entstandenen Cluster allerdings weiter an, kann eine kritische Größe erreicht werden. Diese liegt vor, wenn die Wahrscheinlichkeit für das weitere Anwachsen des Clusters/Partikels mindestens so groß ist, wie die für das Abdampfen eines Moleküls. Man geht davon aus, dass die kritische Größe zwischen 1 und 2 Nanometern liegt ([Kulmala et al., 2013]). Allerdings ist es auch möglich, dass bereits zwei Schwefelsäure-Moleküle mit ein oder zwei weiteren Dimethylamin-Molekülen ein stabiles Teilchen bilden ([Kürten et al., 2014]). Allgemein kann gesagt werden, dass die kritische Größe von mehreren Parametern abhängt, vor allem aber von den beteiligten Substanzen und der Temperatur. Die Temperatur beeinflusst vor allem die Verdampfungsraten, die mit fallender Temperatur rasch abnehmen und somit zu einer erhöhten Cluster-Stabilität und Nukleationsrate führen. In der Troposphäre ist an der Partikelneubildung in den meisten Fällen sehr wahrscheinlich nicht nur eine Substanz beteiligt, sondern mindestens zwei oder drei. Man spricht dann von binärer bzw. ternärer Nukleation. Atmosphärische Beobachtungen zeigen typischerweise eine Korrelation zwischen der Nukleationsrate (Teilchen-Neubildungsrate in $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) und der Konzentration von gasförmiger Schwefelsäure ([Weber et al., 1997], [Kulmala et al., 2004], [Fiedler et al., 2005], [Sihto et

al., 2006], [Kuang et al., 2008], [Paasonen et al., 2010]). Deshalb wird im allgemeinen davon ausgegangen, dass Schwefelsäure maßgeblich an der Nukleation beteiligt ist, obwohl die Konzentrationen von H_2SO_4 sehr gering sind und typischerweise maximal bei $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ liegen. Regionen, in denen Schwefelsäure wahrscheinlich keine dominante Rolle spielt, könnten solche sein, in denen hohe Konzentrationen von Iodoxiden auftreten, wie z. B. in Küstengebieten ([Hoffmann et al., 2001], [O'Dowd and Hoffmann, 2005]).

Schwefelsäure besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck, der im Zusammenspiel mit Wasser weiter herabgesetzt wird. Gasphasen-Substanzen, die einen niedrigen Dampfdruck besitzen, sind prinzipiell für die Teilchen-Neubildung prädestiniert. Da Wasser typischerweise in hohen Konzentrationen auftritt, wurde die binäre Nukleation aus Schwefelsäure und Wasser ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) als Möglichkeit diskutiert, um die atmosphärische Nukleation zu erklären. Weitere Substanzen, die möglicherweise relevant sind, sind die ternären Komponenten Ammoniak ([Ball et al., 1999], [Kirkby et al., 2011]), Amine ([Kurtén et al., 2008], [Chen et al., 2012], [Almeida et al., 2013]) oder Oxidationsprodukte organischer Substanzen ([Hoffmann et al., 1998], [Zhang et al., 2004], [Metzger et al., 2010], [Riccobono et al., 2012], [Ehn et al., 2014]). Neben der Frage nach den beteiligten Substanzen wird in der Literatur auch der Einfluss anderer Parameter diskutiert, z. B. die Temperatur, die relative Feuchte ([Hamed et al., 2011]), der Druck ([Wedekind et al., 2008]) und die Kondensations-/Koagulationssenke durch präexistentes Aerosol ([Dal Maso et al., 2002]). Unter Berücksichtigung einiger dieser Parameter, gelingt es, relativ zuverlässige Prognosen zu treffen, ob an einem bestimmten Tag Nukleation zu erwarten ist, oder nicht; wobei vor allem die zu erwartende Schwefelsäure-Konzentration eine entscheidende Rolle spielt ([Nieminen et al., 2015]).

Beobachtungen und Langzeittrends von Nukleation für die boreale Region in Finnland sind durch Nieminen et al. (2014) und für Beobachtungen in Europa durch Kerminen et al. (2010) zusammengefasst ([Nieminen et al., 2014], [Kerminen et al., 2010]). Immer noch unklar ist, welche chemischen Systeme in einer bestimmten Region den Nukleationsprozess dominieren, obwohl auf diesem Gebiet erhebliche Fortschritte gemacht wurden, unter anderem, weil sich die Messtechnik in den letzten Jahren stark verbessert hat. Bezüglich der relevanten Prozesse ist z. B. ein Säure-Base-Modell in der Lage, anhand von Schwefelsäure-Konzentrationen und der Konzentration von Ammoniak und Aminen die gemessenen Nukleationsraten für städtische Gebiete zu reproduzieren ([Chen et al., 2012]). Es ist allerdings davon auszugehen, dass nicht an allen Orten der Atmosphäre immer die gleichen Substanzen relevant sind, sondern diese je nach Region und Temperatur (bzw. Höhe in der Atmosphäre) einen unterschiedlich starken Einfluss haben.

Neben der Fragestellung nach den an der Nukleation beteiligten Substanzen ist die Rolle der Ionen beim Teilchen-Neubildungsprozess noch nicht abschließend geklärt. Deren Fähigkeit als Kondensationskeim bei der Bildung von Wassertröpfchen in stark übersättigter Umgebung zu fungieren, wurde im Jahr 1911 von C. T. R. Wilson mit der Wolkenkammer (engl. *cloud chamber*) experimentell belegt ([Wilson, 1911], [Das Gupta and Ghosh, 1946]). Physikalisch wird die stabilisierende Wirkung der Ionen bei der Partikelbildung durch den Thomson-Term in der Kelvin-Gleichung ausgedrückt ([Thomson, 1906], [Curtius et al., 2006]). Darin wird allerdings

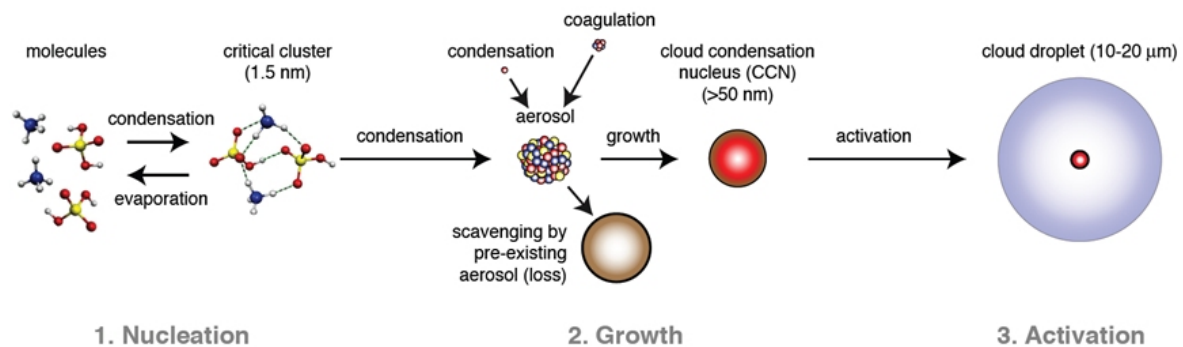


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung von Aerosol-Nukleation, Partikelwachstum und Aktivierung eines Teilchens zum Wolkentropfen (Abbildung von J. Kirkby).

angenommen, dass jedes Ion einen stabilisierenden Effekt hat; die Chemie der beteiligten Substanzen ist somit nicht berücksichtigt, was unter Umständen zu einer Überschätzung der Nukleationsrate führen kann. Aus diesem Grund sowie der allgemeinen Limitierungen der klassischen Nukleationstheorie (engl. *classical nucleation theory*) sind Experimente nötig, um die Ionen-induzierte Nukleation (engl. *ion induced nucleation*, IIN) zu untersuchen.

Feldmessungen deuten darauf hin, dass die IIN in Bodennähe eine eher untergeordnete Rolle spielt ([Eisele et al., 2006], [Iida et al., 2006], [Manninen et al., 2009]). Allerdings ist es aufgrund der dynamischen Bedingungen in der Atmosphäre schwierig, den neutralen und den Ionen-induzierten Prozess durch direkte Messungen voneinander zu unterscheiden ([Kerminen et al., 2007]). Eine Studie zeigt jedoch, dass die IIN die beobachtete Nukleation in der oberen Troposphäre erklären kann ([Lee et al., 2003]), was unter anderem deswegen plausibel erscheint, weil die Ionisationsrate durch galaktische kosmische Strahlung mit der Höhe zunimmt ([Usoskin et al., 2004]). Zusammenfassende Diskussionen über IIN sind an anderer Stelle zu finden ([Hirsikko et al., 2011], [Li et al., 2015]).

Trotz des kontrovers diskutierten Effekts der Ionen zeigt eine Vielzahl von Beobachtungen über verschiedenste Zeitskalen eine Korrelation zwischen Klimaparametern und der Intensität der galaktisch kosmischen Strahlung ([Kirkby, 2007]). Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass z. B. über die IIN und die damit verbundene Änderung der CCN die Ionen einen Klimaeffekt ausüben ([Carslaw et al., 2002]). Um dieser Frage nachzugehen, wurde das CLOUD-Projekt (*Cosmics Leaving Outdoor Droplets*) am CERN gestartet, um unter gut kontrollierten Bedingungen den Einfluss der Ionen auf die Partikel-Neubildung und deren Wachstum zu untersuchen und um allgemein die Nukleation im Detail zu studieren (Kapitel 2). Labor- bzw. Kammerexperimente bezüglich Nukleation werden benötigt, um die zugrunde liegenden Prozesse besser zu verstehen. Andere theoretische Ansätze, wie die Verwendung von quantenchemischen Rechnungen ([Kurtén et al., 2008]), *Molecular Dynamics*-Studien ([Loukonen et al., 2014]) und auch die klassische Nukleationstheorie, stoßen hingegen rasch an ihre Grenzen, wenn es darum geht, die komplexen Prozesse in Mehrkomponenten-Systemen zu simulieren ([Zhang et al., 2012]).

Diese Schrift und die damit verbundenen Publikationen beschäftigen sich mit Experimenten an der CLOUD-Kammer. Das CLOUD-Projekt und einige wesentliche Ergebnisse werden deshalb in Kapitel 2 beschrieben. Die chemischen Systeme, die hauptsächlich thematisiert werden, sind das binäre System ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) und die ternären Systeme mit Ammoniak ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) und Dimethylamin ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{NH}$). Ein wesentlicher Aspekt bei den durchgeführten Messungen ist die exakte Bestimmung der Konzentration gasförmiger Schwefelsäure oberhalb von etwa $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und auch die Messung neutraler Cluster. Die dazu benötigten Methoden werden in Kapitel 3 thematisiert und sind in den angefügten Publikationen näher beschrieben ([Kürten et al., 2011], [Kürten et al., 2012], [Kürten et al., 2014]). Die wissenschaftlichen Ergebnisse für die oben genannten chemischen Systeme sind in Kapitel 4 zusammengefasst und wurden ebenfalls publiziert ([Almeida et al., 2013], [Kürten et al., 2014], [Kürten et al., 2015a]). Eine neuentwickelte Methode zur Bestimmung der Nukleationsraten wird in Kapitel 5 vorgestellt und wurde vor Kurzem veröffentlicht ([Kürten et al., 2015b]).

Um die eigene Beteiligung an den referenzierten Publikationen darzulegen, sind diese fett gedruckt. Wenn dies der Fall ist, handelt es sich entweder um eine Erstautoren-, eine Ko-Autoren-Veröffentlichung oder eine Abschlussarbeit, die unter der direkten Betreuung des Verfassers dieser Schrift angefertigt wurde.

2. CLOUD Experiment

2.1. CLOUD Kammer und Instrumente

Das *Cosmics Leaving OUTdoor Droplets* (CLOUD) Experiment der Europäischen Organisation für Kernforschung (CERN) befasst sich mit der Fragestellung, ob es einen Zusammenhang zwischen der atmosphärischen Ionisationsrate und dem Klima gibt und durch welchen Mechanismus dieser hervorgerufen werden könnte. Ein möglicher Zusammenhang könnte darin bestehen, dass die Aerosolbildung durch Nukleation aufgrund der Präsenz von Ionen begünstigt wird ([Kirkby, 2007]). Höhere Ionisationsraten (z. B. durch eine höhere Intensität der galaktisch kosmischen Strahlung, engl. *Galactic Cosmic Rays*, GCR) könnten somit zu einer vermehrten Partikelbildung (oder evtl. auch zu einem schnelleren Wachstum der Teilchen) führen. Aufgrund der höheren Teilchenkonzentration könnten wiederum vermehrt *Cloud Condensation Nuclei* (CCN) gebildet werden, welche das Klima über die Strahlungseigenschaften der Wolken beeinflussen ([Lohmann and Feichter, 2005]).

Um die eingehende Fragestellung zu beantworten, ob sich Teilchen unter den natürlichen atmosphärischen Bedingungen vermehrt bilden, wenn Ionen vorhanden sind, sind hohe Anforderungen an das Experiment gestellt. CLOUD hat den Anspruch, die Experimente möglichst nahe an den natürlichen Konzentrationen der Spurenstoffe durchzuführen. Diese sind sehr gering, so liegt die Konzentration von Schwefelsäure in Bodennähe typischerweise bei maximal $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Um die hohen Nukleationsraten in der atmosphärischen Grenzschicht erklären zu können, müssen neben Schwefelsäure und Wasserdampf weitere Substanzen bei der Nukleation beteiligt sein. Die Konzentration solcher ternären Stoffe liegt sehr wahrscheinlich in einem ähnlichen Bereich wie die der Schwefelsäure. Daher muss CLOUD in diesem Punkt zwei wesentliche Voraussetzungen erfüllen. Erstens, müssen sehr empfindliche Instrumente vorhanden sein, die die Substanzen selektiv und mit hoher Präzision quantitativ bestimmen können. Zweitens, muss die Kontamination mit möglicherweise relevanten Stoffen deutlich unterhalb der genannten Konzentration liegen, denn ansonsten ist nicht auszuschließen, dass Nukleation unkontrolliert herbeigeführt wird. Aus diesem Grund wurde die CLOUD-Kammer aus elektrolytiertem Edelstahl angefertigt. Des Weiteren wurde darauf geachtet, keinerlei Kunststoffteile zu verbauen, um das Ausgasen von möglicherweise störenden Stoffen zu minimieren und elektrostatische Aufladung, wie sie in Teflonkammern auftritt, zu unterbinden.

Die Kammer ist zylindrisch und besitzt ein Volumen von 26.1 m^3 . Abbildung 2.1 zeigt die Kammer im Herbst des Jahres 2013 während der CLOUD8-Kampagne. In der Abbildung ist zu erkennen, dass sie von einer dicken Schicht aus Isolationsmaterial umgeben ist (engl. *thermal housing*). Zwischen der Kammer und der Isolierung wird exakt temperierte Luft zirkuliert, die von einem Klimagerät bereitgestellt wird. Damit lässt sich die Tempe-

ratur im Inneren der Kammer auf eine Genauigkeit von wenigen hundertstel Grad Celsius kontrollieren. Diese hohe Temperaturstabilität ist erforderlich, da Nukleationsprozesse stark temperaturabhängig sind und in der Experimentierhalle am CERN aufgrund des Tagesgangs nennenswerte Schwankungen der Temperatur auftreten. Die Kammer wurde in einigen Experimenten bis auf -65 °C gekühlt und kann zum Reinigen bis auf 100 °C geheizt werden. Zu diesem Zweck können zwischen den Experimenten außerdem hohe Ozon-Konzentrationen generiert und die Innenwände mit hochreinem Wasser aus einem Hochdruckreiniger gespült werden.

Die Nukleationsexperimente erfordern in den meisten Fällen das Vorhandensein von gasförmiger Schwefelsäure. Diese wird im Inneren der Kammer in einer photochemischen Reaktionskette gebildet (Abschnitt 3). Um die Kammer durch das benötigte UV-Licht nur möglichst gering zu erwärmen, wird das Licht mit Hilfe von über 250 Fasern durch die obere Abdeckung der Kammer eingeleitet. Dadurch verändert sich die Temperatur mit dem Einschalten des Lichts nur minimal ([Kupc et al., 2011]). Das UV-Licht bewirkt die Photolyse von O_3 , welches von einem Ozongenerator erzeugt wird. Das photolytisch erzeugte O^1D bildet mit H_2O Hydroxyl-Radikale, welche wiederum über die Reaktion mit SO_2 sowie mit O_2 und H_2O zur Bildung von Schwefelsäure führen (Abschnitt 3). Um die Vorläufergase bereitzustellen, werden diese über Edelstahl-Zuleitungen in die Kammer hineingegeben. Die Luft zur Versorgung der Kammer entsteht aus kryogenem Stickstoff und Sauerstoff, die nach dem Verdampfen im Verhältnis 79:21 gemischt werden. Ein variabler Teil der Luft wird durch ein Nafion-Befeuchtungssystem geleitet, das mit hochreinem Wasser befüllt ist und dessen Reservoir mit UV-Licht beleuchtet wird, um biologische Aktivität zu unterbinden. Andere Spurengase wie SO_2 , NH_3 oder $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (Dimethylamin) können nach Bedarf über eigene Zuleitungen eingelassen werden. Die Gase werden üblicherweise vorab verdünnt und bei relativ hohen Flüssen eingeleitet, um die Inhomogenität der Spurengas-Konzentrationen beim Eintritt in die Kammer möglichst klein zu halten. Die Konzentrationen lassen sich durch Massenflussregler (engl. *mass flow controller*) kontrollieren. Um eine möglichst homogene Verteilung aller Gase und der Ionen zu erzielen, ist die Kammer mit zwei Ventilatoren ausgestattet. Diese werden durch magnetische Kupplungen an der Kammer Ober- und Unterseite angetrieben [Voigtländer et al., 2012]. Üblicherweise beträgt der Gesamt-Gasfluss in die Kammer 150 L min^{-1} . Zusammen mit dem Kammervolumen von 26.1 m^3 ergibt sich dadurch eine Verlustrate durch Verdünnung von $9.6 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. Für die erzeugte Schwefelsäure ist dies aber nicht der Haupt-Verlustprozess, da dieser durch die Wandverluste dominiert wird. Diese lassen sich experimentell zu einer Verlustrate von etwa $2 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ bestimmen. Bei ausgesprochen starker Nukleation kann zudem die Kondensation der Schwefelsäure auf den gebildeten Teilchen zu einem weiteren relevanten Verlustfaktor werden. Im Endeffekt stellt sich einige Zeit nach dem Einschalten des UV-Lichts eine nahezu konstante H_2SO_4 -Konzentration ein, wenn die Produktionsrate der Verlustrate entspricht (Abschnitt 3).

Eine Spezialität der CLOUD-Kammer besteht darin, dass der Effekt der Ionen bei der Nukleation gezielt unterbunden werden kann. Normalerweise liegt die Ionisationsrate in Bodennähe bei etwa $2\text{ Ionenpaaren cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$, woraus sich eine Gleichgewichts-Konzentration

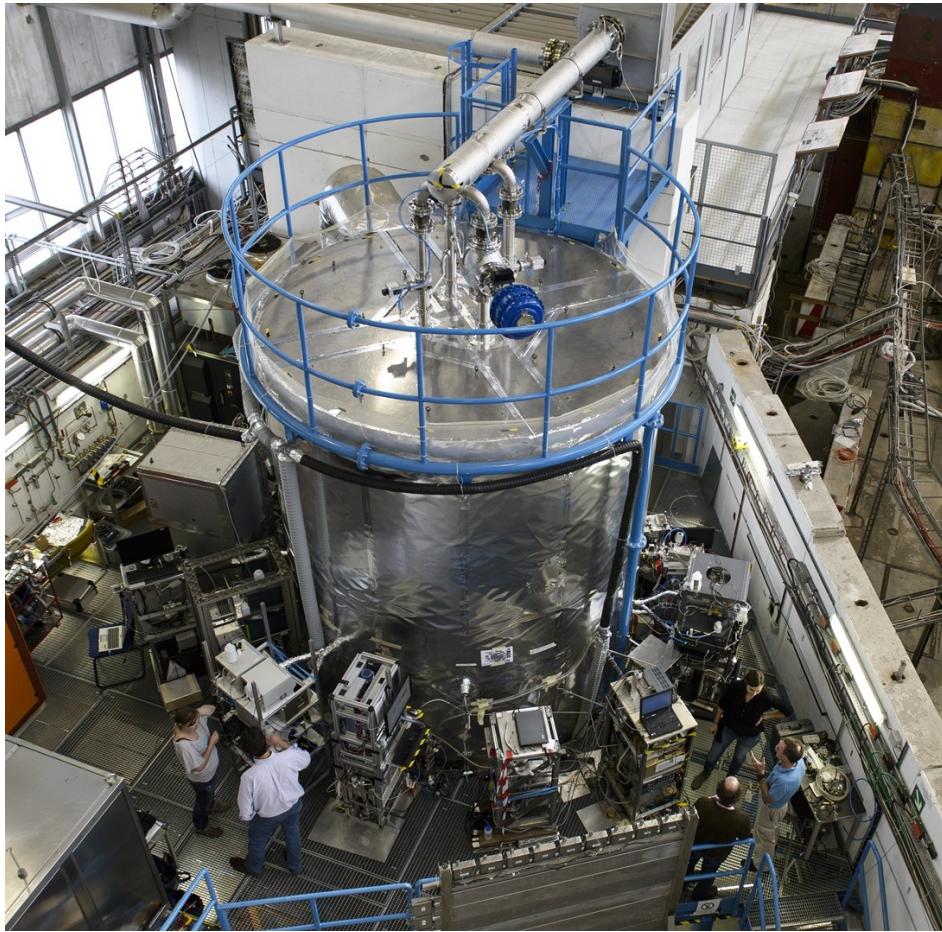


Abbildung 2.1.: CLOUD Kammer aufgenommen im Jahr 2013 (Quelle: CERN, modifiziert).

von etwa 500 Ionenpaaren cm^{-3} für die beiden Polaritäten ergibt ([Duplissy et al., 2010], [Franchin et al., 2015]). Die natürliche Ionisation lässt sich auch in der CLOUD-Kammer nicht abschalten, allerdings können mit Hilfe von Elektrodengittern (engl. *transparent field cage electrodes*), die im Inneren der Kammer an deren Ober- und Unterseite angebracht sind, die entstandenen Ionen innerhalb kurzer Zeit (< 1 s) entfernt werden. Dazu wird ein starkes elektrisches Feld der Stärke 20 kV/m ($+30$ bzw. -30 kV an der Ober- bzw. Unterseite) erzeugt. In diesem Zustand kann die rein neutrale Nukleation untersucht werden, da die Lebenszeit der Ionen zu kurz ist, um einen Effekt auf die Nukleation auszuüben. Möchte man Partikelneubildung unter dem Mitwirken der Ionen untersuchen, werden die Elektrodengitter elektrisch geerdet. Dann wird die Nukleation unter GCR-Bedingungen untersucht. Mit Hilfe des Protonen-Synchrotrons (PS) am CERN lässt sich die Ionisationsrate in der CLOUD-Kammer im Vergleich zur galaktisch kosmischen Strahlung am Erdboden um mehr als das zehnfache erhöhen. Dazu wird die Kammer einem defokussierten Pionenstrahl (3.5 GeV/c π^+) des PS ausgesetzt und es können Bedingungen bezüglich der Ionisation simuliert werden, wie sie in der oberen Troposphäre oder der Stratosphäre vorliegen ([Usoskin et al., 2004]).

Neben der CLOUD-Kammer sind die damit verbundenen Messgeräte ein zentraler Teil des Experiments. Diese sind über Edelstahl-Leitungen mit der Kammer verbunden (Abbildung 2.1). Die Zuleitungen ragen etwa einen halben Meter in das Innere der Kammer, damit die gesammelte Luft möglichst unbeeinflusst von den Wänden ist. Das Sammeln der Luft erfolgt von der vertikalen Dimension aus gesehen auf halber Höhe, so dass die auf null Volt liegenden Einlassrohre das elektrische Feld nicht nennenswert stören, wenn an den Elektrodengittern ± 30 kV anliegen. Ein leichter Überdruck (ca. 5 hPa) im Kammerinneren gegenüber dem Außendruck sorgt dafür, dass keine Kontamination der Kammer eintritt, wenn ein Einlass kurzzeitig geöffnet wird, um ein Messgerät anzuschließen.

Die Geräte decken eine Vielzahl an Parametern ab. Die Temperatur und der Kammerdruck werden gemessen und die relative Feuchte wird über die Taupunkt-Temperatur mit Hilfe hochpräziser Taupunktspiegel bestimmt. Die Mischungsverhältnisse der Spurengase SO_2 und O_3 werden mit kommerziellen Gasmonitoren, die Partikel-Konzentrationen sowie -Größenverteilungen mit Kondensationskernzählern (engl. *Condensation Particle Counter*, CPC) und Differentiellen Mobilitätsanalysatoren (engl. *Differential Mobility Analyzer*, DMA) gemessen. Insbesondere die Entwicklung der CPCs hin zu Geräten mit geringen unteren Nachweisgrenzen führte zu einem umfassenden Erkenntnisgewinn im Rahmen des CLOUD-Experiments. Mit Hilfe des *Particle Size Magnifiers* (PSM) und der *Diethylene Glycol* CPCs (DEG-CPCs) können Teilchen ab einem Mobilitätsdurchmesser von etwa 1.2 nm detektiert werden ([Iida et al., 2009], [Vanhanen et al., 2011], [Wimmer et al., 2013]). Die Größenverteilung der Ionen und geladenen Partikel sowie der neutralen Teilchen kann mit dem *Neutral Air Ion Spectrometer* (NAIS, [Mirme and Mirme, 2013]) gemessen werden. Spurengas-Messungen umfassen die Detektion von organischen Substanzen und Ammoniak mit einem *Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer* (PTR-MS, [Norman et al., 2007], [Schnitzhofer et al., 2014]) sowie von Ammoniak und Dimethylamin mit einem *Long Path Absorption Photometer* (LO-PAP, [Bianchi et al., 2012]) und einem *Ion Chromatograph* (IC, [Praplan et al., 2012]). Zentraler Bestandteil von CLOUD ist das *Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight-Mass Spectrometer* (APi-TOF-MS), mit dem die chemische Identität und die relative Konzentration von Ionen und -Clustern bestimmt werden kann ([Junninen et al., 2010], [Ehn et al., 2011]). Dies gelingt durch das hohe Massenaufhebungsvermögen von bis zu etwa 4500 Th/Th und die hohe Massengenauigkeit (besser als 10 ppm). Die Isotopensignatur der im Massenspektrum auftretenden Signale trägt außerdem dazu bei, die elementare Zusammensetzung der Ionen zu ermitteln. Zur Auswertung des Massenspektrums dient die Software tofTools, eine Entwicklung der Universität Helsinki, Finnland ([Junninen et al., 2010]). Eines der neuesten bei CLOUD eingesetzten Geräte ist das *Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight-Mass Spectrometer* (CI-APi-TOF-MS), mit dessen Hilfe Schwefelsäure und hochoxidierte organische Verbindungen sowie neutrale Cluster aus z. B. Schwefelsäure und Dimethylamin quantitativ bestimmt werden können (Abschnitt 3.3, [Jokinen et al., 2012], [Ehn et al., 2014], [Kürten et al., 2014]). Die Schwefelsäure-Konzentration wird außerdem mit dem *Chemical Ionization Mass Spectrometer* (CIMS) gemessen (Abschnitt 3.1, [Kürten et al., 2011]).

Kampagne	Monat	Jahr	Ziele
CLOUD1	Nov./Dez.	2009	Testkampagne
CLOUD2	Jun./Jul.	2010	Binäre und ternäre NH ₃ Nukleation
CLOUD3	Okt./Nov.	2010	Binäre und ternäre NH ₃ Nukleation
CLOUD4*	Jun./Jul.	2011	Pinandiol und Dimethylamin ternäre Nukleation
CLOUD5*	Okt./Nov.	2011	Binäre und ternäre NH ₃ Nukleation bei niedrigen Temperaturen
CLOUD6	Jun.	2012	erste CLOUDy-Messungen
CLOUD7*	Okt.-Dez.	2012	NH ₃ , Dimethylamin und α -pinen Nukleation
CLOUD8	Okt.-Dez.	2013	Nukleation bei geringer [H ₂ SO ₄] & CLOUDy-Messungen
CLOUD9	Sep.-Nov.	2014	CLOUDy-Messungen

Tabelle 2.1.: Übersicht der verschiedenen CLOUD-Kampagnen (aus [CLOUD Collaboration, 2014], modifiziert). Einige Ergebnisse der mit einem * gekennzeichneten Kampagnen werden in Kapitel 4 näher erläutert. Die Bezeichnung CLOUDy steht für Kampagnen, bei denen nicht die Nukleation, sondern die Aktivierung von Aerosolteilchen zu Wolkenelementen im Vordergrund stand.

2.2. Zusammenfassung bisheriger CLOUD-Ergebnisse

Bislang (Stand Mai 2015) wurden insgesamt 9 CLOUD-Messkampagnen (mit CLOUD1 bis CLOUD9 bezeichnet) durchgeführt (Tabelle 2.1). Vor CLOUD1 fand zudem eine Pilot-Kampagne statt, die allerdings nicht an der heute verfügbaren Kammer erfolgte und deshalb hier nicht weiter diskutiert wird ([Duplissy et al., 2010]).

Die ersten drei CLOUD-Kampagnen (CLOUD1 bis CLOUD3) befassten sich mit dem binären (H₂SO₄-H₂O) und dem ternären Ammoniak (H₂SO₄-H₂O-NH₃) System. Der Temperaturbereich umfasst umfangreiche Messungen bei 248 K, 278 K und bei 292 K; die relative Feuchte war konstant bei 38%. Ferner wurden während CLOUD3 einige wenige Messungen bei 268 K und 258 K durchgeführt. Die Ionenkonzentrationen wurden bei den Experimenten variiert (Abschnitt 2.1) und es zeigte sich, dass für die genannten chemischen Systeme und Bedingungen eine positive Korrelation zwischen der Nukleations- und der Ionisationsrate besteht ([Kirkby et al., 2011]). Ein weiteres wichtiges Ergebnis war, dass die Hinzugabe von Ammoniak die Nukleationsraten erheblich steigert, dass aber sowohl das binäre als auch das ternäre NH₃ System die beobachteten hohen Nukleationsraten in Bodennähe bei 278 K, auch unter der Berücksichtigung der Ionen, nicht erklären kann ([Kirkby et al., 2011]).

Während CLOUD4 wurden anstelle von Ammoniak die ternären Substanzen Pinandiol (C₁₀H₁₈O₂) und Dimethylamin ((CH₃)₂NH, im folgenden kurz DMA) in die Kammer gegeben. Die Experimente zielten darauf ab, die hohen bodennahen Nukleationsraten zu erklären. DMA wurde ausgewählt, weil vorangegangene theoretische Betrachtungen ([Kurtén et al., 2008]) und Messungen ([Berndt et al., 2010]) Hinweise geliefert hatten, dass Amine eine weit stärkere stabilisierende Wirkung auf Schwefelsäure-Cluster besitzen, als Ammoniak. Pinandiol ist ein Oxidationsprodukt erster Generation von α -pinen, einem Terpen, das vor allem von Nadelbäumen abgegeben wird und aufgrund seines häufigen Vorkommens und seiner Reaktivität eine hohe Relevanz für die Atmosphärenchemie hat. Pinandiol wurde zunächst ausgewählt,

weil es im Gegensatz zu α -Pinen keine Doppelbindung besitzt und deshalb nicht mit Ozon reagiert, was die Betrachtung der chemischen Abläufe vereinfachen soll und außerdem seine Oxidation (durch OH) über die UV-Intensität in der Kammer kontrollierbar macht. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die ternären Systeme mit DMA ([Almeida et al., 2013]) und den Oxidationsprodukten von Pinandiol ([Riccobono et al., 2014]) in der Lage wären, die hohen Nukleationsraten am Erdboden zu erklären. Ein Vergleich zwischen der Ionen-induzierten und der gesamten (Ionen-induziert + neutral) Nukleationsraten zeigt, dass die Ionen bei relativ hohen Raten (etwa oberhalb von $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), vor allem im ternären DMA-System nur eine untergeordnete Rolle spielen; dies ist konsistent mit atmosphärischen Messungen innerhalb der Grenzschicht ([Iida et al., 2006], [Kerminen et al., 2010]). In Bezug auf die CLOUD4-Messungen befasst sich eine weitere Publikation mit der Messung von Oxidationsprodukten im ternären System mit Pinandiol, die mit Hilfe des APi-TOFs beobachtet wurden ([Schobesberger et al., 2013]). Die Resultate der Experimente mit DMA werden ausführlich in Kapitel 4 vorgestellt.

Um den Effekt der Ionen-induzierten Nukleation global besser abschätzen zu können, sind komplexe Modell-Rechnungen nötig. Dazu kann das Modell GLOMAP (*GLObal Model of Aerosol Processes*) der Universität Leeds verwendet werden ([Spracklen et al., 2005]). Dieses verwendet dazu idealerweise parametrisierte Nukleationsraten, die auf Messungen basieren, welche allerdings bislang im benötigten Umfang nicht verfügbar waren. In Bezug auf die freie Troposphäre sind sehr wahrscheinlich das binäre ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) und das ternäre NH_3 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) System von Bedeutung, weil die Nukleationsraten mit fallender Temperatur stark ansteigen und die beteiligten Gase eventuell in ausreichenden Konzentrationen vorhanden sind, um für signifikante Nukleation zu sorgen. Aufgrund der tiefen Temperaturen in der oberen Troposphäre wurden deswegen während CLOUD5 Experimente bis hin zu einer Minimal-Temperatur von etwa 208 K ($-65 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die variierten Parameter umfassen neben der Temperatur die Konzentrationen von Schwefelsäure, Ammoniak und der Ionen. Diese Daten (Nukleationsraten) sind noch weitgehend unveröffentlicht. Dies betrifft allerdings nicht die Messungen des Schwefelsäure-Monomers und des -Dimers ([Kürten et al., 2015a]), welche in Abschnitt 4.4 diskutiert werden.

Die Kampagnen CLOUD6 und CLOUD9 befassten sich mit der Aktivierung von Aerosolpartikeln und deren Eignung als CCN oder IN (Bezeichnung als CLOUDy-Kampagnen). Auch in diesem Zusammenhang gibt es viele offene Fragen und es wird u. a. diskutiert, welche Rolle die Ionen bei der Aktivierung und dem Wachstum der Wolkenelemente spielen. Diese Daten sind ebenfalls unveröffentlicht und werden an dieser Stelle nicht diskutiert, da die damit verbundenen Prozesse nicht direkt mit der Neubildung von Aerosolpartikeln in Verbindung stehen.

Zu Beginn der CLOUD7 Kampagne wurden einige binäre und ternäre Experimente mit NH_3 bei 278 K durchgeführt. Weitere binäre Experimente bei tiefen Temperaturen (bis 206 K) folgten zudem gegen Ende der Kampagne. Ein Großteil der weiteren Messungen befasste sich, ähnlich wie bei CLOUD4, mit dem ternären DMA System bei 278 K und 38% RH. Während CLOUD7 standen zum ersten Mal CI-APi-TOF Massenspektrometer (Abschnitt

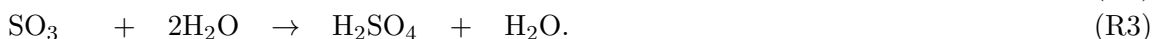
3.3) zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde das Schwefelsäure-DMA-System noch einmal untersucht, um erstmals den Nukleationsprozess durch die Messung neutraler Cluster zu verfolgen ([**Kürten et al., 2014**]). Diese Messungen sind ausführlich in Abschnitt 4.3 beschrieben. Ein weiterer Schwerpunkt der CLOUD7 Kampagne bestand darin, erste Untersuchungen bezüglich der Nukleation im ternären System mit α -pinen bei 278 K vorzunehmen ([**Praplan et al., 2015**]).

Der Fokus der CLOUD8 Kampagne lag auf der Untersuchung des ternären Systems mit α -pinen. Dabei wurde auch untersucht, ob Nukleation bei sehr geringen Schwefelsäure-Konzentrationen auftreten kann. Die Daten aus diesen Experimenten werden sehr wahrscheinlich in 2015 veröffentlicht werden.

Neben den genannten Publikationen in den *high-impact* Journalen ([**Kirkby et al., 2011**], [**Almeida et al., 2013**], [**Schobesberger et al., 2013**], [**Riccobono et al., 2014**], [**Kürten et al., 2014**]) sind inzwischen eine Vielzahl von weiteren Veröffentlichungen aus dem CLOUD-Projekt hervorgegangen, die jedoch an dieser Stelle nicht alle aufgeführt werden. Einige von ihnen werden jedoch an anderer Stelle genannt.

3. Experimentelle Methoden zur Messung von Schwefelsäure und neutralen Clustern

Eine wichtige Komponente bei der Aerosol-Nukleation ist die gasförmige Schwefelsäure (H_2SO_4). Zahlreiche Studien zeigen eine signifikante Korrelation zwischen der Konzentration von Schwefelsäure und dem Auftreten von frisch gebildeten Partikeln in der Atmosphäre ([Weber et al., 1995], [Weber et al., 1997], [Fiedler et al., 2005], [Sihto et al., 2006], [Riipinen et al., 2007], [Kuang et al., 2008], [Chen et al., 2012]). Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdrucks (vor allem in Verbindung mit Wasser) kommt Schwefelsäure nur in sehr geringen Konzentrationen vor ([Ayers et al., 1980], [Kulmala and Laaksonen, 1990]). Typische Maximal-Konzentrationen liegen in Bodennähe bei $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ([Berresheim et al., 2000], [Petäjä et al., 2009]). Die Bildung von Schwefelsäure beinhaltet Reaktionen von OH, SO_2 , O_2 und H_2O gemäß dem folgenden Mechanismus ([Stockwell and Calvert, 1983], [Jayne et al., 1997]):



Die Reaktionen (R2) und (R3) laufen allgemein schnell ab, sofern genügend Sauerstoff und Wasserdampf vorhanden sind. In der Nähe des Erdbodens ist dies allerdings meist der Fall. Die erste Reaktion (R1) ist an das Vorhandensein von OH gebunden, welches photolytisch gebildet wird. Das Hydroxyl-Radikal entsteht vor allem über die Photolyse von Ozon ([Seinfeld and Pandis, 2006]):



Dies erklärt, warum die höchsten Konzentrationen von H_2SO_4 vor allem zur Mittagszeit beobachtet werden. Typische OH-Konzentrationen erreichen einige 10^6 cm^{-3} ([Mauldin et al., 1999], [Rohrer and Berresheim, 2006], [Petäjä et al., 2009]). Auf die OH-Messmethoden wird an dieser Stelle allerdings nicht eingegangen.

Lange Zeit dachte man, dass die Reaktion zwischen OH und SO_2 die Produktion von Schwefelsäure in der Gasphase dominiert. Die Reaktionsraten zwischen SO_2 und anderen oxidierenden Stoffen wie NO_3 , O_3 und Peroxy-Radikalen (z. B. HO_2) sind sehr langsam und tragen deshalb nicht signifikant zur Produktion von H_2SO_4 bei ([Mauldin et al., 2012] und den darin enthaltenen Referenzen). Zudem war zwar bekannt, dass stabilisierte Criegee-Intermediate (engl. *stabilized Criegee Intermediates*, sCI), die durch Ozonolyse von Alkenen entstehen, zur

Oxidation von SO_2 führen können, jedoch wurden die Reaktionsraten mit einigen $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ als sehr langsam angenommen ([Johnson et al., 2001], [Mauldin et al., 2012]). Zum Vergleich liegt die Reaktionsrate k_{R1} zwischen OH und SO_2 bei etwa $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ([Atkinson et al., 2004]). Vor kurzem berichteten Welz et al. (2012) allerdings eine Reaktionsrate zwischen CH_2OO und SO_2 von $3.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 4 Torr ([Welz et al., 2012]). Das stabilisierte Criegee-Intermediat wurde in dieser Studie durch die Reaktion von CH_2I , einem Reaktionsprodukt von organischen Iod-Verbindungen, erzeugt. Bezüglich der Relevanz der Oxidation von SO_2 durch Criegee-Intermediate bestehen allerdings noch einige offene Fragen, z. B. in welchem Maße die konkurrierende Reaktion zwischen Wasserdampf und den sCI sowie deren Temperaturstabilität entscheidend sind ([Berndt et al., 2012], [Berndt et al., 2014]). Des Weiteren ist noch offen, ob es auch andere Mechanismen gibt, die zur Oxidation von Schwefeldioxid beitragen. Einige Substanzen, wie z. B. Iodoxid (IO) oder Bromoxid (BrO) wurden zwar als mögliche Kandidaten für die marinen Gebiete von Mace Head (Irland) diskutiert, spielen aber wahrscheinlich keine entscheidende Rolle ([Berresheim et al., 2014]). Die Messmethode zur Ableitung der Konzentration der Spezies X, die neben OH zur Oxidation von SO_2 beiträgt, ist in verschiedenen Publikationen beschrieben ([Mauldin et al., 2012], [Taipale et al., 2014]), [Berresheim et al., 2014]); darauf wird hier allerdings nicht eingegangen.

Für das CLOUD-Experiment spielen in den meisten Fällen nur die Reaktionen (R4) und (R5) eine Rolle; für die in Kapitel 4 diskutierten Experimente und die in Teil II beigefügten Publikationen sind diese sogar ausschließlich entscheidend. Eine Ausnahme sind die Experimente, die mit Pinandiol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$), α -pinen ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) oder HONO durchgeführt wurden. Salpetrige Säure (HONO) kann durch Photolyse (im Wellenlängenbereich $\leq 390 \text{ nm}$, [Sander et al., 2006]) direkt zur OH-Bildung führen. Des Weiteren kann das Alken α -pinen sowohl OH bilden ([Kroll et al., 2001]), als auch durch die Bildung von sCI zur Oxidation von SO_2 und somit zur Entstehung von Schwefeläure beitragen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für einige CLOUD-Experimente werden an anderer Stelle diskutiert ([**Riccobono et al., 2014**], [**Rondo et al., 2014**]).

Neben den Quellen von Schwefelsäure sind bei der Nukleation auch die Senken von entscheidender Bedeutung. Die Bilanzgleichung für H_2SO_4 in Kammerexperimenten kann folgendermaßen formuliert werden, wenn die OH-Oxidation von SO_2 als einziger Produktionsmechanismus berücksichtigt wird und angenommen wird, dass die entstehenden Schwefelsäure-Cluster nicht verdampfen:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_{R1} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{SO}_2] - (k_w + k_{dil} + CS) \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]. \quad (3.1)$$

Die Senken auf der rechten Seite umfassen die Verluste an den Wänden der CLOUD-Kammer (k_w), die Verdünnung der Kammerluft mit sauberem Gas (k_{dil}) sowie die Koagulation von Schwefelsäure mit anderen Schwefelsäure-Molekülen (Selbst-Koagulation), Clustern und Partikeln (CS). Alle diese Verlustraten werden in der Einheit s^{-1} ausgedrückt. Die Koagulations-Senke (engl. *coagulation sink*) kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$CS = \sum_{i=1}^N \delta_{1,i} \cdot K_{1,i} \cdot SA_i. \quad (3.2)$$

In diesem Fall wird vereinfacht angenommen, dass alle vorhandenen Cluster und Teilchen i Schwefelsäure-Moleküle enthalten; deren Konzentrationen werden durch die Parameter SA_i beschrieben (hier gilt $SA_1 = [H_2SO_4]$). Der Parameter $K_{1,i}$ stellt die Koagulationsrate zwischen einem einzelnen Molekül und den anderen Clustern dar ([Ortega et al., 2012]). Der Faktor $\delta_{1,i}$ nimmt für $i = 1$ den Wert 0.5 an und hat ansonsten den Wert 1. Er berücksichtigt, dass für den Fall der Selbst-Koagulation die Kollisionsrate um den Faktor 0.5 vermindert ist ([Seinfeld and Pandis, 2006]). Wird Nukleation in der Atmosphäre betrachtet, spielt nur die Kondensations-Senke in Gleichung 3.1 eine Rolle. Ferner werden dann meist nur die präexistierenden Aerosolpartikel, die einen relativ großen Durchmesser d_p besitzen und deren differentielle Anzahl-Konzentration dN mit einem SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) System gemessen wird ([Wang and Flagan, 1990]), berücksichtigt:

$$CS \approx \int_{d_p=d_{p,0}}^{d_{p,max}} K_{H_2SO_4,d_p} \cdot \frac{dN}{dd_p} \cdot dd_p. \quad (3.3)$$

Die Kollisionsrate zwischen einem Schwefelsäure-Molekül und Partikeln mit dem Durchmesser d_p wird durch $K_{H_2SO_4,d_p}$ beschrieben. Der Größenbereich ($d_{p,0}$ bis $d_{p,max}$) erstreckt sich meist von wenigen Nanometern bis hin zu einigen hundert Nanometern. Unter Umständen kann dies bei starken Nukleationsereignissen zur Unterschätzung von CS führen, da die Cluster und die sehr kleinen Partikel erheblich zur Koagulations-Senke beitragen können. Weitere Diskussion bezüglich der Bilanzgleichung von Schwefelsäure und der Ableitung von Nukleationsraten, wofür eine ähnliche Gleichung wie 3.1 verwendet wird, finden sich in der Literatur ([Kulmala et al., 2001], [Dal Maso et al., 2002]).

3.1. Chemisches Ionisations Massenspektrometer (CIMS)

Die Messung gasförmiger Schwefelsäure stellt eine Herausforderung dar, weil H_2SO_4 nur bei sehr geringen Konzentrationen vorliegt, typischerweise bei $<1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (d.h. im subpptv-Bereich). Des Weiteren handelt es sich bei Schwefelsäure um eine Komponente, die bei Wandkontakt im allgemeinen haften bleibt und deshalb schnell auf den Oberflächen eines Einlassrohres verloren geht. Trotz allem gibt es heutzutage sensitive Messmethoden, die sogar Konzentrationen von einigen 10^4 cm^{-3} (ppqv-Bereich) quantitativ bestimmbar machen ([Jokinen et al., 2012]). Die dazu verwendete Messmethode basiert nahezu unverändert auf der Chemischen Ionisations Massenspektrometrie (CIMS), welche in Bezug auf die Messung von Schwefelsäure im Jahr 1993 vorgestellt wurde ([Eisele and Tanner, 1993]). Das von Eisele und Tanner vorgestellte Prinzip beschrieb zum ersten Mal die Messung neutraler Schwefelsäure, nachdem diese in einer Ionenquelle aktiv zu HSO_4^- ionisiert wurde. Auch davor wurden schon Schwefelsäure-Konzentrationen abgeschätzt, indem die Zählraten für natürliche

HSO_4^- - und NO_3^- -Ionen mit Hilfe von Massenspektrometern bestimmt wurden und charakteristische Lebenszeiten bezüglich Rekombination und Koagulation (bzw. *ion attachment*) der Bisulfat-Ionen herangezogen wurden ([Arnold and Bührke, 1983], [Eisele, 1989]). Solche Abschätzungen unterliegen allerdings recht großen Unsicherheiten.

Die Methode, die heute verwendet wird, kann anhand von Abbildung 3.1 erklärt werden ([Kürten et al., 2011]). Der gezeigte Aufbau wird im Folgenden als Ionenquelle bezeichnet und beinhaltet, neben der eigentlichen Quelle, die die Primär-Ionen erzeugt, auch eine Driftstrecke (engl. *ion drift tube*), auf der die Ionen-Molekül-Reaktionen stattfinden. Eine wichtige Eigenschaft der Ionenquelle ist, dass die Reaktionen bei Atmosphärendruck (d.h. typischerweise bei ca. 1000 hPa) ablaufen, was zur hohen Sensitivität beiträgt. Der Probenluftstrom (engl. *sample flow*) wird durch ein gerades Einlassrohr angesaugt und beim Erreichen der Driftstrecke konzentrisch von sauberer Luft ummantelt (engl. *sheath flow*). Die Flussrate des Mantelluftstroms wird über einen Massenflussregler auf ca. 22 L min^{-1} geregelt und kann je nach Umgebungsbedingungen aus verschiedenen Quellen stammen. Bei Feldmessungen wird ein Kompressor verwendet, der gefilterte Außenluft (partikelfrei und durch einen Aktivkohlefilter gereinigt, z. B. Aktivkohlegranulat IAC 404, Infiltec GmbH) bereitstellt. Bei Labormessungen wird im allgemeinen die Labor-Druckluft nach zusätzlicher Reinigung (Partikelfilter und Aktivkohle) verwendet. Bei den CLOUD-Messungen steht Luft, die aus kryogenem Stickstoff und Sauerstoff gemischt wurde, zur Verfügung. Dies ist die gleiche Luft, die auch in die CLOUD-Kammer geleitet wird (siehe Abschnitt 2.1). Durch einen Vergleich zwischen der Verwendung von reinem Stickstoff und Luft (Verhältnis Stickstoff zu Sauerstoff 79:21) zeigte sich, dass die Verwendung künstlicher Luft zu einem geringeren Hintergrundsignal für HSO_4^- führt. Es konnte allerdings nicht geklärt werden, wodurch dieser Effekt zustande kommt. Dem Mantelluftstrom wird eine geringe Menge HNO_3 hinzugegeben. Die Salpetersäure befindet sich in einem kleinen Glasbehälter bei Raumtemperatur. Über die Oberfläche der flüssigen Salpetersäure wird Stickstoff bei bis zu 0.05 L min^{-1} geleitet und nimmt dabei HNO_3 auf, welches in der Ionenquelle zur Bildung von NO_3^- führt. Die Nitrat-Ionen stellen zunächst das stabilste Endprodukt der negativen Ionen dar, nachdem durch einen radioaktiven Zerfall oder eine Korona-Entladung zunächst freie Elektronen, O_2^- , CO_3^- , O_3^- etc. entstanden sind ([Viggiano, 1993]). In den meisten CIMS-Geräten zur Messung von Schwefeläure wird ein radioaktives Präparat (z. B. ^{241}Am oder ^{210}Po) verwendet, um die Primär-Ionen zu erzeugen. Auch im CIMS, das vom Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt bei den CLOUD-Kampagnen eingesetzt wird, war zunächst eine ^{241}Am -Quelle im Einsatz. Allerdings wurde bei einer Überprüfung der Quelle am CERN festgestellt, dass es zu einem Austritt, des unter einer dünnen Goldfolie eingebetteten Americiums, gekommen war. Dies machte einen weiteren Einsatz von ^{241}Am am CERN unmöglich und führte zur Entwicklung einer Korona-Ionenquelle ([Kürten et al., 2011]), auf die ausführlich weiter unten eingegangen wird. Eine weitere Alternative zu den radioaktiven Quellen ist die Verwendung einer Röntgen-Strahlen-Quelle (engl. *soft x-ray*), die von der Universität Helsinki eingesetzt wird. Auch der von der Firma TSI Inc. angebotene *advanced aerosol neutralizer* (Model 3088) verwendet Röntgenstrahlung, um Aerosolpartikel in ein Ladungsgleichgewicht zu bringen.

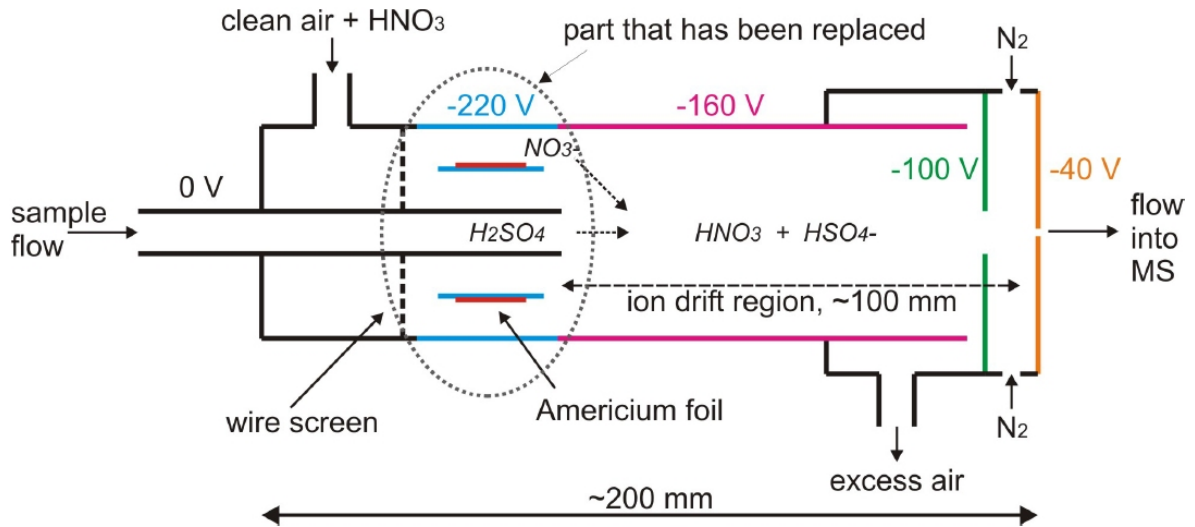


Abbildung 3.1.: Einlass, Ionenquelle und Driftstrecke der CIMS-Ionenquelle zur Messung von Schwefelsäure. Die radioaktive Americium-Quelle wurde durch eine Korona-Ionenquelle ersetzt (aus [Kürten et al., 2011]).

Nachdem die NO_3^- Primär-Ionen erzeugt wurden, werden diese mit Hilfe elektrostatischer Spannungen radial in das Zentrum der Driftstrecke geleitet (Abbildung 3.1). Dies gelingt, weil die negativen Ionen von den anliegenden elektrostatischen Spannungen abgestoßen werden und vom positiveren Potenzial der Einlassleitung (diese ist elektrisch geerdet) angezogen werden. Gleichzeitig sorgt der Gasstrom für einen axialen Transport der Ionen. Die Superposition dieser beiden Bewegungskomponenten sorgt bei geeigneten Bedingungen (in Bezug auf die Ausrichtung der Einlassleitung, der Spannungen, der Flussraten und der allgemeinen Dimensionierung der Quelle) zu einer effizienten Mischung der Probenluft mit den Primär-Ionen. Ein Vorteil dieses Designs ist, dass keinerlei neutrale Komponenten, die durch den Ionisationsprozess erzeugt werden (z. B. OH-Radikale), mit der Probenluft in Berührung kommen. Um die Probenluft effektiv vom Mantelluftstrom, der über die radioaktive Quelle fließt, zu trennen, wird der innere Zylinder verwendet, auf dessen Außenseite das radioaktive Material in Form einer Folie befestigt ist. Auf der Driftstrecke erfolgt die Reaktion zwischen den neutralen Schwefelsäure-Molekülen und den Primär-Ionen:



Reaktion (R6) findet statt, weil Schwefelsäure im Vergleich zu Salpetersäure die stärkere Säure ist und deshalb ein Proton an das Primär-Ion abgibt. Die Primär-Ionen treten meist als Cluster auf (wobei k üblicherweise ≤ 2 und $x \leq 1$); diese besitzen allerdings eine sehr ähnliche Reaktionsrate wie NO_3^- in Reaktion (R6) von etwa $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ([Viggiano et al., 1997]), deshalb spielt die Cluster-Verteilung der Primär-Ionen eine untergeordnete Rolle. Auch Wasser ist häufig mit den Ionen-Clustern assoziiert; gleiches gilt für das neutrale

Schwefelsäure-Molekül, das bei typischen atmosphärischen Luftfeuchten durchschnittlich etwa zwei Wassermoleküle enthält ([Hanson and Eisele, 2000]). Allerdings kann Wasser bei der Ionisation abdampfen und wird außerdem gezielt von den Ionen entfernt (siehe weiter unten). Reaktion (R6) läuft entlang der Driftstrecke über eine Dauer von etwa 50 ms ab. Ein Großteil des Gases (etwa 30 L min^{-1}) wird an deren Ende am äußeren Rand über den gesamten Querschnitt abgesaugt. Der Fluss dieser überschüssigen Luft (engl. *excess air*) wird mit einer Pumpe und einem MFC kontrolliert, passiert allerdings zunächst einen Filter, um die Salpetersäure zu entfernen. Durch eine weitere elektrostatische Linse am Ende der Driftstrecke und der Platte, durch die die Ionen in das Massenspektrometer eintreten (engl. *pinhole plate*), werden die Ionen in Richtung der CIMS-Vakuumkammer beschleunigt. Ein Gegenstrom aus reinem Stickstoff (etwa 0.5 L min^{-1}) sorgt dafür, dass Wassermoleküle von den Ionen abdampfen; dies soll die Interpretation des Massenspektrums vereinfachen und zu einem höheren *duty-cycle* führen (bei Verwendung eines Quadrupol-Massenspektrometers), weil somit die entscheidenden Signale auf weniger m/z -Werte verteilt sind. Die Flussrate des Probenluftstroms ist definiert durch alle in die Ionenquelle einfließenden und abfließenden Gasströme und beträgt üblicherweise etwa 7.6 L min^{-1} . Durch den Stickstoff-Gegenstrom gelangen nur trockener Stickstoff sowie die Ionen in die Vakuumkammer.

Die Vakuumkammer ist in drei Teile segmentiert, in denen der Druck immer weiter absinkt. Die erste Kammer wird als CDC-Kammer (*collision dissociation chamber*) bezeichnet. Dort herrscht ein Druck von etwa 2 hPa und ein Oktopol-Ionenfilter in Kombination mit elektrostatischer Spannung sorgt für den Transport der Ionen in axialer Richtung. Je nach Spannungseinstellungen können Stöße zwischen den Cluster-Ionen und den neutralen Molekülen herbeigeführt werden, die energiereich genug sind, um die Bindungen der Cluster aufzubrechen. Dies kann hilfreich sein, damit am Ende nur die Kern-Ionen (engl. *core ions*) übrig bleiben, da dadurch wiederum das Massenspektrum vereinfacht wird. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer braucht man somit nur zwei m/z -Werte, m/z 62 (NO_3^-) und m/z 97 (HSO_4^-), zur Bestimmung der Schwefelsäure-Konzentration zu messen. In der nächsten Stufe (engl. *octopole chamber*) befindet sich ein zweiter Oktopol. Dort wird der Druck weiter reduziert, bevor die letzte Kammer mit dem Quadrupol-Massenspektrometer und einem Channeltron-Detektor folgt. Die Bestimmung der neutralen Schwefelsäure-Konzentration kann gemäß der folgenden Formel erfolgen:

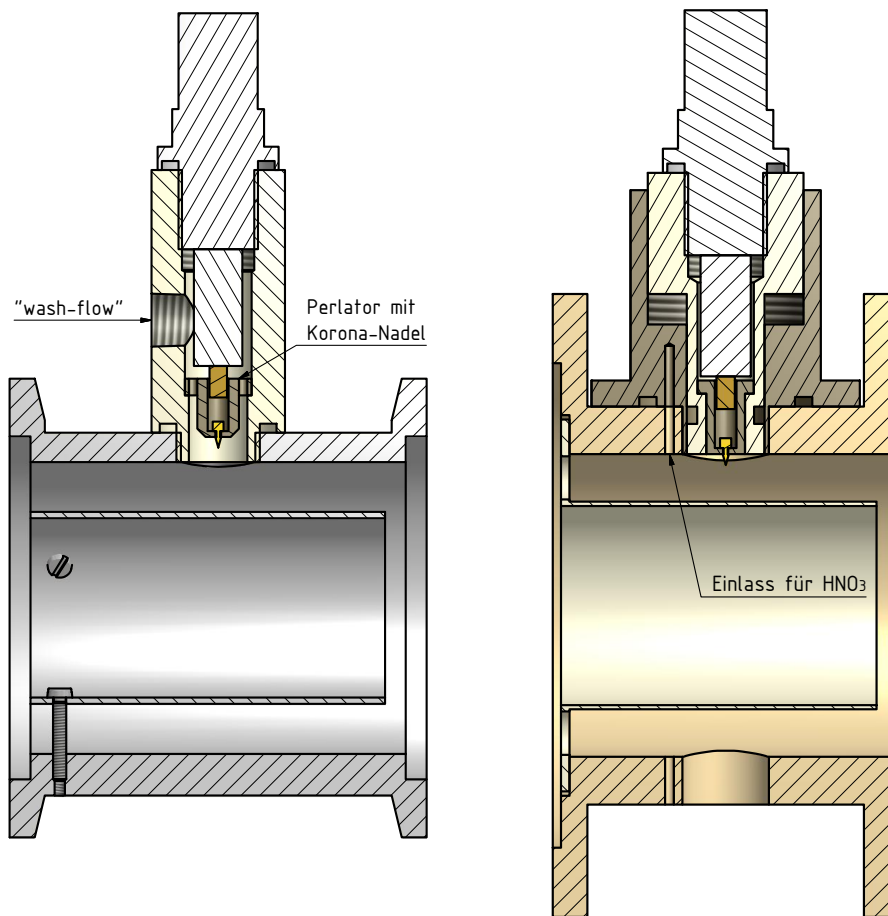
$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{1}{k_{\text{R6}} \cdot t_r} \cdot \ln \left(1 + \frac{CR_{97}}{CR_{62}} \right). \quad (3.4)$$

Die Reaktionszeit t_r beträgt 50 bis 100 ms und die Reaktionsrate k_{R6} etwa $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ([Viggiano et al., 1997]). Die Zählraten (engl. *count rates*, CR), die mit dem Channeltron-Detektor aufgenommen werden, werden für die Produkt-Ionen (CR_{97} , d.h. HSO_4^-) und die Primär-Ionen (CR_{62} , d.h. NO_3^-) eingesetzt. Die CIMS-Formel kann für den Fall abgeleitet werden, dass die Schwefelsäure-Konzentration während der Reaktion konstant bleibt und sich die Gesamtanzahl der Ionen nicht ändert. Für den Fall, dass die Fragmentierung der Cluster-

Ionen nicht vollständig ist, müssen in Gleichung 3.4 die Summe aller Zählraten, die mit den Produkt-Ionen in Verbindung gebracht werden (z. B. $CR_{97} + CR_{160}$, d.h. für HSO_4^- sowie $\text{HSO}_4^- (\text{HNO}_3)$), bzw. die Summe aller Primär-Ionen (z. B. $CR_{62} + CR_{125} + CR_{188}$, d.h. für NO_3^- , $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)$ und $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$) eingesetzt werden. Die rein rechnerische Ermittlung der Schwefelsäure-Konzentration ist allerdings nicht empfehlenswert, da vor allem der Wert von t_r nicht exakt bestimmt werden kann, weil die genauen Trajektorien der Primär-Ionen nicht bekannt sind und sich bei geringen Abweichungen in den Einstellungen (z. B. Variation der Spannungen oder der Position der Einlassleitung) der Wert von t_r ändern kann. Aus diesem Grund ist eine Kalibration des CIMS in jedem Fall empfehlenswert. Darauf wird in Abschnitt 3.2 detailliert eingegangen.

Ein wesentlicher Vorteil des bei CLOUD eingesetzten CIMS ist die Verwendung einer Korona-Ionenquelle ([Kürten et al., 2011]). Diese erleichtert die Handhabung und den Transport erheblich, da die strikten Sicherheitsanforderungen, die bei radioaktiven Quellen gelten, entfallen. In Punkto Stabilität und Nachweisgrenze ist die Korona-Ionenquelle vergleichbar mit einer radioaktiven Quelle. Allerdings ist darauf zu achten, dass die Korona-Nadel nach einigen Wochen Dauerbetrieb ausgetauscht wird, da sich die Goldschicht der verwendeten Akupunkturnadeln (Moxom SP-X Gold, Moxom Acupuncture GmbH, Germany) mit der Zeit abbaut und sich sehr wahrscheinlich vor allem organische Oxidationsprodukte auf der Nadelspitze niederschlagen. Dies kann dann zu einer schlechteren Nachweisgrenze in Bezug auf die Schwefelsäure-Messung führen. Deshalb ist zu empfehlen, das als Mantelluftstrom verwendete Gas möglichst gut zu reinigen oder, wenn wie am CERN möglich, hochreine Luft einzusetzen.

Eine weitere Entwicklung in Bezug auf das CIMS, wurde im Rahmen einer Bachelor-Arbeit durchgeführt. Während der CLOUD8-Kampagne ergab sich die Anforderung für sensitive Messungen von SO_2 . Das Gas-Messgerät, das normalerweise bei CLOUD für die Messung von Schwefeldioxid eingesetzt wird, besitzt laut Hersteller eine Nachweisgrenze von 50 pptv bei einer Mittelungszeit von 5 Minuten (Modell 43i-TLE, Thermo Scientific). Diese Nachweisgrenze lässt sich allerdings, wenn überhaupt, nur durch eine häufige Kalibration, z. B. durch das regelmäßige Hinzufügen von extrem sauberer Luft zur sogenannten "Nullmessung", erreichen ([Berresheim et al., 2014]). Aus diesem Grund wurde das CIMS zur Messung von SO_2 modifiziert ([Piel, 2013]). Auf diese Entwicklung wird hier allerdings nur kurz eingegangen, da diese Messungen bislang unveröffentlicht sind. Das Messprinzip basiert auf der Bereitstellung von CO_3^- -Primär-Ionen, die aus einem Gemisch von Argon, Kohlendioxid und Luft (bzw. Sauerstoff) entstehen und mit SO_2 die Produktionen SO_3^- und SO_5^- bilden ([Möhler et al., 1992]). Die Verwendung von Argon als Hauptbestandteil des *sheath gas* anstelle von Luft oder Stickstoff führt zu besseren Nachweisgrenzen. Dies liegt daran, dass zur effizienten Messung von SO_2 ein möglichst hoher Anteil der Primär-Ionen als CO_3^- zur Verfügung stehen muss. Bei der Verwendung von Stickstoff treten allerdings hohe Signale von NO_3^- auf, auch wenn kein HNO_3 aktiv in die Ionenquelle hineingegeben wird und diese vor den Messungen gründlich gesäubert wird. Sehr wahrscheinlich liegt dies daran, dass sich NO_3^- durch die Korona-Entladung im Zusammenspiel mit Stickstoff und Sauerstoff bildet ([Nagato et al.,



(a) Ionenquelle mit "wash-flow", z. B. zur Messung von SO_2 ([Piel, 2013]).
 (b) Ionenquelle mit separatem Einlass für Salpetersäure (HNO_3).

Abbildung 3.2.: Verschiedene Varianten der CIMS und CI-APi-TOF Ionenquellen. Die Flussrichtung ist von links nach rechts. Das Einlassrohr ist im Gegensatz zu Abbildung 3.1 nicht eingezeichnet.

2006]). Um bei der Messung keine allzu großen Mengen an Argon zu verbrauchen, wurde die Ionenquelle so angepasst, dass ein Teilstrom (sogenannter *wash flow*) des Mantelluftstroms durch die Korona-Nadel-Halterung fließt und nur dieser Fluss das Gemisch aus Argon, CO_2 und Sauerstoff enthält (der Mantelluftstrom besteht hingegen aus reinem Stickstoff). Das Design dieser Ionenquelle ist in Abbildung 3.2(a) gezeigt. Mit diesem Aufbau konnten während der CLOUD8-Kampagne sehr sensitive Messungen mit einer Nachweisgrenze von etwa 10 pptv für SO_2 vorgenommen werden.

Ein weiteres Design, das allerdings bislang nur beim CI-APi-TOF (Abschnitt 3.3) eingesetzt wurde, ist in Abbildung 3.2(b) dargestellt. Bei diesem Aufbau wird HNO_3 nicht in den gesamten Mantelluftstrom gegeben, sondern lediglich ein kleiner Fluss von einem Gemisch aus Salpetersäure und Stickstoff in der Nähe (stromaufwärts) der Korona-Nadel in die Ionenquelle injiziert. Dadurch kann weniger HNO_3 verwendet werden, es wird ein kleinerer Teil der

Wände kontaminiert und es findet kein Kontakt mit dem Probenluftstrom statt, da HNO_3 nur in der Nähe der Außenwand entlang fließt. Diese Geometrie wurde ferner dazu eingesetzt, zwischen zwei verschiedenen Primär-Ionen zu wechseln. An der unteren Seite (in Abbildung 3.2(b) nicht gezeigt) kann dazu eine zweite Korona-Nadel-Halterung angebracht werden. Bislang wurde diese Quelle mit HNO_3 und H^{15}NO_3 betrieben. Weitere Informationen bezüglich des CIMS und dessen Einsatz bei CLOUD lassen sich in der Literatur finden ([Kürten et al., 2011], [Kirkby et al., 2011], [Kürten et al., 2012], [Rondo et al., 2014]).

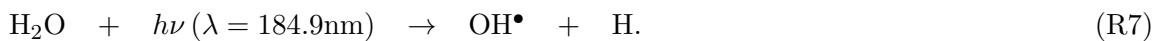
3.2. Kalibration des CIMS

Die im vorangegangenen Abschnitt genannte Gleichung 3.4 kann prinzipiell verwendet werden, um die Konzentration von Schwefelsäure zu bestimmen. Dies setzt allerdings voraus, dass sowohl die Reaktionsrate zwischen den Primär-Ionen und den Schwefelsäure-Molekülen, als auch der genaue Wert der Reaktionszeit, bekannt sind. Vor allem die Reaktionszeit lässt sich jedoch nicht mit hoher Genauigkeit abschätzen, da die Trajektorien der Primär-Ionen innerhalb der Ionenquelle und der Driftstrecke sowie die exakte Fließgeschwindigkeit der Schwefelsäure-Moleküle und der Ionen nicht bekannt sind. Aus diesem Grund ist es hilfreich, eine Kalibration mit einer bekannten Konzentration an Schwefelsäure durchzuführen. Mit deren Hilfe lässt sich eine Kalibrier-Konstante C ableiten, die aus den gemessenen Signalen während der Kalibrierung und der dabei bekannten H_2SO_4 -Konzentration bestimmt wird:

$$C = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{\ln\left(1 + \frac{\sum CR_{\text{Produkt-Ionen}}}{\sum CR_{\text{Primär-Ionen}}}\right)}. \quad (3.5)$$

Damit besteht die Anforderung, eine bekannte Konzentration an Schwefelsäure mit hoher Genauigkeit, zeitlicher Stabilität und Reproduzierbarkeit zu erzeugen. Dies geschieht mit einer eigens entwickelten Kalibrier-Einheit (Abbildung 3.3 und [Kürten et al., 2012]).

Um die Schwefelsäure zu erzeugen, wird sie gemäß den Reaktionen (R1) bis (R3) produziert, d.h. es werden die Gase SO_2 , O_2 und H_2O mit möglichst hoher Reinheit benötigt. Im Unterschied zur Atmosphäre wird das zur Oxidation von SO_2 benötigte Hydroxyl-Radikal allerdings durch die Photolyse von Wasserdampf erzeugt:



Das Licht der Wellenlänge 185 nm stammt von einer UV-Lampe (Pen Ray, LLC). Da diese Lampe hauptsächlich Licht bei $\lambda = 254$ nm erzeugt, ist ein Bandpass-Filter (UV Bandpass Filter, XB32 185NB20, Horiba) nötig, um die geeignete Wellenlänge zur Verfügung zu stellen. Der Gasstrom wird mit dem UV-Licht im Bereich eines Rohrstücks, das aus Quartz-Glas besteht, beleuchtet. Da auch Sauerstoff bei 185 nm Wellenlänge Licht effektiv absorbiert, ist die Kalibrations-Einheit von einer Box umgeben, die während des Betriebs mit reinem Stickstoff geflutet wird. Typische verwendete Flussraten und Konzentrationen bei der Kalibration sind in Tabelle 3.1 angegeben. Alle Flussraten, bis auf die des Wasserdampfs,

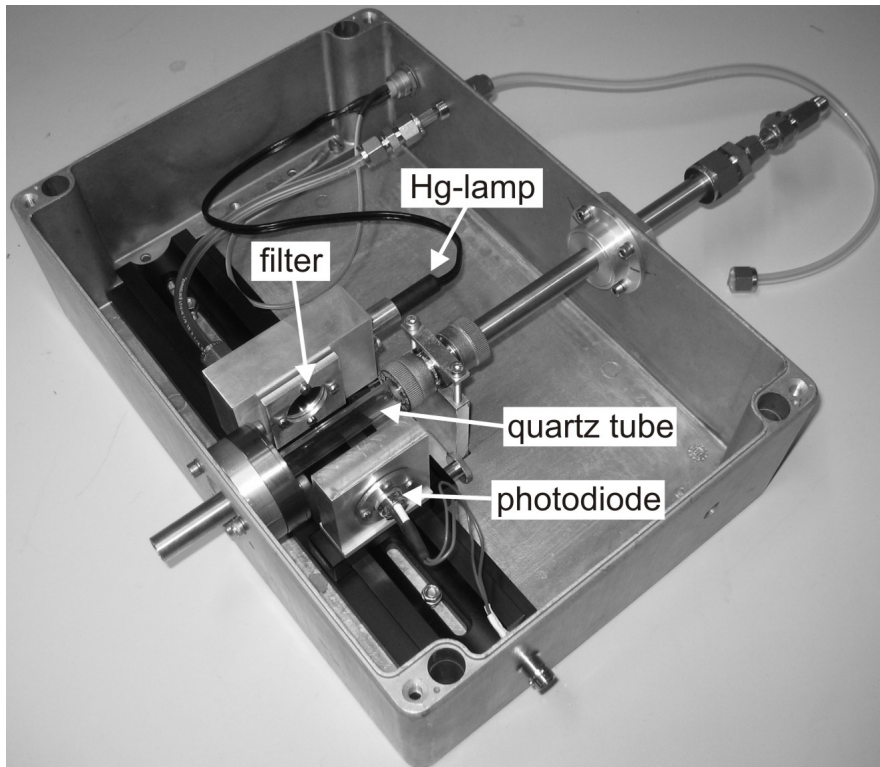


Abbildung 3.3.: Box zu Kalibration des CIMS und des CI-API-TOFs mit definierten Schwefelsäure-Konzentrationen ([Kürten et al., 2012]). Der Auslass in Form eines 0.5-Zoll-Rohres befindet sich auf der linken Seite. Während des Betriebs ist vor der Box (in der Abbildung oben rechts) ein T-Stück angebracht, mit dem das überschüssige Gas in die Abluft geleitet wird.

werden normalerweise konstant gehalten. Der Gesamtfluss beträgt mindestens 11 L min^{-1} . Da das CIMS und das CI-API-TOF-MS etwa 8 L min^{-1} benötigen, wird das überschüssige Gas vor der Box in die Abluft geleitet. Um verschiedene Schwefelsäure-Konzentrationen zu erzeugen, wird das Wasserdampf-Mischungsverhältnis verändert, indem ein Fluss aus Stickstoff durch eine Waschflasche variiert wird. Ist mehr Wasserdampf vorhanden, wird mehr OH erzeugt (Reaktion (R7)) und auch Reaktion (R3) kann effizienter ablaufen, d.h. die Schwefelsäure-Konzentration steigt. Um diese zu berechnen, muss die Menge an OH bekannt sein, was wiederum die Kenntnis der UV-Intensität voraussetzt. Bestimmt wird diese durch eine separate Messung bei der N_2O zu NO_x konvertiert wird und dessen Konzentration mit einem kommerziellen NO_x -Messgerät bestimmt wird ([Edwards et al., 2003], [Kürten et al., 2012]). Das so ermittelte It -Produkt (Produkt aus der Photonenintensität bei 185 nm und der Photolysezeit) kann dann zur Berechnung der OH-Konzentration und der Schwefelsäure-Konzentration herangezogen werden. Eine Annahme bei der Berechnung der H_2SO_4 -Konzentration ist, dass OH ausschließlich mit SO_2 (oder HO_x) reagiert. Aus diesem Grund wird ein hohes SO_2 -Mischungsverhältnis verwendet. Eine regelmäßige Schwefelsäure-Kalibration (idealerweise vor und nach jeder Kampagne) ist empfehlenswert, obwohl bislang keine nennenswerten Schwankungen von C beobachtet wurden.

Gas	Flussrate	Mischungsverhältnis
O ₂ (Luft)	0.02 slm (0.1 slm)	1800 (9000) bis 1242 (6211) ppmv
SO ₂ in N ₂	1 slm	90 bis 62 bis ppmv SO ₂
H ₂ O in N ₂	0.01 bis 5 slm	21.3 bis 7361 ppmv H ₂ O
N ₂	ca. 10 slm	-
gesamt	11.11 bis 16.1 slm	100 %

Tabelle 3.1.: Typische Bedingungen bei einer CIMS Kalibration. Die Konzentration des Schwefeldioxids in der Gasflasche beträgt 1000 ppmv (das restliche Gas ist Stickstoff). Die Temperatur wurde mit 20 °C angenommen. Die Abkürzung 'slm' steht für *standard liters per minute*.

3.3. CI-API-TOF-MS

Über die letzten Jahre wurde der Einsatz von Flugzeit-Massenspektrometern (engl. *time of flight mass spectrometer*, TOF) in der Atmosphärenwissenschaft zunehmend beliebter. Ein Beispiel für diesen Trend ist das Aerosol-Massenspektrometer (engl. *Aerosol Mass Spectrometer*, AMS), mit dem die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln oberhalb einer Größe von etwa 30 bis 50 nm in Echtzeit bestimmt werden kann. Die Entwicklung dieses Geräts begann mit der Verwendung eines Quadrupol-Massenspektrometers ([Jayne et al., 2000]); einige Jahre später wurde stattdessen ein TOF eingesetzt ([Drewnick et al., 2005], [DeCarlo et al., 2006]). Die Vorteile des TOFs bestehen in seinem höheren *duty-cycle* und der damit einhergehenden höheren Sensitivität, des größeren Massenbereichs und des weit höheren Massenaufklärungsvermögens. Mit Hilfe des TOFs können entsprechend mehr Informationen, z. B. über die chemische Identität und die Quellen von sekundär gebildetem organischen Aerosol (engl. *secondary organic aerosol*, SOA), gewonnen werden ([Jimenez et al., 2009]).

Das *Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight-Mass Spectrometer* (CI-API-TOF-MS) ist eine Weiterentwicklung des CIMS. Ebenso wie beim AMS wurde dabei das Quadrupol-Massenspektrometer durch ein Flugzeit-Massenspektrometer mit einem speziellen Einlasssystem ersetzt, welches den Transfer der Ionen vom hohen Druck in der Ionenquelle (beim Druck der Umgebungsluft) in das Hochvakuum des Massenspektrometers gewährleisten soll. Das CI-API-TOF wurde im Jahr 2012 durch Jokinen et al. beschrieben ([Jokinen et al., 2012]) und verwendet ein Massenspektrometer der Firma ToFwerk AG (Thun, Schweiz). Am Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt wurde ein solches im Jahr 2012 angeschafft und eine Ionenquelle, inklusive der Ansteuerung der Gasflüsse und Spannungen, aufgebaut ([Simon, 2013]). Das CI-API-TOF-MS verwendet ebenso wie das CIMS eine Korona-Ionenquelle (Abbildung 3.4 und [Kürten et al., 2014]). Der Aufbau der Ionenquelle wurde bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben und wird an dieser Stelle nicht wiederholt. Nach dem Eintritt der Ionen in die Vakuumkammer werden diese mit Hilfe eines Quadrupol-Massenfilters in den nächsten Abschnitt der Kammer transferiert. Der Quadrupol wird im *rf-mode* betrieben, so dass Ionen über einen weiten Massenbereich passieren können. In dieser ersten Stufe beträgt der Druck einige hPa, so dass auch hier ähnlich wie beim CIMS Fragmentierung durch Stöße zwischen Cluster-Ionen und Molekülen auftreten kann. Aller-

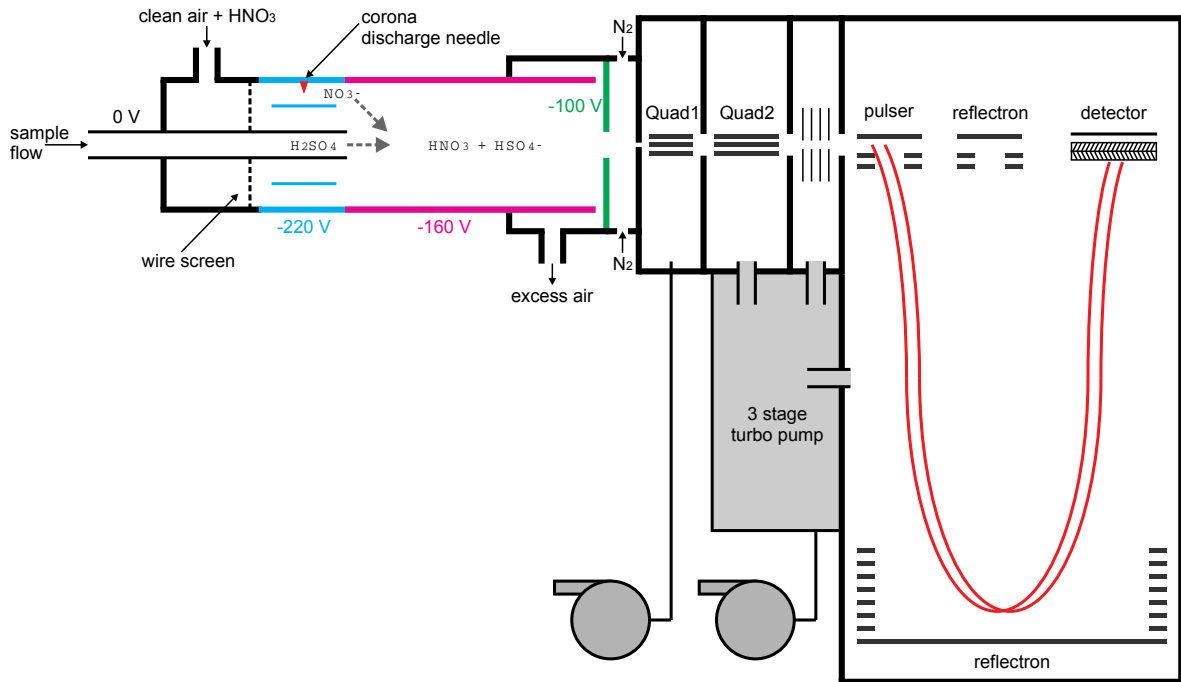


Abbildung 3.4.: Schemazeichnung des CI-API-TOF-MS (*Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight-Mass Spectrometer*) ([Kürten et al., 2014]).

dings soll der Transfer der Ionen möglichst ohne Fragmentierung ablaufen, da man aufgrund der Bedeutung der Cluster bei der Nukleation speziell daran interessiert ist, Cluster-Ionen zu messen. Ein zweiter Abschnitt mit einem Quadrupol (ebenfalls im *rf-mode*) überführt die Ionen weiter in Richtung des Massenspektrometers. In der dritten Kammer dient ein System aus elektrostatischen Linsen dazu, die Ionen mit einer geeigneten Energie in den Pulsar des TOFs zu fokussieren. Dort sorgt ein kurzer Hochspannungspuls dafür, dass die Ionen auf ihre Flugbahn im Massenspektrometer gelangen. Ein Reflektor kehrt die Bewegungsrichtung der Ionen im V-Mode um, bevor sie zu einem *Multichannel-Plate* Detektor gelangen und über die Flugzeit das m/z -Verhältnis abgeleitet wird. Das Reflektor wird verwendet, um ein möglichst hohes Massenaufklärungsvermögen zu erzielen. Im sogenannten W-Mode erreicht das TOF eine noch höhere Auflösung, dann ist die Flugbahn durch Hinzunahme eines zweiten Reflektors verlängert, was sich zwar im Vergleich zum V-Mode positiv auf die Massenaufklärung auswirkt, allerdings die Sensitivität herabsetzt. Da bei den bislang durchgeführten Messungen der Fokus auf einer möglichst hohen Sensitivität lag, wurde das CI-API-TOF immer im V-Mode betrieben.

Mit Hilfe der Datenerfassungskarte des TOFs lassen sich Massenspektren über einen Massenbereich bis 2000 Th bei einer Frequenz von etwa 80 kHz registrieren. Die Daten werden vor dem endgültigen Speichern gemittelt, so dass typischerweise Massenspektren mit einer Zeitaufklärung von 5 s aufgezeichnet werden. Um das hohe Massenaufklärungsvermögen von bis zu 4500 Th/Th sowie die Massengenauigkeit von etwa 10 ppm im V-mode effektiv zu nutzen, müssen die Massenspektren mit Hilfe einer komplexen Software analysiert werden.

Dazu wird das Software-Paket tofTools innerhalb der Matlab-Umgebung verwendet ([Juninen et al., 2010]). Damit lässt sich eine Kalibration der Massenachse durchführen und es kann die elementare Zusammensetzung von Ionen bestimmt werden, indem das hohe Massenaufklärungsvermögen und die Verteilung der Signale durch die natürlichen Isotope in den Ionen herangezogen werden. Laut Jokinen et al. ([Jokinen et al., 2012]) besitzt das CI-APi-TOF gegenüber dem CIMS eine bessere Nachweisgrenze, unter anderem deswegen, weil Signale von anderen Spezies, die bei dem gleichen nominellen Masse-zu-Ladungsverhältnis wie HSO_4^- (m/z 97) auftreten, aufgrund ihres Massendefekts von den Bisulfat-Ionen unterschieden werden können und somit nicht als Hintergrundsignal die Schwefelsäure-Messung verfälschen.

Neben der Messung von Schwefelsäure eignet sich das CI-APi-TOF auch zum Nachweis weiterer Komponenten, die eine Rolle bei der Nukleation spielen. Dazu gehören neutrale Cluster von Schwefelsäure, je nach Bedingungen z. B. im Zusammenspiel mit Dimethylamin ([Kürten et al., 2014]), oder sogenannte ELVOCs (engl. *Extremely Low Volatile Organic Compounds*, [Ehn et al., 2014]). Während bei der Messung von Schwefelsäure-Dimethylamin-Clustern die Protonen-Transferreaktion nach (R6) stattfindet, ist bei der Detektion der ELVOCs die Assoziation von NO_3^- entscheidend:



Durch Verwendung von isotoopenmarkierten Primär-Ionen ($^{15}\text{NO}_3^-$) konnte herausgefunden werden, dass keine Produkt-Ionen der Art $\text{ELVOC} \bullet ^{15}\text{NO}_3^-$ (H^{15}NO_3) im Massenspektrum vorhanden sind ([Ehn et al., 2014]). ELVOC-Messungen bei CLOUD werden an dieser Stelle nicht diskutiert, sie sind Gegenstand einer bald erscheinenden Publikation. Auf die Cluster-Messungen im System aus Schwefelsäure, Wasser und Dimethylamin wird in Abschnitt 4.3 detailliert eingegangen.

4. Bestimmung von Schwefelsäure, Clustern und Nukleationsraten während einiger CLOUD-Experimente

Während der CLOUD4-Kampagne (Juni/Juli 2011) wurden an der CLOUD-Kammer die ersten Nukleationsexperimente im ternären System mit Dimethylamin ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-(CH}_3)_2\text{NH}$) durchgeführt; weitere Experimente folgten in CLOUD7 (Oktober bis Dezember 2012). Die Messungen zielten darauf ab, die hohen beobachteten Nukleationsraten in Bodennähe zu erklären. Ergebnisse dieser Messungen werden in den Abschnitten 4.2 und 4.3 vorgestellt. Im folgenden Abschnitt 4.1 wird allerdings zunächst der Wissensstand in Bezug auf die Bedeutung der Amine bei der Aerosolbildung dargestellt.

Im Abschnitt 4.4 werden Ergebnisse der CLOUD5-Kampagne (Oktober/November 2011) für das binäre ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) und das ternäre System mit Ammoniak ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) bei tiefen Temperaturen diskutiert.

4.1. Effekt der Amine auf Nukleation und Partikelwachstum

Ein Vielzahl von Publikationen hatte Hinweise dahingehend geliefert, dass Amine bei der Nukleation, oder zumindest beim Wachstum von Aerosol-Teilchen (bzw. bei der Bildung von sekundärem organischen Aerosol; engl. *secondary organic aerosol*, SOA), eine wichtige Rolle spielen könnten. Eine der ersten Studien, die dies zeigte, konnte mit Hilfe des *Aerosol Time Of Flight Mass Spectrometers* (ATOFMS) Amine in einzelnen Aerosolteilchen bei Messungen in Riverside (CA, USA) und Atlanta (GA, USA) nachweisen ([Angelino et al., 2001]). In der gleichen Studie wurden Smog-Kammer-Experimente vorgestellt, die nahelegten, dass Amine, zusammen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, zur Aerosolbildung führen können ([Angelino et al., 2001]). Die Beteiligung der Amine an der SOA-Bildung wurde später auch in der Smog-Kammer am Caltech (*California Institute of Technology*, Pasadena, CA, USA) bestätigt ([Murphy et al., 2007]). Eine quantenchemische Studie konnte zudem zeigen, dass die Bindungen zwischen Schwefelsäure-Molekülen und Aminen wesentlich stabiler sind, als solche zwischen Schwefelsäure und Ammoniak ([Kurtén et al., 2008]). Zuvor war man davon ausgegangen, dass das ternäre System aus Schwefelsäure, Wasser und Ammoniak evtl. die atmosphärische Nukleation erklären könnte ([Coffman and Hegg, 1995], [Larsen et al., 1997] [Korhonen et al., 1999], [Ball et al., 1999], [Hanson and Eisele, 2002]), unter anderem, weil Ammoniak im Vergleich zu Aminen im allgemeinen bei weitaus höheren Konzentrationen vorliegt. Die Ergebnisse von Kurtén et al. zeigten allerdings, dass die viel größere stabilisierende Wirkung bei der Bildung von Clustern mit Schwefelsäure, diesen Nachteil der Amine gegenüber Ammoniak unter Umständen mehr als nur ausgleicht ([Kurtén et al., 2008]). Spätere quantenchemische Rechnungen führten zu einer qualitativen Bestätigung der vorangegangenen

nen Schlussfolgerungen ([Loukonen et al., 2010], [Ortega et al., 2012], [Kupiainen et al., 2012]). Auch die Tatsache, dass Amine in Schwefelsäure-Clustern enthaltenes Ammoniak bei Kollisionen effizient ersetzen können, belegt deren im Vergleich zu NH_3 stärkere stabilisierende Wirkung auf die Cluster ([Bzdek et al., 2010], [Kupiainen et al., 2012]).

Einen direkten Hinweis, dass Amine zumindest beim Wachstum atmosphärischer Aerosol-Teilchen eine wichtige Rolle spielen könnten, erfolgte mit Hilfe des *Thermal Desorption-Chemical Ionization Mass Spectrometers* (TD-CIMS, [Voisin et al., 2003], [Smith et al., 2004]); damit wurden in Atlanta (GA, USA) Amin-Salze in etwa 10 nm großen Teilchen nachgewiesen ([Smith et al., 2010]). Darauf basierend wurde zudem spekuliert, ob Amine nicht auch für die Teilchenbildung (Nukleation) entscheidend sein können. Die ersten Experimente bezüglich dieser Fragestellung wurden von Berndt et al. durchgeführt ([Berndt et al., 2010]). Nukleationsexperimente in einem Strömungsreaktor (engl. *flow tube*) führten zu dem Ergebnis, dass die Hinzugabe von tert-Butylamin ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) zu Schwefelsäure und Wasser die Partikelbildung mehr verstärkt, als die Hinzugabe von Ammoniak. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch weitere Studien unter der Verwendung von Methylamin ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{N}$), Dimethylamin ($(\text{CH}_2)_3\text{NH}$) und Trimethylamin ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) im Zusammenspiel mit Schwefelsäure und Wasser ([Erupe et al., 2011], [Yu et al., 2012], [Zollner et al., 2012], [Jen et al., 2014], [Glasoe et al., 2015]).

Die genannten Laborstudien konnten zwar zeigen, dass hohe Nukleationsraten auftreten wenn Schwefelsäure und Amine zusammenwirken, allerdings wurden die Experimente bei hohen Konzentrationen durchgeführt, die in der Atmosphäre im allgemeinen nicht auftreten. Bislang existiert zudem keine direkte atmosphärische Messung, die zweifelsfrei zeigen konnte, dass Amine bei der Partikelbildung die entscheidende Rolle spielen, obwohl es einige Studien gibt, die dies nahelegen ([Zhao et al., 2011], [Chen et al., 2012], [Kulmala et al., 2013]).

Weitere Laborstudien bezüglich Aminen in Aerosolteilchen beschäftigten sich mit den physikochemischen Eigenschaften von Alkylaminium-Sulfaten ([Qiu and Zhang, 2012]), deren Phase ([Chan and Chan, 2013]) und der Untersuchung der Struktur und Stabilität von Schwefelsäure-Dimethylamin Nano-Clustern ([Ouyang et al., 2015]). Eine Zusammenfassung über die Chemie der atmosphärischen Amine findet sich in ([Qiu and Zhang, 2013]).

Auch wenn die Nukleation von Aminen und Schwefelsäure sehr effizient abläuft (Abschnitt 4.2), stellt sich die Frage, ob die Konzentration der Amine in einigen Gegenden der Atmosphäre hoch genug ist, um eine signifikante Rolle zu spielen. Als deren Haupt-Quellen gelten die Nutztierhaltung, industrielle Prozesse sowie Meereslebewesen und die Vegetation ([Grönberg et al., 1992], [Schade and Crutzen, 1995], [Ge et al., 2011], [Sintermann and Neftel, 2015]). Bezüglich der Verringerung von Treibhausgas-Emissionen (*Carbon Capture and Storage*) können Amine eingesetzt werden, um CO_2 aus den Abgasen von Kraftwerken zu entfernen ([Nielsen et al., 2012]); diese Technologie wird allerdings noch nicht im großen Maßstab eingesetzt, könnte aber bei möglicher Anwendung in der Zukunft zumindest regional zu einer Erhöhung der Amin-Konzentrationen führen. Die Diskussion um die Bedeutung der Amine für die Atmosphäre hat in den letzten Jahren dafür gesorgt, dass vermehrt Feldmessungen durchgeführt wurden. Die Messungen wurden im borealen finnischen Wald in Finnland vor-

genommen ([Sellegrì et al., 2005], [Kieloaho et al., 2013], [Hellén et al., 2014], [Sipilä et al., 2015]), in mariner Umgebung auf den Kapverdischen Inseln ([Müller et al., 2009]), in urbaner Gegend in den USA ([Hanson et al., 2011]), [Yu and Lee, 2012]), in landwirtschaftlich geprägter Gegend und in Küstennähe in den USA ([Freshour et al., 2014]), in städtischer Gegend in China ([Zheng et al., 2015]) und in landwirtschaftlich und industriell geprägter Gegend sowie ländlicher waldreicher Umgebung ([You et al., 2014]). Die beobachteten Mischungsverhältnisse von z. B. Dimethylamin und Trimethylamin werden meist mit einigen pptv bis zu einigen zehn pptv angegeben, wobei eine der neuesten Studien mit einer hochsensitiven Methode eine obere Grenze von 20 ppqv für Dimethylamin im borealen finnischen Wald angibt ([Sipilä et al., 2015]), die in Diskrepanz zu vorangegangenen Messungen ist, die von weit höheren Werten berichteten ([Sellegrì et al., 2005], [Kieloaho et al., 2013]).

Dies bedeutet, dass weitere Messungen in verschiedenen Regionen nötig sind, um herauszufinden, welche Bedeutung den Aminen bei der Partikelneubildung zukommt. Deren prinzipielle Eignung, zusammen mit Schwefelsäure und Wasser, sehr effizient zu nukleieren, wird in den nächsten beiden Abschnitten dargelegt.

4.2. Nukleation von Schwefelsäure, Wasser und Dimethylamin in CLOUD

Vorangegangene Untersuchungen konnten den Effekt der Amine bezüglich der Nukleationsraten in Laboruntersuchungen nur bei wesentlich höheren Konzentrationen zeigen, als normalerweise in der Atmosphäre vorhanden. Zudem wurden teilweise Partikelgrößen betrachtet, die deutlich oberhalb der kritischen Größe liegen. Ein weiteres Problem sind Kontaminationen, die dazu führen können, dass der Effekt der Amine bei deren gezielter Hinzugabe deutlich geringer ausfällt, als es bei absolut sauberen Bedingungen der Fall wäre. Während der CLOUD4 und CLOUD7 Kampagnen (Jun./Jul. 2011 und Okt. bis Dez. 2012) wurde die Wirkung von Dimethylamin ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, im Folgenden kurz DMA) auf die Partikel-Neubildung und das -Wachstum gezielt untersucht ([Almeida et al., 2013]). Die Experimente fanden bei einer konstanten Temperatur von 278.15 K (5 °C) und einer Luftfeuchte von 38% statt. Die Bildungsrate der Partikel bei einem Mobilitätsdurchmesser von 1.7 nm ($J_{1.7}$) sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der drei chemischen Systeme dargestellt, die bislang während CLOUD hauptsächlich untersucht wurden: das binäre System ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, blaue Symbole), das ternäre NH_3 System ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$, violette Symbole) und das ternäre DMA System ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-DMA}$, grüne Symbole). Alle Daten wurden bei 278.15 K und 38 % RH gewonnen. Außerdem sind in der Abbildung Nukleationsraten gezeigt, die aus atmosphärischen Messungen stammen (graue Symbole, siehe [Almeida et al., 2013]). Um einen möglichst guten Vergleich mit der Atmosphäre zu wahren, sind die binären und die ternären NH_3 Daten bei GCR-Bedingungen gezeigt. Es fällt auf, dass diese Nukleationsraten bei gegebener Schwefelsäure-Konzentration viel geringer sind als die atmosphärischen. Das bedeutet, dass diese beiden Systeme, zumindest bei den typischen bodennahen Temperaturen (hier 5 °C), die beobachteten Nukleationsraten nicht erklären können.

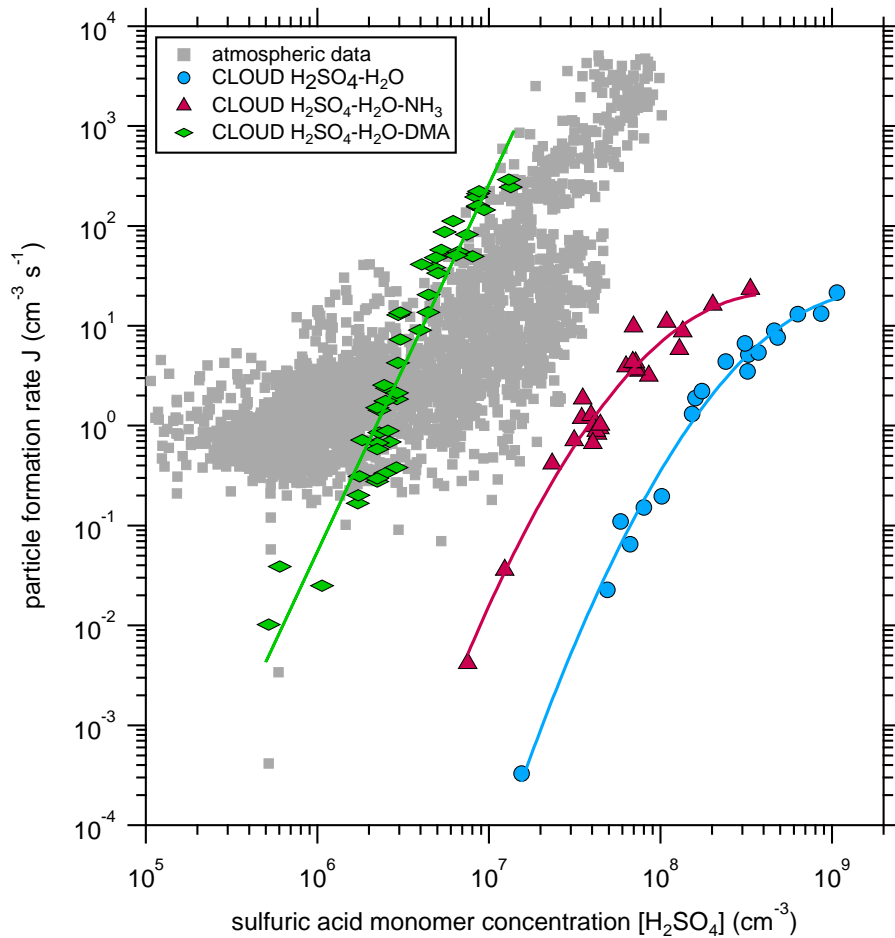


Abbildung 4.1.: Zusammenfassung der Partikelbildungsraten als Funktion der Schwefelsäurekonzentration bei 278 K (aus [Almeida et al., 2013], modifiziert). Bei den binären Experimenten ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) wurde die Kontamination bezüglich Ammoniak auf etwa 2 pptv abgeschätzt. Das Mischungsverhältnis von Ammoniak lag bei den ternären Experimenten ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) bei 2 bis 250 pptv. Bei den ternären Experimenten mit Dimethylamin ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-DMA}$) betrug das Mischungsverhältnis von DMA 13 bis 140 pptv.

Die Hinzugabe von Dimethylamin zum Schwefelsäure-Wasser-System führt hingegen zu deutlich effizienterer Partikelbildung und es gibt für Schwefelsäure-Konzentrationen oberhalb von ca. $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eine Überschneidung mit den atmosphärischen Daten. Für kleinere Konzentrationen spielen eventuell Wandeffekte in der CLOUD-Kammer eine Rolle, die dazu führen können, dass die Nukleationsraten kleiner ausfallen als in der Atmosphäre, wenn dort die Verluste für die kleinsten Cluster durch Koagulation geringer sind ([Ehrhart and Curtius, 2013]).

Die in Abbildung 4.1 gezeigten Daten wurden bei Hinzugabe von relativ hohen DMA Mischungsverhältnissen (13 bis 140 pptv) gewonnen. Allerdings haben andere vorangegangene Studien mit deutlich höheren Mischungsverhältnissen gearbeitet, die bis über den ppbv Bereich hinaus reichten ([Berndt et al., 2010], [Erupe et al., 2011]). Weitere CLOUD-Experimente

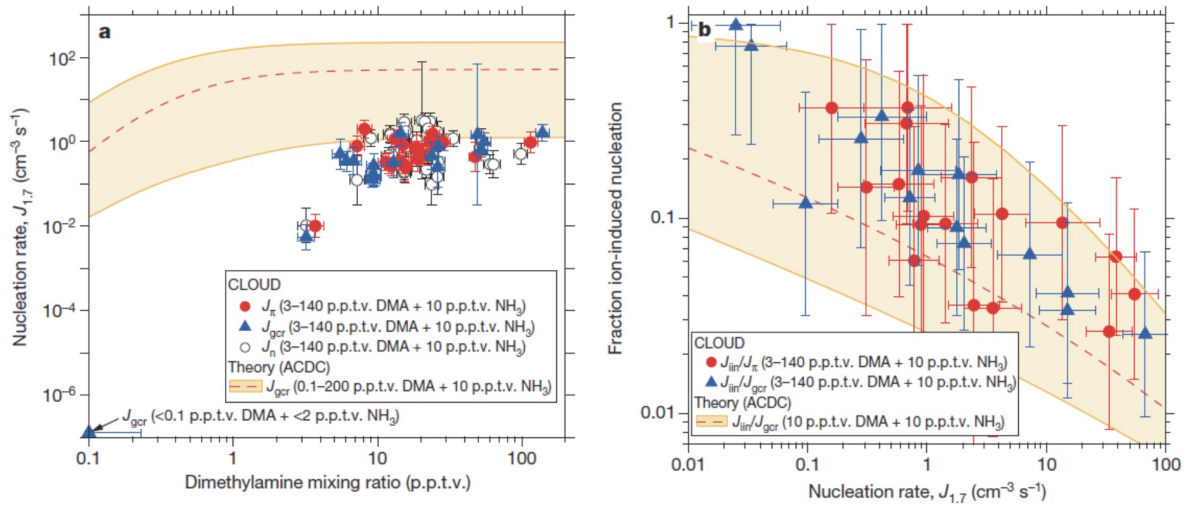


Abbildung 4.2.: (a) Nukleationsrate als Funktion des DMA-Mischungsverhältnisses; die Nukleationsraten wurden auf eine Schwefelsäure-Konzentration von $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ normiert. (b) Anteil der Ionen-induzierten Nukleation als Funktion der gesamten Nukleationsrate (aus [Almeida et al., 2013]).

wurden bei geringeren DMA-Konzentration durchgeführt, welche in Abbildung 4.1 nicht dargestellt sind ([Almeida et al., 2013]). Normiert man die Nukleationsraten auf eine Schwefelsäure-Konzentration von $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und trägt diese gegen das DMA Mischungsverhältnis auf, erkennt man, dass ein Sättigungseffekt auftritt. Das heißt, oberhalb von etwa 5 pptv nehmen die Nukleationsraten kaum noch zu (Abbildung 4.2a). Eine endgültige Erklärung für diesen Effekt wird im nächsten Abschnitt und durch Kürten et al. (2014) beschrieben ([Kürten et al., 2014]).

Der Anteil der durch Ionen-induzierte (IIN) Nukleation entstandenen Teilchen, gibt Aufschluss über die Relevanz der Ionen für ein bestimmtes chemisches System. Abbildung 4.2b zeigt diesen Anteil als Funktion der gesamten Nukleationsrate (Ionen-induziert + neutral). Für sehr geringe Raten ist dieser Anteil nahe bei eins, allerdings fällt er auf unter 10% bei Nukleationsraten von $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ oder höher. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die IIN im ternären DMA System nur eine untergeordnete Rolle spielt, da im binären und ternären NH_3 System bei dieser Temperatur der Anteil der IIN deutlich höher ausfällt ([Kirkby et al., 2011]). Der geringe Einfluss der Ionen scheint hingegen konsistent mit den Beobachtungen in Bodennähe zu sein ([Iida et al., 2006], [Manninen et al., 2009], [Kerminen et al., 2010]).

Während der CLOUD4-Kampagne wurden mit dem CIMS neben den Schwefelsäure-Monomeren erstmals auch die neutralen, d.h. die ungeladenen, Dimere der Schwefelsäure gemessen. Die Tatsache an sich, dass die Dimer-Konzentration im messbaren Bereich liegt, ist erwähnenswert. Basierend auf früheren Messungen kann abgeschätzt werden, welche Dimer-Konzentration im binären System bei einer bestimmten Temperatur und gegebener Schwefelsäure-Monomer-Konzentration zu erwarten ist ([Hanson and Lovejoy, 2006]). Selbst bei einer relativ hohen Monomer-Konzentration von $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ wäre die zu erwartende Dimer-Konzentration über 6 Größenordnungen geringer als die Monomer-Konzentration ([Hanson

and Lovejoy, 2006]). Entsprechend können für das binäre und das ternäre NH_3 System nur Rauschen bzw. artifiziell in der CIMS Ionenquelle gebildete Dimere gemessen werden ([Almeida et al., 2013]). Im Gegensatz dazu, liegen die Dimer-Signale für das ternäre DMA System deutlich über der Nachweisgrenze und um mehr als 5 Größenordnungen über den zu erwartenden Signalen für das binäre System ([Almeida et al., 2013]). Dies belegt, dass die stabilisierende Wirkung des Dimethylamin bereits beim kleinsten Cluster (Dimer) einsetzt ([Petäjä et al., 2012], [Almeida et al., 2013]). Basierend auf Modellrechnungen kann abgeschätzt werden, welches die maximal zu erwartende Dimer-Konzentration bei gegebener Monomer-Konzentration ist. Diese Betrachtung liefert den Grenzfall, bei dem die Cluster-Bildung kinetisch limitiert ist, d.h. es findet keinerlei Verdampfung statt und jeder Stoß zwischen Molekülen oder Molekülen und Clustern führt zur Bildung eines größeren Clusters. Die gemessenen Dimer-Konzentrationen liegen in der Nähe dieser maximal zu erwartenden Konzentration. Aus diesem Grund läuft die neutrale Nukleation im ternären DMA System so effizient ab und die Beteiligung der Ionen führt zu keinem signifikanten Zuwachs der Raten, da die Cluster bereits so stabil sind, dass sie auch ohne die Beteiligung der Ionen nicht nennenswert verdampfen. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Quantifizierung der Dimer-Konzentrationen aus den CIMS-Messungen, ebenso wie die Dimer-Messungen mit dem CI-APi-TOF, Unsicherheiten unterliegen und deshalb nicht exakt identische Werte bei gegebener Monomer-Konzentration liefern (vgl. [Almeida et al., 2013] und [Kürten et al., 2014]).

4.3. Messung neutraler Cluster im ternären System mit Dimethylamin

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse aus der CLOUD4-Kampagne wurden während CLOUD7 weitere DMA Nukleationsexperimente durchgeführt. Bei CLOUD7 standen erstmals zwei CI-APi-TOF Massenspektrometer zur Verfügung ([Jokinen et al., 2012], [Kürten et al., 2014]). Eines der Geräte wurde von der Universität Helsinki und das andere von der Universität Frankfurt betrieben. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten sind an anderer Stelle beschrieben ([Kürten et al., 2014]). Ein wesentliches Ziel der CLOUD7-Kampagne war mit Hilfe der CI-APi-TOFs die neutralen Cluster im ternären DMA System zu messen und so den Partikel-Bildungsmechanismus in diesem System Molekül für Molekül, ausgehend von den Monomeren, zu beobachten und zu verstehen. Bei der Betrachtung der CI-APi-TOF Resultate ist es wichtig, zu berücksichtigen, dass die aufgezeichneten Daten zwar Zählraten von Ionen bzw. Ionen-Clustern zeigen, diese aber von neutralen Molekülen und Clustern herrühren, welche in der Ionenquelle ionisiert wurden (Abschnitt 3.3). Ein Ionenfilter (engl. *ion precipitator*) in der Einlassleitung des CI-APi-TOFs stellt ferner sicher, dass nur neutrale Komponenten in die Ionenquelle gelangen.

Mit Hilfe eines *mass defect plots* lässt sich die beobachtete Partikel-Bildung anschaulich beschreiben (Abbildung 4.3). Darin ist der Massendefekt der identifizierten neutralen Moleküle und Cluster, die mit dem CI-APi-TOF gemessen wurden, gegen deren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgetragen ([Kürten et al., 2014]). Die Größe der Symbole gibt anhand eines logarithmischen Maßstabs die Signalstärke wider. Es ist erkennbar, dass

Schwefelsäure-Cluster (bis zum Tetramer, d.h. $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_3$) ohne darin enthaltenes Dimethylamin detektiert werden. Dies heißt allerdings nicht, dass kein DMA in den neutralen Clustern enthalten war, sondern lediglich, dass dieses entweder kurz nach dem Laden der Cluster, oder während des Transfers ins Vakuum des CI-API-TOFs, verdampft ist. Dass das Aufladen zur Verdampfung von im Cluster enthaltenen Molekülen führen kann, zeigen quantenchemische Rechnungen ([Ortega et al., 2014]) und vergleichbare Experimente ([Hanson and Eisele, 2002], [Kirkby et al., 2011], [Almeida et al., 2013], [Schobesberger et al., 2015]). Das Trimer und das Tetramer werden ebenfalls mit darin enthaltenem DMA nachgewiesen. Das Schwefelsäure-Monomer (HSO_4^-) und das -Dimer ($\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)$) enthalten jedoch kein DMA. Lediglich, wenn zusätzlich noch HNO_3 durch den Kontakt mit Salpetersäure bzw. den Nitrat-Ionen in der CI-Quelle in den Dimeren enthalten ist, wird ein Abdampfen des DMAs teilweise unterbunden ($\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4) (\text{HNO}_3) \text{DMA}_{1,2}$ Signale in Abbildung 4.3). Dies ist ein direkter Nachweis der stabilisierenden Wirkung von DMA auf das Schwefelsäure Dimer. Ein indirekter Hinweis ist die Tatsache, dass überhaupt messbare Konzentrationen des Dimers vorliegen (vgl. [Hanson and Lovejoy, 2006], [Almeida et al., 2013] und Abschnitt 4.2). In Bezug auf das Schwefelsäure-Monomer lässt sich kein direkter Hinweis finden, dass dieses ebenfalls Dimethylamin enthält. Allerdings deuten quantenchemische Rechnungen darauf hin, dass die Verdampfungsrate des SA•DMA-Clusters relativ gering ist (etwa 0.06 s^{-1} bei 298.15 K, siehe [Ortega et al., 2012]). Diese relativ geringe Verdampfungsrate ist qualitativ durch Messungen bestätigt ([Jen et al., 2014]). Ebenso liefern die CLOUD-Messungen zusammen mit modellierten Cluster-Verteilungen Hinweise darauf, dass bereits ein hoher Anteil der Schwefelsäure-Monomere ein DMA-Molekül enthält ([Kürten et al., 2014]). Daraus ergibt sich folgender wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus (SA für *sulfuric acid* bezeichnet dabei die Schwefelsäure):



...

Der Mechanismus stellt eine Vereinfachung dar, da evtl. auch Reaktionen der Art $\text{SA}\bullet\text{DMA} + \text{SA}$ zu einem stabilen Dimer führen. Allerdings ist vor allem bei einem hohen Verhältnis zwischen DMA und SA Konzentration, damit zu rechnen, dass der größte Anteil der Schwefelsäure DMA enthält ([Kürten et al., 2014]). Bei CIMS-Messungen während CLOUD7 konnte keinerlei nennenswerte Beeinträchtigung der Nachweiseffizienz in Bezug auf das Schwefelsäure-Monomer festgestellt werden, wenn DMA vorhanden war ([Rondo et al., 2015]). Dies belegt, dass der Nachweis von Schwefelsäure trotz des darin enthaltenen DMAs nicht nennenswert beeinflusst zu sein scheint, obwohl dies aufgrund von quantenchemischen Rechnungen in Betracht gezogen wurde ([Kurtén et al., 2011], [Kupiainen-Määttä et al., 2013]).

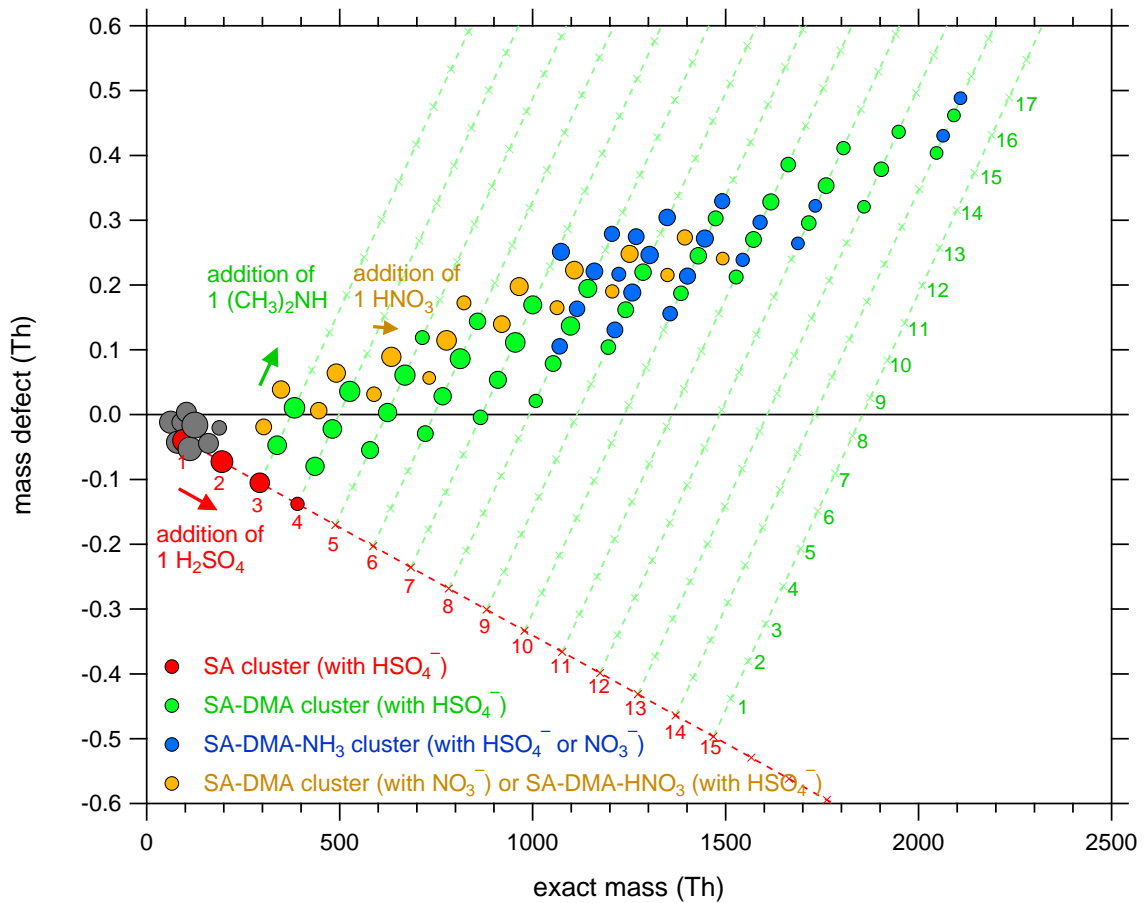


Abbildung 4.3.: *Mass defect plot* für ein Nukleations-Experiment im ternären System aus Schwefelsäure (SA), Wasser und Dimethylamin (DMA) bei 278 K und 38% RH. Die Schwefelsäure-Konzentration betrug $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, das Mischungsverhältnis von DMA 10 pptv. Das Hinzufügen eines Schwefelsäure-, Dimethylamin- oder Salpetersäure-Moleküls führt zu einer Verschiebung im Plot, die durch die Pfeile angedeutet ist. Salpetersäure wurde nicht in die CLOUD-Kammer gegeben, sondern stammt von den Primär-Ionen in der CI-APi-TOF Ionenquelle. Die grauen Symbole sind Hintergrund-Signale, die nicht näher spezifiziert sind (aus [Kürten et al., 2014], modifiziert).

In Abbildung 4.3 lässt sich erkennen, dass die Cluster im Mittel ein DMA Molekül aufnehmen, wenn ein SA Molekül hinzugefügt wird. Der größte neutrale Cluster, der mit dem CI-APi-TOF detektiert wurde, enthält 14 SA und 16 DMA Moleküle. Dessen Mobilitäts-Durchmesser liegt bei etwa 2 nm, wenn eine Dichte von 1470 kg m^{-3} angenommen wird.

Mit Hilfe des CI-APi-TOFs lässt sich demnach bei diesen Messungen der Übergang von einem einzelnen Molekül, bis hin zu einem Aerosol-Teilchen von 2 nm Größe, Molekül für Molekül verfolgen. Solche Messungen waren bislang nicht möglich und wurden zum ersten Mal im Rahmen des CLOUD-Experiments bei atmosphärisch relevanten Konzentrationen in Echtzeit durchgeführt ($[\text{SA}] \leq 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, $[\text{DMA}] \leq 30 \text{ pptv}$). Sie bestätigen, dass das Vorhandensein von DMA im Zusammenhang mit Schwefelsäure zu extrem stabilen Clustern durch einen zuvor aufgedeckten Säure-Base-Stabilisierungs-Mechanismus führt (engl. *acid-*

base stabilization mechanism, siehe [Kirkby et al., 2011], [Almeida et al., 2013], [Bianchi et al., 2014]).

Neben dem aufgedeckten Reaktionsmechanismus ist es wichtig, zu wissen, mit welcher Geschwindigkeit die Partikelbildung abläuft. Dazu müssen die gemessenen Cluster-Konzentrationen mit berechneten verglichen werden. Es wurde ein einfaches kinetisches Modell konzipiert, das ausgehend von einer vorgegebenen Produktionsrate an Monomeren, die Konzentrationen der Monomere und der größeren Cluster berechnet ([McMurry, 1980], [Kürten et al., 2014]). Der Einfachheit halber wird der oben genannte Reaktionsmechanismus (R11 und R12) angenommen, indem statt Schwefelsäure-Monomeren, nur SA•DMA Cluster (in diesem Fall als Monomer bezeichnet) und deren Vielfache (als Dimer, Trimer etc. bezeichnet) berücksichtigt werden. Wie sich herausstellte, ist dies eine geeignete Methode, die Partikelbildung durch Schwefelsäure und Dimethylamin bei den untersuchten Bedingungen zu beschreiben. Ferner können variable Verdampfungsraten für das Dimer eingesetzt werden, da davon auszugehen ist, dass der kleinste Cluster am ehesten verdampfen kann; dies ist zumindest bei der Nukleation von Schwefelsäure und Wasser der Fall ([Hanson and Lovejoy, 2006]). Mit Hilfe des Modells können sowohl zeitabhängige Cluster- und Partikelkonzentrationen als auch deren *steady-state*-Werte bestimmt werden. Dies kann über den gesamten Bereich der in CLOUD untersuchten Monomer-Konzentrationen erfolgen (ca. 1.5×10^6 bis 1.5×10^7 cm^{-3}). Auch für die Dimere, Trimere, Tetramere und Pentamere wurden entsprechend der publizierten Methode Konzentrationen abgeleitet ([Kürten et al., 2014]). Allerdings trifft man dabei auf die Schwierigkeit, dass keinerlei Kalibrier-Methoden zur Verfügung stehen, die die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Primär-Ionen und den Schwefelsäure-Dimethylamin-Clustern sowie die Nachweiseffizienz der Cluster relativ zu der des Monomers im Massenspektrometer berücksichtigt. Trägt man allerdings die *steady-state* Cluster-Konzentrationen gegen die Monomer-Konzentrationen auf und vergleicht die Steigung (Cluster vs. Monomer) mit derjenigen, die aus den Rechnungen mit dem kinetischen Modell folgt, so findet man, dass die besten Übereinstimmungen vorliegen, wenn man die Verdampfungsraten aller Cluster auf null setzt ([Kürten et al., 2014]). Dies belegt, dass die Nukleation von H_2SO_4 und DMA mit der maximal möglichen Geschwindigkeit ablaufen kann, sofern genügend DMA vorhanden ist und die Schwefelsäure größtenteils als SA•DMA vorliegt. Ist dies der Fall, können Kollisionen zwischen den Monomeren zur Bildung von Dimeren führen, die DMA enthalten und so stabil sind, dass sie nicht mehr verdampfen. Im Fall der in CLOUD vorgenommenen Experimente bei bis zu etwa 1×10^7 cm^{-3} an Schwefelsäure genügen dazu einige pptv an DMA.

Daraus folgt, dass die beobachteten hohen Nukleationsraten in Bodennähe im Prinzip durch Schwefelsäure-Amin-Nukleation erklärbar sind und die Variation in den Raten, z. B. durch eine veränderliche Konzentration der Amine, hervorgerufen sein könnte. Dies ist zum jetzigen Zeitpunkt allerdings Spekulation, da der direkte Nachweis von Schwefelsäure-Amin-Nukleation noch aussteht (Abschnitt 4.1). Eventuell können auch Oxidationsprodukte biogener Substanzen (z. B. von α -Pinen) die Nukleation erklären ([Kulmala et al., 2013], [Riccobono et al., 2014]) oder andere bislang nicht identifizierte Substanzen.

Eine weitere wichtige Beobachtung aus den Amin-Messungen betrifft die zeitabhängigen

Cluster-Konzentrationen. Mit Hilfe des CI-API-TOF wurden die Konzentrationen mit einer Zeitauflösung von 5 s ermittelt. Damit lässt sich deutlich der rasche Anstieg der Monomere, Dimere etc., bis hin zu den Hexameren zu Beginn eines Experiments verfolgen, nachdem das UV-Licht eingeschaltet wurde. Zum besseren Vergleich mit den modellierten Werten betrachtet man in diesem Fall am besten die mit Hilfe der *steady-state*-Konzentrationen auf den Wert einer normierten Konzentrationen, da dadurch der Effekt der Massendiskriminierung (s.o.) herausgerechnet wird. Der Vergleich mit den simulierten Konzentrationen zeigt dann zunächst einen zu langsamen Anstieg der berechneten Konzentrationen, wenn man die Kollisionsraten der neutralen Monomere und Cluster mit Hilfe der Gleichungen aus der Gaskinetik berechnet (z. B. [Ortega et al., 2012]). Allerdings erhält man eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen Cluster-Konzentrationen, wenn ein Verstärkungsfaktor bei der Koagulation durch sogenannte London-van der Waals-Kräfte berücksichtigt wird. Diese Kräfte entstehen bei neutralen Atomen (oder Molekülen) durch die Ausbildung von Dipolen aufgrund der Fluktuation der Elektronen um den Atomkern ([Friedlander, 2000]). Durch die Dipole werden auch in benachbarten Atomen und Molekülen Dipole induziert, somit sind London-van der Waals-Kräfte attraktiv; gekennzeichnet werden sie durch die Hamaker-Konstante (im Bereich von 10^{-19} und 10^{-20} J, [Hamaker, 1937]). Für das System aus Schwefelsäure-Dimethylamin gibt es keinen experimentell ermittelten Wert der Hamaker-Konstante, allerdings wurde sie für Partikel bestehend aus Ammonium-Sulfat sowie Schwefelsäure-Wasser bestimmt und hat für beide Systeme ähnliche Werte ([Brockmann et al., 1982], [Chan and Mozurkewich, 2001]). Ein Wert von 6.4×10^{-20} J wurde deshalb auch für das Schwefelsäure-Dimethylamin-System angenommen, was zu einem Verstärkungsfaktor von etwa 2.3 bezüglich der Kollisionsraten für die kleinsten Cluster führt ([Chan and Mozurkewich, 2001], [Kürten et al., 2014]). Mit dieser Annahme lassen sich die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen der kleinsten Cluster nahezu perfekt simulieren, was ein Hinweis darauf ist, dass der diskutierte Reaktionsmechanismus, inklusive der Annahme kinetisch limitierter Nukleation, das zugrunde liegende System korrekt beschreibt.

Offene Fragen bezüglich der Schwefelsäure-DMA-Nukleation bestehen bezüglich des Einflusses der relativen Feuchte und der Temperatur. Zwar zeigen quantenchemische Rechnungen nur einen geringen Einfluss der beiden Parameter auf die Cluster-Stabilität ([Almeida et al., 2013]), Messungen deuten hingegen zumindest auf einen Effekt der relativen Feuchte hin, wenn diese bei wenigen Prozent liegt ([Chan and Chan, 2013], [Ouyang et al., 2015]). Weitere Messungen in der CLOUD-Kammer wären deshalb empfehlenswert, nach Möglichkeit ergänzt durch Messungen in der Atmosphäre in Gegenden in denen hohe Amin-Konzentrationen erwartet werden können (z. B. in der Nähe von Industrieanlagen oder Viehbetrieben). Diese könnten klären, in welchem Maße Amine tatsächlich an der atmosphärischen Nukleation beteiligt sind.

Auch die Frage, ab welcher Cluster- oder Partikelgröße die vollständige Neutralisation der Schwefelsäure durch Dimethylamin einsetzt, gilt es zu beantworten. Ebenso wie bei der Bildung von Ammoniumsulfat-Aerosol würde man erwarten, dass sich ein 2:1-Verhältnis zwischen Base und Säure bei der Aerosolbildung einstellt. Ab welcher Größe sich dieses für

Schwefelsäure-Dimethylamin-Aerosol ausbildet, ist noch offen. Das beobachtete ungefähre 1:1-Verhältnis bei Größen von bis zu 2 nm ([Kürten et al., 2014]) könnte zumindest teilweise darin begründet sein, dass einige DMA-Moleküle nach der Ionisation mit Nitrat-Ionen abdampfen und so das Base-zu-Säure-Verhältnis verringern. Da HNO_3 eine relative starke Säure ist, und die Azidität von eventuell komplett neutralisierten Schwefelsäure-Amin-Clustern im Vergleich zu der von reinen Schwefelsäure-Clustern stark vermindert ist, könnte es zudem sein, dass kein Protonentransfer mehr stattfindet und die (durch DMA) neutralisierten Cluster gar nicht detektiert werden. Messungen mit negativen Primär-Ionen, die aus Essigsäure gebildet wurden (CH_3CO_2^-), zeigen im Vergleich zu Messungen mit NO_3^- eine erhöhte Nachweiseffizienz von Clustern, die ein höheres Base-zu-Säure Verhältnis besitzen ([Jen et al., 2015]). Allerdings wurde auch in der Studie von [Jen et al., 2015] für Cluster bis zum Pentamer kein Verhältnis größer als 1:1 festgestellt. Weitere Messungen in CLOUD mit anderen Primär-Ionen als NO_3^- sollten bezüglich dieser Fragestellung durchgeführt werden.

4.4. Binäres und ternäres System mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen

Neben dem Interesse, die bodennahe Nukleation zu verstehen, bestehen offene Fragen bezüglich der relevanten Nukleations-Mechanismen in der freien Troposphäre. Während in der Nähe des Erdbodens die Beteiligung organischer Substanzen bei der Nukleation eine entscheidende Rolle zu spielen scheint, ist davon auszugehen, dass in der mittleren und oberen Troposphäre, aufgrund der geringeren Temperaturen und Konzentrationen an Organika, andere Mechanismen entscheidend sein könnten. Hauptsächlich diskutiert werden die binäre Nukleation, die Ionen-induzierte Nukleation im binären System und die ternäre Nukleation mit Ammoniak ([Brock et al., 1995], [Weber et al., 1999], [Clarke et al., 1999], [Eisele and Hanson, 2000], [Lee et al., 2003], [Lovejoy et al., 2004], [Weigel et al., 2011], [Campbell and Deshler, 2014]).

Um Nukleation im Detail zu simulieren, benötigt man die Verdampfungsraten der Cluster. Ein entscheidender Schritt bei der neutralen binären Partikelbildung ist die Entstehung eines Schwefelsäure-Dimers, das zudem, je nach Temperatur und relativer Luftfeuchte, einige Wassermoleküle enthält (diese werden in der folgenden Betrachtung allerdings zunächst vernachlässigt). Die folgende Reaktion zeigt die Bildung des Dimers unter der Annahme, dass dessen Verlust durch Verdampfung andere Verlustterme (wie Wandverlust oder Koagulation) dominiert:



Die Gleichgewichtskonstante (engl. *equilibrium constant*) k_{eq} (Einheit Pa^{-1}) kann aus den Partialdrücken der Dimere (p_{SA_2}) und der Monomere (p_{SA}) gebildet werden:

$$k_{eq} = \frac{p_{\text{SA}_2}}{(p_{\text{SA}})^2} = \frac{1}{\text{Pa}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right). \quad (4.1)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist mit der Gibb'schen freien Energie ΔG (Einheit kcal mol⁻¹) verknüpft; R (1.9872 cal mol⁻¹ K⁻¹) ist die allgemeine Gaskonstante und T (Einheit K) die Temperatur. Da mit Hilfe von CIMS Konzentrationen und keine Partialdrücke gemessen werden, ist es sinnvoll, die Gleichung folgendermaßen umzuformulieren:

$$k_{eq}^* = \frac{[\text{SA}_2]}{[\text{SA}]^2} = \frac{G_{1,1} \cdot K_{1,1}}{k_{e,2}} = \frac{k_B \cdot T \cdot 10^6 \text{cm}^3 \text{m}^{-3}}{Pa} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right). \quad (4.2)$$

Hierbei wurde des Weiteren berücksichtigt, dass sich die Gleichgewichtskonstante aus dem Quotienten der Vorwärtsreaktion (ausgedrückt durch das Produkt der Kollisionsrate $K_{1,1}$ und eines Verstärkungsfaktors durch London-van der Waals-Kräfte $G_{1,1}$ der beiden Monomere) und der Rückwärtsreaktion (ausgedrückt durch die Verdampfungsrate $k_{e,2}$ des Dimers) ergibt. Die Boltzmannkonstante k_B (1.38x10⁻²³ J K⁻¹), die Temperatur und der Faktor 10⁶ cm³ m⁻³ auf der rechten Seite, werden verwendet, damit auf der linken Seite Konzentrationen anstelle von Partialdrücken eingesetzt werden können. Misst man also die Konzentrationen der Monomere und Dimere im Gleichgewicht, so kann für eine gegebene Temperatur sowohl die Verdampfungsrate des Dimers als auch ΔG bestimmt werden. Allerdings sind beide Größen temperaturabhängig. Für die Gibb'sche freie Energie gilt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (4.3)$$

Hierbei ist ΔH die Enthalpie und ΔS die Entropie. Möchte man die Verdampfungsraten bei beliebigen Temperaturen ableiten, so ist die Kenntnis von ΔH und ΔS erforderlich. Für das binäre System wurden diese Größen in der Vergangenheit experimentell für das Schwefelsäure-Dimer und -Trimer bestimmt ([Hanson and Lovejoy, 2006]). Der Temperaturbereich, der dabei abgedeckt wurde, erstreckt sich von 232 bis 255 K. Bei der Bestimmung der thermodynamischen Größen ist allerdings zu berücksichtigen, dass auch die relative Feuchte (RH) eine Rolle spielt. Hanson und Lovejoy ([Hanson and Lovejoy, 2006]) leiteten eine Abhängigkeit der Dimer-Gleichgewichtskonstanten ab, die am besten durch $k_{eq} \propto \text{RH}^{0.5}$ beschrieben wird, d.h. die Verdampfungsrate nimmt mit zunehmender RH ab, was einem Stabilisierungseffekt des Dimers durch die Wassermoleküle gleichkommt.

Im Rahmen der CLOUD5-Messkampagne wurden binäre und ternäre (mit Ammoniak) Nukleationsexperimente bei tiefen Temperaturen bis etwa 208 K durchgeführt. Dabei wurden die Konzentrationen des Schwefelsäure-Monomers und des -Dimers mit dem CIMS bestimmt ([Kürten et al., 2015a]). Aus den Gleichgewichtskonzentrationen im binären System lassen sich die Verdampfungsraten für das Dimer für die einzelnen Experimente und die verschiedenen Temperaturen bestimmen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Daten von Hanson und Lovejoy (2006) in Abbildung 4.4 dargestellt ([Hanson and Lovejoy, 2006], [Kürten et al., 2015a]). Mit Hilfe eines *least square fits* für die kombinierten Gleichungen 4.2 und 4.3 lassen sich die Werte von ΔH und ΔS über einen weiten Temperaturbereich aus dem kombinierten Datensatz ermitteln. Dabei wurden die Verdampfungsraten berücksichtigt, die bei etwa 20% RH bestimmt wurden. Weitere Experimente wurden während CLOUD5 auch bei

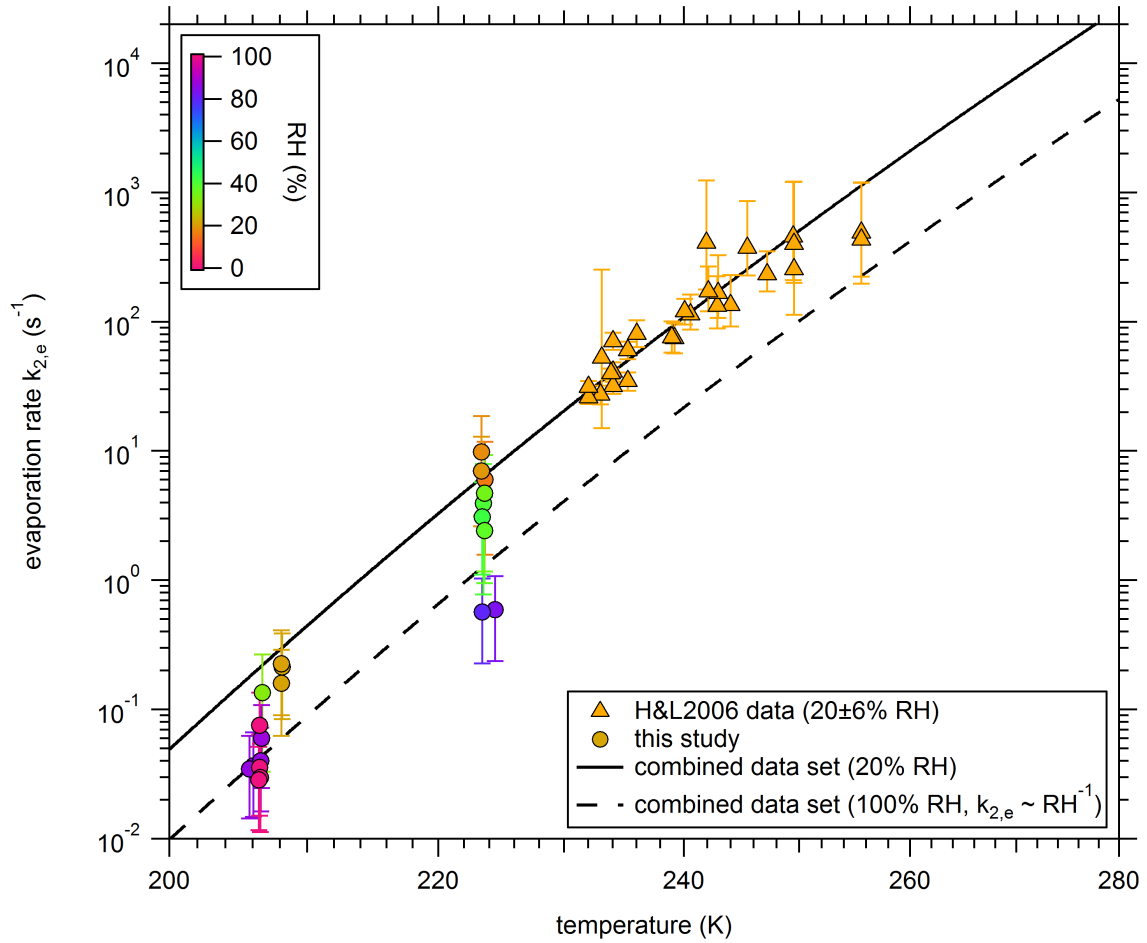


Abbildung 4.4.: Verdampfungsrate des Schwefelsäure-Dimers im binären System als Funktion der Temperatur. Dargestellt sind Daten von Hanson und Lovejoy (2006) und Kürten et al. (2015a) ([Hanson and Lovejoy, 2006], [Kürten et al., 2015a]).

höherer RH durchgeführt (bis zu etwa 100% RH in Bezug auf Eis); diese zeigen deutlich geringere Verdampfungsraten, was eine etwas stärkere Abhängigkeit zwischen $k_{e,2}$ und RH als bei Hanson und Lovejoy (2006) nahelegt ([Hanson and Lovejoy, 2006]). Die gestrichelte Kurve in Abbildung 4.4 zeigt eine angenommene Abhängigkeit von $k_{eq} \propto RH^{1.0}$, die die Messdaten bei 100% RH gut beschreiben kann ([Kürten et al., 2015a]). Durch die gewonnenen Daten in CLOUD5 lässt sich die binäre Nukleation bei tiefen Temperaturen unterhalb von 232 K mit höherer Genauigkeit als bislang beschreiben, weil dieser Temperaturbereich zuvor nur durch extrapolierte Evaporationsraten abgedeckt war ([Hanson and Lovejoy, 2006]).

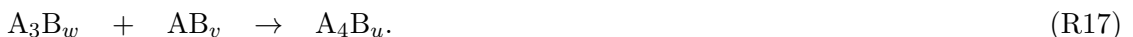
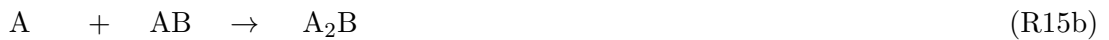
Legt man zugrunde, dass die Nukleationsbarriere verschwindet, sobald die Vorwärtsreaktion (Wachstum vom Dimer zum Trimer) mindestens genauso groß ist, wie die Rückreaktion (Verdampfung des Dimers), so lässt sich die dafür erforderliche Schwefelsäure-Monomer-Konzentration durch folgende Gleichung ermitteln:

$$SA \geq \frac{k_{e,2}}{G_{1,2} \cdot K_{1,2}}. \quad (4.4)$$

Die Kollisionsrate zwischen Monomer und Dimer $K_{1,2}$ inklusive des Verstärkungsfaktors durch London-van der Waals-Kräfte $G_{1,2}$ beträgt etwa $1 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Bei hoher Luftfeuchte (in der Nähe von 100%) und tiefer Temperatur (206 K) beträgt die Verdampfungsrate des Dimers etwa 0.04 s^{-1} ([Kürten et al., 2015a]). Dadurch lässt sich ermitteln, dass die Nukleation ohne Barriere ablaufen kann, sobald eine Schwefelsäure-Konzentration oberhalb von $4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ vorliegt. Diese Ableitung erfolgt unter der Annahme, dass keine größere Barriere bezüglich des Trimers vorliegt, wovon allerdings aufgrund der Messungen von Hanson und Lovejoy (2006) auszugehen ist ([Hanson and Lovejoy, 2006]). Die hier gezeigte Rechnung zeigt, dass die binäre Nukleation bei niedrigen Temperaturen durchaus effizient sein kann, obwohl die gemessenen Schwefelsäure-Konzentrationen in der freien Troposphäre im allgemeinen niedriger sind als in diesem Beispiel ([Mauldin et al., 2003a], [Mauldin et al., 2003b]). Die experimentell ermittelten Nukleationsraten bei niedrigen Temperaturen in CLOUD5 sind bislang nicht veröffentlicht; deren Publikation ist aber für die nahe Zukunft geplant.

Die ternären Experimente während CLOUD5 wurden ebenfalls bei niedrigen Temperaturen bis 210 K durchgeführt. Dabei wurden mehrere pptv an Ammoniak in die Kammer gegeben. Es zeigt sich, dass bei allen untersuchten Bedingungen die Hinzugabe von NH_3 zu höheren Dimer-Konzentrationen als im binären System führte, was die verstärkende Wirkung von Ammoniak bezüglich der Nukleation aus vorangegangenen Studien belegt ([Ball et al., 1999], [Kirkby et al., 2011], [Zollner et al., 2012]). Allerdings wurden solche Experimente bislang meist bei Raumtemperatur (etwa 278 bis 300 K) durchgeführt. Die CLOUD5-Experimente verwendeten zudem atmosphärisch relevante Schwefelsäure-Konzentrationen zwischen 6×10^5 und $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, was bei früheren Experimenten meist nicht der Fall war ([Ball et al., 1999], [Zollner et al., 2012]).

Um ein tieferes Verständnis bezüglich des Nukleationsmechanismus im ternären System zu bekommen, wurde das kinetische Modell von Kürten et al. (2014) erweitert ([Kürten et al., 2014]). Dazu wurde folgender Reaktionsmechanismus angenommen, wobei A (*Acid*) ein Schwefelsäure-Molekül und B (*Base*) ein Ammoniak-Molekül repräsentiert ([Kürten et al., 2015a]):



Die Indizes u, v, w, x, y und z stehen für eine variable Anzahl von Ammoniak-Molekülen, wobei angenommen wird, dass ein Cluster nie mehr Ammoniak-Moleküle als Schwefelsäure-Moleküle enthalten kann, da die überzähligen Ammoniak-Moleküle bei den kleinen Clustern

sehr schnell verdampfen ([Kirkby et al., 2011], [Ortega et al., 2014], [Schobesberger et al., 2015]). Bei den Reaktionen wird angenommen, dass sich ein Dimer entweder durch Kollision zweier Schwefelsäure-Moleküle bilden kann (R15a) oder indem mindestens eines der beiden Schwefelsäure-Moleküle mit einem Ammoniak-Molekül assoziiert ist (R15b und R15c). Enthält das gebildete Dimer mindestens ein Ammoniak-Molekül, so wird es bei den hier vorliegenden tiefen Temperaturen (248 K oder kälter) als thermodynamisch stabil angenommen. Diese Annahme ist konsistent mit Messungen von Nukleation im System Schwefelsäure-Wasser-Ammoniak, die zu dem Schluss führten, dass der kritische Cluster zwei Schwefelsäure- und ein Ammoniak-Molekül enthält ([Hanson and Eisele, 2002]). Handelt es sich um ein reines Schwefelsäure-Dimer, so kann es gemäß der für das binäre System abgeleiteten Verdampfungsrate zerfallen ([Kürten et al., 2015a]). Das gleiche gilt für das reine Schwefelsäure-Trimer, dafür werden die Verdampfungsraten gemäß der Literatur verwendet ([Hanson and Lovejoy, 2006]). Trimere, die Ammoniak enthalten, werden hingegen wieder als stabil angenommen. Ab dem Tetramer wird nicht mehr zwischen reinen Schwefelsäure-Clustern und solchen mit Ammoniak unterschieden; von diesen größeren Cluster wird ebenfalls angenommen, dass deren Verdampfungsraten null sind. Das vorliegende Modell basiert auf ähnlichen Annahmen, wie sie zuvor bei anderen Studien getroffen wurden ([Chen et al., 2012], [Paasonen et al., 2012], [Jen et al., 2014]). In den Reaktionen (R14) bis (R17) steckt nur eine unbekannte Verdampfungsrate, nämlich die der Reaktion (R14). Diese lässt sich durch einen Vergleich zwischen den gemessenen Monomer- und Dimer-Konzentrationen und den modellierten, nach Erreichen einer Gleichgewichts-Situation, ermitteln. Dazu wird angenommen, dass die gemessene Monomer-Konzentration der Summe aus $[A]$ und $[AB]$ entspricht; eine ähnliche Annahme wird für die Dimer-Konzentration getroffen (d.h. $[\text{Dimer}] = [A_2] + [A_2B] + [A_2B_2]$). Aus den für verschiedene Temperaturen bestimmten Verdampfungsraten des Clusters AB (Reaktion (R14)) lassen sich die Werte von ΔH und ΔS bestimmen ([Kürten et al., 2015a]). Dies ermöglicht in Zukunft die Entwicklung eines Modells zur Simulation von neutraler binärer und ternärer Nukleation, welches auf experimentell ermittelten thermodynamischen Werten basiert und für kalte Temperaturen verwendet werden kann, bei denen lediglich die kleinsten Cluster (Dimer und evtl. Trimer) nennenswert von null verschiedene Evaporationsraten besitzen.

5. Ableitung von Nukleationsraten

Der Ableitung von akkurat ermittelten experimentellen Nukleationsraten (in $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) kommt eine zentrale Bedeutung zu, da dadurch gewährleistet wird, dass verschiedene Experimente miteinander verglichen werden können und ein Vergleich mit Modellrechnungen vorgenommen werden kann. Die Nukleationsrate wird definitionsgemäß auf die Größe des kritischen Clusters bezogen. Der kritische Cluster markiert die Größe, bei der es im Mittel mindestens so wahrscheinlich ist, dass der Cluster weiter anwächst, als dass er durch Verdampfung an Größe verliert. Allerdings ist die Festlegung der kritischen Cluster-Größe bei Nukleations-Experimenten im allgemeinen nicht möglich. Deshalb ist es üblich, sich auf einen definierten Durchmesser zu beziehen, der für alle untersuchten Bedingungen oberhalb der kritischen Größe liegt. Im Rahmen des CLOUD-Experiments hat man sich für einen Mobilitäts-Durchmesser von 1.7 nm entschieden. Im Folgenden werden die Begriffe Partikelbildungsrate und Nukleationsrate verwendet. Der Begriff Partikelbildungsrate bezieht sich dabei auf einen beliebigen Durchmesser, die Nukleationsrate, sofern nicht ausdrücklich anders definiert, auf einen Durchmesser von 1.7 nm.

Partikelbildungsrate nehmen für anwachsende Teilchen mit der Größe ab, da verschiedene Prozesse, z. B. Koagulation, dafür sorgen, dass die Teilchen beim Anwachsen verloren gehen. Aus diesem Grund ist es schwierig, verschiedene Experimente, die Bildungsrate bei unterschiedlichen Durchmessern abgeleitet haben, miteinander zu vergleichen. Da die Nachweisgrenze der Geräte zur Bestimmung der Partikelkonzentrationen oft oberhalb der kritischen Größe liegt, werden Korrekturen verwendet, die es erlauben, die Nukleationsrate aus der Partikelbildungsrate abzuleiten. Allerdings besteht bei Instrumenten mit Nachweisgrenzen in der Nähe des kritischen Durchmessers die Gefahr, dass ein Beitrag sub-kritischer Cluster (Cluster, die kleiner sind als die kritische Größe) vorliegt. Dies kann der Fall sein, da die sogenannte *cut-off*-Kurve eines Kondensationskernzählers (engl. *Condensation Particle Counter*, CPC), der zum Zählen der entstandenen Partikel herangezogen wird, keine unendlich steile Flanke als Funktion des Durchmessers aufweist. Vielmehr werden bei einem nominellen *cut-off* (der *cut-off* Durchmesser ist als die Partikelgröße definiert, bei der 50% der vorhandenen Teilchen gezählt werden) von z. B. 1.7 nm auch kleinere Teilchen mit berücksichtigt und größere Teilchen nicht unbedingt zu 100% gezählt werden. Darum kann es sinnvoll sein, zunächst die Partikelbildungsrate bei einem größeren Durchmesser zu bestimmen und daraus durch eine Korrektur die Nukleationsrate.

Ein weiterer Grund für diese Vorgehensweise, ist eine mögliche Verschiebung des *cut-off*-Durchmessers. Je nach chemischer Zusammensetzung der Teilchen kann sich die Nachweisefizienz eines CPCs deutlich verschieben ([Kangasluoma et al., 2014]). Da ein CPC üblicherweise bei einer Labor-Kalibration andere Substanzen misst (z. B. NaCl, Ammonium-Sulfat,

Ammonium-Nitrat oder Wolframoxid-Partikel), als bei einem Nukleations-Experiment, können sich dadurch Verschiebungen bei der Nachweiseffizienz als Funktion des Durchmessers ergeben. Vor allem die in jüngster Zeit entwickelten CPCs, die mit Diethylen-Glycol zum Nachweis der sub-2-nm-Teilchen betrieben werden ([Iida et al., 2009], [Vanhanen et al., 2011], [Wimmer et al., 2013]), scheinen anfällig für diesen Effekt zu sein ([Kangasluoma et al., 2014]). Etablierte CPCs, die mit Butanol als Kondensationsmittel arbeiten, besitzen Nachweisgrenzen im Bereich von 2.5 bis 3 nm und ihr *cut-off*-Durchmesser reagiert wahrscheinlich weniger stark auf die chemische Zusammensetzung der Partikel. Diese CPCs können nach Anwendung von geeigneten Korrekturen deshalb evtl. die exakteren Nukleationsraten liefern. Idealerweise sollten aufgrund der genannten Herausforderungen die Ergebnisse von Geräten mit unterschiedlichen Nachweisgrenzen miteinander verglichen werden.

5.1. Beispiel für abgeleitete Partikel-Bildungsraten

Abbildung 5.1 zeigt Partikelbildungsraten als Funktion des Cluster- bzw. Partikeldurchmessers für ein Experiment während der CLOUD7 Messkampagne, bei dem die Nukleation im System Schwefelsäure-Wasser-Dimethylamin untersucht wurde. Die Bildungsraten wurden mit Hilfe verschiedener Instrumente bestimmt und umfassen Schwefelsäure Dimer-Messungen ([Kürten et al., 2014]), Messungen mit verschiedenen Kondensationskernzählern ([Wimmer et al., 2013]) und einem *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln oberhalb von etwa 4 nm. Die abgeleiteten Bildungsraten wurden gemäß der Formel ([Kürten et al., 2015b])

$$J_{\geq m+1} = \frac{dN_{\geq m+1}}{dt} + \sum_{i=m+1}^{n+m} \left(k_{w,i} + k_{dil} + \sum_{j=i}^{n+m} \delta_{i,j} \cdot K_{i,j} \cdot N_i \right) \cdot N_i \quad (5.1)$$

bestimmt. Die Bildungsraten J für ein bestimmtes Größenintervall $m + 1$ (auch als *bin* bezeichnet) hängt unter anderem von der zeitlichen Ableitung der Partikel-Anzahldichte ($dN_{\geq m+1}/dt$) mit einer Größe $d_{p \geq m+1}$ ab. Des weiteren müssen bei der Berechnung der Raten noch die Verlustprozesse neutraler Partikel in einem Kammerexperiment berücksichtigt werden. Diesbezüglich sind Wandverluste (k_w), Verdünnung (k_{dil}) und Koagulation (letzter Term) relevante Prozesse. Die Verlustrate aufgrund der Kammerwände hängt von der Partikelgröße ab und sinkt mit steigendem Durchmesser, wohingegen die Verdünnungsrate unabhängig von der Partikelgröße ist. Die sogenannte Koagulationssenke (engl. *coagulation sink*) berechnet sich aus den Koagulationsraten (K) und den Konzentrationen der Partikel (N), die entweder im Größenintervall $m + 1$ liegen, oder größer sind. Der Faktor $\delta_{i,j}$ nimmt für $i = j$ den Wert 0.5 an und ansonsten den Wert 1. Er berücksichtigt, dass die Koagulationsrate zwischen Partikeln gleicher Größe mit einem Faktor 0.5 multipliziert werden muss ([Seinfeld and Pandis, 2006]).

Zusätzlich zu den Bildungsraten, die aus den Messwerten mit Hilfe von Gleichung 5.1 abgeleitet wurden, ist in Abbildung 5.1 noch das Ergebnis einer Modellrechnung gezeigt (schwarze

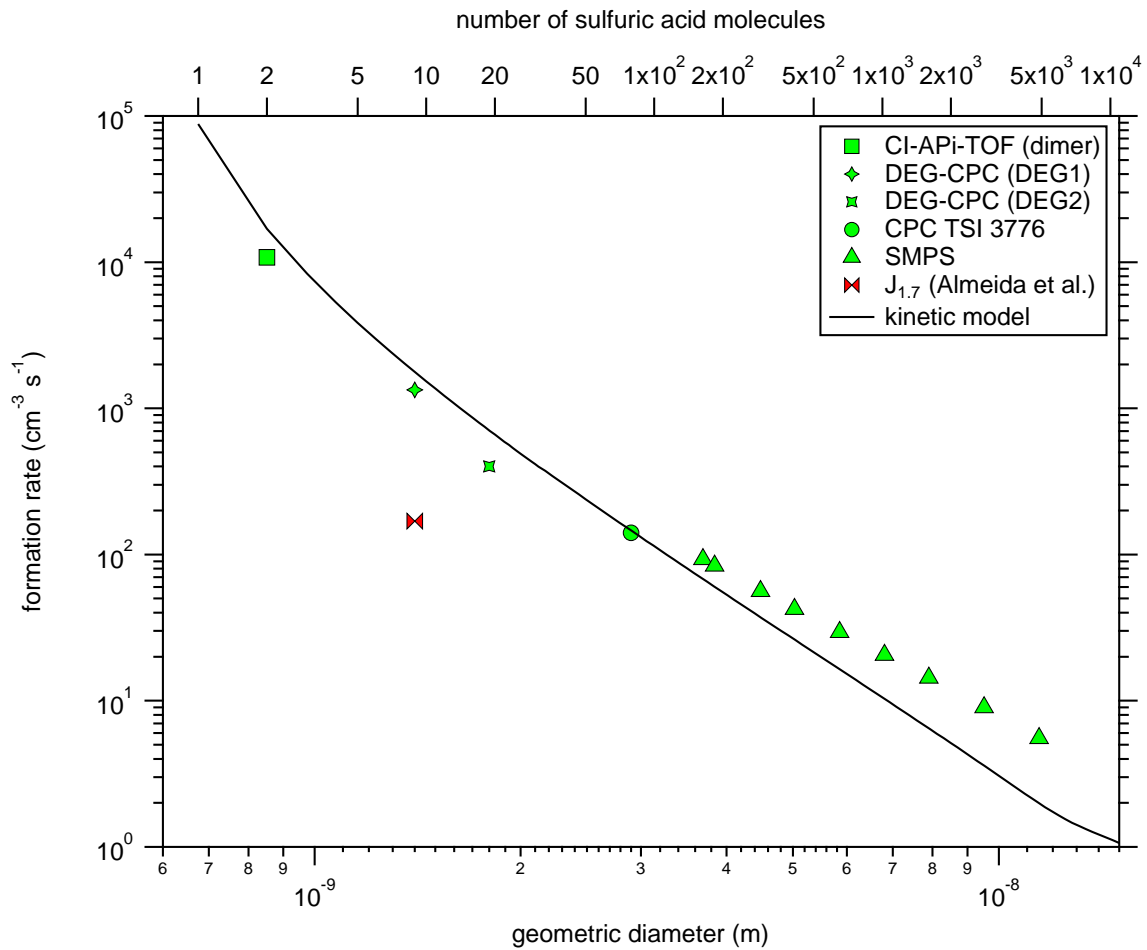


Abbildung 5.1.: Gemessene und modellierte Partikel-Bildungsraten als Funktion des Durchmessers für ein Experiment (Run 1035.01 während CLOUD7) mit Schwefelsäure und Dimethylamin. Die Schwefelsäure-Monomer-Konzentration betrug $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Die Dimer-Bildungsrate (grünes Quadrat) stammt aus Kürten et al. (2014) und der Wert von $J_{1,7}$ (rotes Symbol) aus Almeida et al. (2013) ([Kürten et al., 2014], [Almeida et al., 2013]).

Linie). Dieses Modell berechnet zunächst, ausgehend von der Produktionsrate eines Monomers, die Konzentration aller größeren Cluster und Partikel bis hin zu einer Größe von deutlich über 10 nm. Das Modell ist ausführlich in [Kürten et al., 2014] vorgestellt und wurde speziell zur Simulation von kinetisch limitierter Nukleation entwickelt ([McMurry, 1980]). Dabei werden alle Evaporationsraten der Cluster gleich null gesetzt und für das System aus Schwefelsäure-Dimethylamin wird angenommen, dass das Monomer aus einem $\text{H}_2\text{SO}_4 \bullet (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (SA•DMA) Agglomerat besteht. Die größeren Cluster und Partikel ergeben sich demnach aus der Koagulation dieser Agglomerate und der kleineren Cluster. Als Dichte der Partikel wurde ein Wert von 1470 kg m^{-3} angenommen, was im Bereich dessen liegt, was experimentell für Schwefelsäure-Amin-Partikel abgeleitet wurde ([Qiu and Zhang, 2012], [Ouyang et al., 2015]). Mit Hilfe der Dichte kann ein geometrischer Durchmesser der Teilchen, je nach der Anzahl der darin enthaltenen Schwefelsäure- und DMA-Moleküle, bestimmt werden. Aus dem

geometrischen Durchmesser lässt sich wiederum der Mobilitätsdurchmesser durch Addition von 0.3 nm ableiten ([Larriba et al., 2011]).

Der Vergleich zwischen den experimentellen Daten und der Modellrechnung in Abbildung 5.1 zeigt eine gute Übereinstimmung über einen weiten Größenbereich für verschiedene Instrumente und belegt, dass sich Partikel im Schwefelsäure-Wasser-Dimethylamin-System am kinetischen Limit bilden ([Kürten et al., 2014]). Neben den bereits angesprochenen Daten ist die experimentell ermittelte Nukleationsrate in Abbildung 5.1 gezeigt (rotes Symbol). Diese entspricht einem Mobilitäts-Durchmesser von 1.7 nm (1.4 nm geometrischer Durchmesser bzw. etwa 9 SA•DMA). Allerdings wurde sie nicht direkt bestimmt, sondern mit Hilfe von Korrekturen aus den Messwerten des Kondensationskernzählers TSI3776 und den SMPS Daten abgeleitet. Der CPC TSI3776 hat eine untere Nachweisgrenze von 3.2 nm (Mobilitäts-Durchmesser). Um aus dessen Daten eine Nukleationsrate bei 1.7 nm abzuleiten, müssen Korrekturen angewandt werden. Dies ist nötig, weil die Partikel beim Anwachsen den oben genannten Verlust-Prozessen ausgesetzt sind, d.h. sie können durch Wandverlust, Verdünnung oder Koagulation verloren gehen, was zu einer geringeren Bildungsrate bei größeren Durchmessern führt. Der Betrag des Korrekturfaktors hängt von dem betrachteten Durchmesser und der Stärke der Verlustprozesse ab. Zudem spielt auch die Wachstumsrate (engl. *growth rate*) der Teilchen eine entscheidende Rolle. Wachsen die Teilchen rasch an, wirken sich die Verluste weniger gravierend aus und der Korrekturfaktor wird kleiner, umgekehrt wird der Korrekturfaktor groß, wenn die Teilchen langsam anwachsen ([Weber et al., 1997], [Kerminen and Kulmala, 2002], [McMurry et al., 2005]).

Die große Diskrepanz zwischen dem Wert des roten Symbols und der Kurve, bzw. den anderen experimentell ermittelten Bildungsrate zeigt (Abbildung 5.1), dass die Methode zur Ableitung von $J_{1.7}$ aus den Partikel-Daten bei einem größeren Durchmesser nicht für die Bedingungen des gezeigten Experiments geeignet ist. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt zunächst die bislang verwendete Methode diskutiert, bevor in Abschnitt 5.3 eine neue geeignete Methode vorgestellt wird ([Kürten et al., 2015b]).

5.2. Vorangegangene Methode zur Bestimmung der Nukleationsrate

Eine allgemein verwendete Methode zur Ableitung von Nukleationsraten aus Partikelbildungsrate wurde von Kerminen und Kulmala (2002) vorgestellt ([Kerminen and Kulmala, 2002]). Zuvor wurde allerdings bereits eine ähnliche Korrekturformel veröffentlicht ([Weber et al., 1997]). Die Kerminen und Kulmala-Methode (im Folgenden mit KK abgekürzt) wurde für atmosphärische Nukleationsereignisse abgeleitet und nimmt unter anderem an, dass der Koagulationskoeffizient K quadratisch mit dem Partikeldurchmesser d_p abnimmt ([Kerminen and Kulmala, 2002]). Die Annahme eines analytisch beschreibbaren Zusammenhangs zwischen K und d_p ist notwendig, damit eine Integration bei der Ableitung einer Formel durchgeführt werden kann, die die Partikelbildungsrate bei einer größeren Größe mit der bei einem kleineren Durchmesser verknüpft. Diese Abhängigkeit mit einem Exponenten von 2 gilt allerdings nur näherungsweise, wenn kleine Partikel (<10 nm) mit großen Partikeln >100 nm koagulieren

([Kürten et al., 2015b]). Eine spätere Studie leitete basierend auf dieser Erkenntnis eine Korrekturformel ab, bei der ein Exponent verwendet werden kann, der durch Messung der Größenverteilung des präexistierenden atmosphärischen Aerosols bestimmt wird ([Lehtinen et al., 2007]). Weitere auf der KK-Methode basierende Veröffentlichungen beziehen sich auf die Berücksichtigung einer größenabhängigen Partikel-Wachstumsrate ([Korhonen et al., 2014]) und von Selbst-Koagulation ([Anttila et al., 2010]). Eine Limitierung der genannten Methoden ist, dass sie für atmosphärische Nukleation entwickelt wurden und sich nicht ohne weitere Anpassung für Nukleationsexperimente in Aerosol-Kammern, wie bei CLOUD, eignen ([Kürten et al., 2015b]). Dies folgt aus zweierlei Gründen:

1. Die KK-Methode berücksichtigt nur einen Verlustprozess für die nukleierten Teilchen, nämlich Koagulation mit präexistierenden (d.h. großen) Partikeln. Für die Koagulations-Verluste wird angenommen, dass diese sich gemäß einer *power-law* Abhängigkeit mit der Partikelgröße ändern. Dies ist allerdings nicht der Fall, da sich der Koagulationskoeffizient gemäß einer komplizierten Formel mit der Partikelgröße ändert, die sich nicht analytisch integrieren lässt. Des Weiteren treten bei Nukleationsexperimenten in Aerosol-Kammern neben der Koagulation noch Verluste durch die Wände und durch Verdünnung auf. Diese Prozesse haben wiederum eine andere Größenabhängigkeit als Koagulation, deshalb müssen sie explizit berücksichtigt werden.
2. Die frisch gebildeten Teilchen können während ihres Wachstums mit anderen nukleierten Teilchen koagulieren. Diesen Prozess nennt man Selbst-Koagulation und er lässt sich nicht analytisch bei der Korrektur der Partikel-Bildungsrate berücksichtigen. Gerade bei starker Nukleation und im Vergleich zum Monomer hohen Cluster-Konzentrationen, wie es im Schwefelsäure-Wasser-Dimethylamin-System der Fall ist, ist dieser Effekt relevant.

Die oben genannten Limitierungen waren zur Zeit der Datenauswertung bezüglich der Nukleationsraten im Schwefelsäure-Wasser-Dimethylamin-System noch nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde eine ähnliche Korrektur, wie die durch KK vorgestellte, angewandt ([Kirkby et al., 2011], [Almeida et al., 2013]). Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch den Wert von $J_{1.7}$ (rotes Symbol), der aus den Daten des CPC TSI 3776 abgeleitet wurde. Der Korrekturfaktor führt nur zu einer relativ geringen Erhöhung der Bildungsrate bei der kleineren Größe von 1.7 nm im Vergleich zu derjenigen bei 3.2 nm. Gemäß der anderen direkt abgeleiteten Bildungs-raten bei kleineren Größen sowie der modellierten Werte, sollte der Korrekturfaktor erheblich größer (etwa ein Faktor 10) ausfallen. Die Tatsache, dass dies nicht der Fall ist, zeigt, dass die Methode zur Korrektur der Partikel-Bildungsrate nicht adäquat ist, die relevanten Prozesse zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde eine neue Methode entwickelt, die dazu in der Lage ist. Diese wird im nächsten Abschnitt kurz beschrieben. Weitere Einzelheiten finden sich bei Kürten et al. (2015b) ([Kürten et al., 2015b]).

5.3. Neue iterative Methode zur Bestimmung von Nukleationsraten

Eine vorangegangene Analyse zeigte, dass vor allem für das Schwefelsäure-Wasser-Dimethylamin-System die bislang zur Verfügung stehenden Methoden nicht geeignet sind, die Nukleationsrate aus der Partikelbildungsrate korrekt zu bestimmen (Abschnitt 5.2). Aus diesem Grund wurde eine neue Methode entwickelt, die anstelle einer analytischen Korrekturformel ein iteratives numerisches Verfahren verwendet ([Kürten et al., 2015b]). Das Konzept dieser Methode kann anhand von Abbildung 5.2 erläutert werden.

Es wird davon ausgegangen, dass die Aerosol-Größenverteilung oberhalb einer bestimmten Größe (d_{p2}) bekannt ist. Dieser Durchmesser bekommt den Index $m + 1$ zugewiesen. Da die Größenverteilung ab diesem Durchmesser, z. B. durch Messungen mit einem CPC und/oder einem SMPS, bekannt ist, ist gemäß der Gleichung 5.1 auch die Bildungsrate $J_{\geq m+1}$ bekannt. Ziel der Methode ist es nun, die Größenverteilung bis hin zu einem kleineren Durchmesser d_{p1} (Index x) zu erweitern, so dass für diesen Durchmesser die Nukleationsrate bestimmt werden kann. Dazu werden neue Größen-Intervalle (*bins*) eingeführt (Abbildung 5.2). Die Größenverteilung soll dementsprechend hin zu kleineren Durchmessern erweitert werden. Um dies zu bewerkstelligen, zieht man als weiteren Parameter die Partikel-Wachstumsrate (engl. *growth rate*, im Folgenden mit GR abgekürzt) heran. Nach Lehtinen et al. ist die Wachstumsrate über die folgende Gleichung mit der Partikelbildungsrate verknüpft ([Lehtinen et al., 2007]):

$$J_{m+1} = GR_m \cdot \frac{N_m}{d_{p,m+1} - d_{p,m}}. \quad (5.2)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Bildungsrate in einem Größen-Intervall (in diesem Fall $m + 1$) aus der Partikel-Wachstumsrate und der Partikel-Konzentration des nächstkleineren Größen-Intervalls bestimmt werden kann. Allerdings wurde diese Gleichung nur für das Wachstum von Partikeln durch die Kondensation von Monomeren abgeleitet. Dies ist z. B. für das System aus Schwefelsäure und Wasser bei relativ warmen Temperaturen eine gerechtfertigte Annahme, da die Konzentrationen der Cluster im Vergleich zu der des Monomers sehr gering sind ([Hanson and Lovejoy, 2006], [Almeida et al., 2013]). Dementsprechend berücksichtigt auch die Definition der GR i. a. nur den Beitrag durch das Wachstum von Monomeren ([Nieminen et al., 2010], [Olenius et al., 2014]). Bei tiefen Temperaturen oder bei chemischen Systemen, wie dem aus Schwefelsäure, Wasser und Dimethylamin, bei denen die Cluster-Konzentrationen im Vergleich zur Monomer-Konzentration hoch sind, ist die Annahme, dass das Wachstum und die Bildung der Teilchen durch Monomere der dominante Prozess ist, allerdings keinesfalls gerechtfertigt. Dies zeigen beispielsweise neueste Ergebnisse des CLOUD-Experiments, die die Wachstumsraten der Teilchen für verschiedene chemische Systeme bei einer Temperatur von 278 K vergleichen ([Lehtipalo et al., 2015]). Dabei zeigt sich, dass die Wachstumsraten (so wie auch die Nukleationsraten) stark erhöht sind, sobald ein signifikanter Anteil der Schwefelsäure in Clustern gebunden ist. Daher gilt in diesem Fall die Annahme, dass das Wachstum hauptsächlich durch Monomere angetrieben wird und somit streng genommen auch Gleichung 5.2 nicht mehr. Es kann allerdings gezeigt werden, dass bei geeigneter Definition der Bildungs-

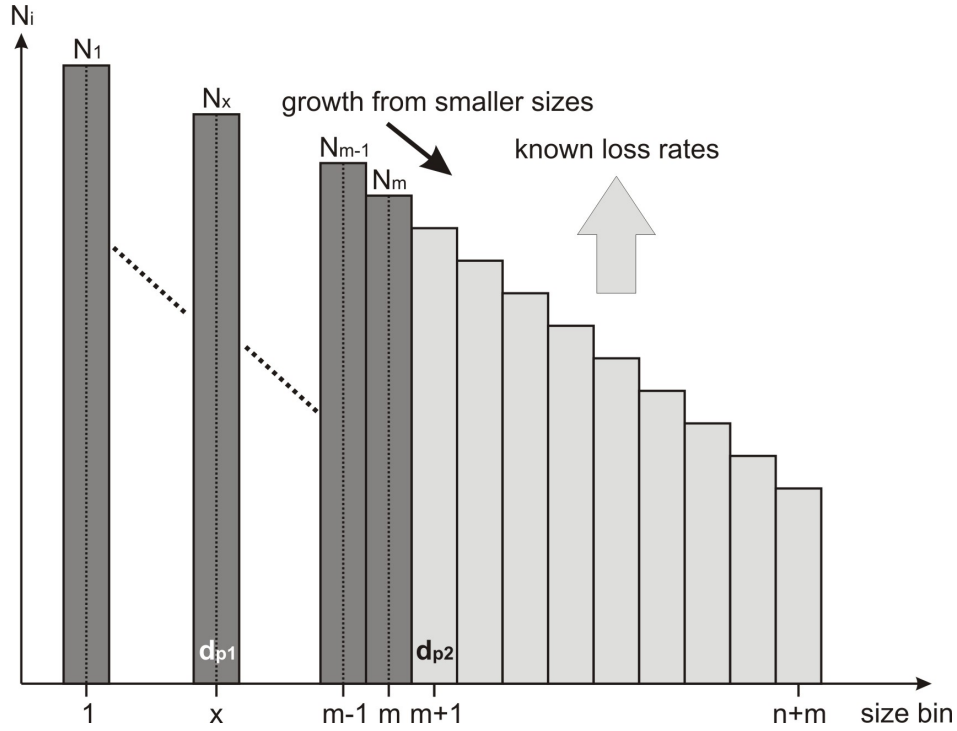


Abbildung 5.2.: Definition der Größenintervalle, die bei der iterativen Methode zur Ableitung der Nukleationsrate verwendet werden. Die Größenverteilung oberhalb des Durchmessers d_{p2} (Intervall mit Index $m + 1$) ist durch Messungen bekannt. Es werden neue Intervalle eingeführt, um die Größenverteilung bis zum Durchmesser d_{p1} (Index x) zu erweitern. Der Index stellt die Anzahl an (Schwefelsäure-)Molekülen dar (aus [Kürten et al., 2015b]).

und der Wachstumsrate folgende Beziehung nach wie vor gilt ([Kürten et al., 2015b]):

$$J_{\geq m+1} = GR'_m \cdot \frac{N_m}{d_{p,m+1} - d_{p,m}}. \quad (5.3)$$

Bei dieser Definition ist das Wachstum nicht nur durch Monomere, sondern auch durch Cluster berücksichtigt (GR'_m). Entsprechend kann z. B. durch die Kollision eines m -mers mit einem Dimer ein $m + 2$ -mer entstehen. Nach der ursprünglichen Definition würde dieser größere Cluster keinen Beitrag zur Bildungsrate J_{m+1} liefern. Deshalb muss bei der Bildungsrate berücksichtigt werden, dass neu gebildete Partikel auch zu größeren Indizes "springen" können. Aus diesem Grund beinhaltet die Definition gemäß Gleichung 5.3 ein " \geq "-Zeichen bei der Partikelbildungsrate ($J_{\geq m+1}$ anstelle von J_{m+1}). Eine genauere Beschreibung der Partikel-Wachstumsrate GR'_m und Diskussion von Gleichung 5.3 findet sich in [Kürten et al., 2015b].

Ausgehend von Gleichung 5.3 lässt sich die Größenverteilung hin zu kleineren Durchmessern rekonstruieren. Für die neu eingefügten Größen-Intervalle lässt sich schrittweise die darin enthaltene Anzahl an Partikeln ermitteln:

$$N_m = J_{\geq m+1} \cdot \frac{d_{p,m+1} - d_{p,m}}{GR'_m} \approx J_{\geq m+1} \cdot \frac{d_{p,m+1} - d_{p,m}}{GR'_{m+1}}. \quad (5.4)$$

Zunächst wird die Konzentration an Teilchen im nächstkleineren Intervall m bestimmt. Dazu wäre die Kenntnis der Wachstumsrate in diesem Intervall nötig. Diese ist allerdings nicht bekannt, da sich die entsprechende Größe in einem Bereich befindet, der nach der Definition nicht durch die Messungen abgedeckt ist. Deshalb wird als Näherung die Wachstumsrate im nächsten Intervall GR'_{m+1} verwendet. Da sich die Wachstumsrate üblicherweise nicht nennenswert von einem Intervall zum nächsten ändert, führt diese Annahme nicht zu einem großen Fehler. Im nächsten Schritt kann nun mit Hilfe der Konzentration N_m auch die Partikelbildungsrate J_m bestimmt werden. Diese wiederum ermöglicht es, die Konzentration N_{m-1} durch Anwendung von Gleichung 5.4 mit den um den Wert eins dekrementierten Indizes zu ermitteln. Dieser Prozess wird fortgeführt, bis der Index x erreicht ist und somit die Nukleationsrate für den Durchmesser d_{p1} ermittelt werden kann. Ein wesentlicher Vorteil dieser neuen Methode ist, dass damit der Effekt von Selbst-Koagulation berücksichtigt wird und sie sich somit für Systeme eignet, in denen sehr hohe Cluster- und Partikel-Konzentrationen auftreten. Ein Nachteil der Methode ist, dass sie eine hohe Sensitivität gegenüber Fehlern in der Partikel-Wachstumsrate aufweist ([Kürten et al., 2015b]). Vor allem bei kleinen Wachstumsraten kann die Unsicherheit in der GR in Bezug auf die letztlich resultierende Nukleationsrate vielfach potenziert werden, was zu hohen Abweichungen bei J führen kann. Dies ist allerdings ein limitierender Faktor bei allen Methoden, die sich mit der Ableitung der Nukleationsrate durch die Bildungsrate bei größeren Durchmessern befassen. Anhand von Beispielrechnungen wurde eine Fehlerabschätzung für die vorgestellte Methode vorgenommen ([Kürten et al., 2015b]).

Wie eingangs erwähnt, dient das Zurückrechnen der Partikelbildungsraten zu einem kleineren Durchmesser auch dazu, die Werte für verschiedene Experimente bei identischen Durchmessern vergleichen zu können. Allerdings unterscheiden sich Nukleations-Experimente in Aerosol-Kammern oder Strömungsreaktoren im Hinblick ihrer Verlustraten und deren Abhängigkeit von der Partikelgröße. Mit der vorgestellten Methode können diese Effekte für die super-kritischen Partikel herausgerechnet werden. Allerdings beeinflussen die Verluste auch die Konzentrationen und Entstehungsraten der sub-kritischen Cluster. Das bedeutet, dass die Nukleationsrate in zwei unterschiedlichen Kammern (bzw. auch in der Atmosphäre), bei ansonsten gleichen Bedingungen (Spurengas-Konzentrationen, Temperatur etc.), unterschiedlich ausfallen kann, wenn sich die Kammergeometrien oder die Strömungen in den Kammern (bzw. die Kondensationssenken) voneinander unterscheiden. Solche Effekte werden bislang nur ansatzweise diskutiert ([Ehrhart and Curtius, 2013]) und sollten in der Zukunft besser berücksichtigt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Schrift präsentierten Ergebnisse beziehen sich auf die Erforschung der Partikelneubildung (Nukleation). Dabei ist die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure-Konzentration durch Chemische Ionisations Massenspektrometrie (CIMS) ein wichtiger Bestandteil. Die Entwicklung einer Korona-Ionenquelle zur Erzeugung der Primär-Ionen ermöglicht sensitive Messungen, die keinerlei Beschränkungen unterliegen, wie es bei anderen Ionenquellen unter der Verwendung von radioaktiven Präparaten der Fall ist (Abschnitt 3.1, [Kürten et al., 2011]). Zur exakten Quantifizierung der H_2SO_4 -Konzentration wurde eine Kalibrationsquelle entwickelt (Abschnitt 3.2, [Kürten et al., 2012]). Der Aufbau eines *Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight* (CI-APi-TOF) Massenspektrometers ermöglicht die Messung von Schwefelsäure-Molekülen und neutralen Clustern, die mit Hilfe der verwendeten Nitrat-Primär-Ionen nachgewiesen werden können (Abschnitt 3.3, [Kürten et al., 2014]). Mit Hilfe des CIMS und des CI-APi-TOF wurde im Rahmen des CLOUD-Experiments unter anderem die Nukleation im ternären System mit Dimethylamin ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-(CH}_3)_2\text{NH}$) untersucht (Abschnitt 4.2). Dabei zeigte sich, dass bereits Mischungsverhältnisse von Dimethylamin (kurz DMA) im pptv-Bereich die beobachteten Nukleationsraten in Bodennähe erklären können, wenn Schwefelsäure bei atmosphärisch relevanten Konzentrationen vorliegt ([Almeida et al., 2013]). Die Messung neutraler Schwefelsäure-Dimere konnte zudem zeigen, dass in diesem System vor allem die neutrale Nukleation dominiert, weil die sich bildenden Cluster sehr geringe Evaporationsraten besitzen ([Almeida et al., 2013]). Mit Hilfe des CI-APi-TOF konnten zum ersten Mal neutrale Cluster, die bis zu 14 Schwefelsäure- und 16 DMA-Moleküle enthalten, nachgewiesen werden und so der Nukleationsprozess vom einzelnen Molekül bis zu einem Partikel mit einer Größe von etwa 2 nm detailliert verfolgt werden ([Kürten et al., 2014]). Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Studie ist, dass die Nukleation am kinetischen Limit abläuft, was bedeutet, dass bereits das Dimer bestehend aus zwei Schwefelsäure-Molekülen und mindestens einem DMA thermodynamisch stabil ist ([Kürten et al., 2014]). Im binären ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) und ternären System mit Ammoniak ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) konnten mit dem CIMS Schwefelsäure-Monomere und -Dimere bei niedrigen Temperaturen (binär 208 und 223 K, ternär 210, 223 und 248 K) gemessen werden. Dadurch lassen sich thermodynamische Eigenschaften von Clustern ableiten, die für die Dimer-Bildung in diesen Systemen wichtig sind und zu einem besseren Verständnis der Nukleation führen ([Kürten et al., 2015a]). Bezüglich der Ableitung von Nukleationsraten aus gemessenen Partikel-Größen-Verteilungen wurde eine neue Methode entwickelt, die es erlaubt, den wichtigen Effekt der Selbst-Koagulation miteinzubeziehen ([Kürten et al., 2015b]). Die diskutierten Studien tragen zu einem tieferen Verständnis in Bezug auf die atmosphärische Nukleation bei.

Trotz der gewonnenen Erkenntnisse bestehen nach wie vor offene Fragen bezüglich der relevanten Substanzen und Prozesse bei der Partikelneubildung in der Atmosphäre abhängig vom Ort und den Bedingungen. Eine wichtige Frage ist, ob Amine bei der atmosphärischen Nukleation eine wesentliche Rolle spielen. Die Antwort darauf hängt entscheidend von den Konzentrationen der Amine ab. Dazu gibt es widersprüchliche Messungen; einige Studien gehen von hohen Amin-Konzentrationen aus (z. B. [Freshour et al., 2014]), während eine andere zur Schlussfolgerung kommt, dass z. B. das Mischungsverhältnis von Dimethylamin in einem borealen Waldgebiet unterhalb von nur 20 ppqv liegt und DMA in diesem Fall keine Relevanz bei der Nukleation besäße ([Sipilä et al., 2015]). Weitere zuverlässige Amin-Messungen mit sehr geringen Nachweisgrenzen unterhalb von 1 pptv werden in verschiedenen Gegenden benötigt. Bezogen auf die Effizienz der Amine bei der Nukleation gilt es zudem, den Einfluss von Temperatur und relativer Luftfeuchte näher zu untersuchen, da bei CLOUD bislang nur Experimente bei 278 K und 38 % RH durchgeführt wurden ([Almeida et al., 2013]).

Auch andere mit Aminen verwandte Stoffe wie Imine könnten bei der Nukleation eine wichtige Rolle spielen ([Bzdek et al., 2014]). Zudem ist die Relevanz von Ammoniak für die Partikelneubildung noch nicht abschließend geklärt. Bei kälteren Temperaturen spielt dieses eventuell in manchen Gegenden eine Rolle und eine Studie geht davon aus, dass das ternäre System ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) auch am Erdboden bei wärmeren Temperaturen die beobachteten Nukleationsraten erklären kann ([Chen et al., 2012]). Bezüglich der Messung von organischen Oxidationsprodukten wurden in jüngster Zeit erhebliche Fortschritte gemacht ([Zhang et al., 2009], [Metzger et al., 2010], [Schobesberger et al., 2013], [Zhao et al., 2013], [Riccobono et al., 2014]), aber aufgrund der Vielzahl an möglicherweise relevanten Substanzen ist auch hier noch weitgehend unklar, welche Produkte entscheidend für Nukleation und Partikelwachstum sind. Des Weiteren muss die Rolle der Ionen in Bezug auf die Nukleation in Verbindung mit verschiedenen organischen Substanzen noch genauer untersucht werden. Ein wesentlicher Erkenntnisgewinn kann vom Einsatz der neuen Messmethoden (APi-TOF und CI-APi-TOF) in verschiedenen Gegenden erwartet werden. In Bezug auf die Messungen mit dem CI-APi-TOF sollten Kalibrier-Methoden entwickelt werden, die eine akkurate Quantifizierung von Cluster-Konzentrationen bei Labor- und Feldexperimenten ermöglichen.

Letztendlich werden verschiedene Ansätze benötigt, um Modelle zu entwickeln, die in der Lage sind, Nukleation und Wachstum der Teilchen bis hin zu den CCN zu beschreiben. Dazu sind thermodynamische Daten (Evaporationsraten) erforderlich, die in Laborstudien und ergänzend durch quantenchemische Rechnungen ermittelt werden können. Mit Hilfe geeigneter globaler Modelle ließe sich dann der Klimaeffekt durch Partikelneubildung besser abschätzen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Joachim Curtius. Seine Unterstützung war von unbeschreiblichem Wert bei der Entstehung dieser Arbeit. Neben seiner fachlichen Kompetenz schätze ich vor allem seine äußerst umgängliche Art und seine Führungsqualitäten bei der Leitung der Arbeitsgruppe.

Des Weiteren danke ich der gesamten Arbeitsgruppe (AG Experimentelle Atmosphärenforschung des Instituts für Atmosphäre und Umwelt) für die äußerst erfolgreiche Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. In diesem Zusammenhang sind, neben den Doktoranden/Doktorandinnen und den Studierenden, die beiden technischen Mitarbeiter Robert Sitals und Werner Haunold[†] hervorzuheben, die stets voller Motivation und Interesse an den Messungen und deren Planung beteiligt waren.

Für die Anfertigung vieler mechanischer und elektronischer Komponenten möchte ich den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts danken.

Ein Großteil dieser Schrift beschäftigt sich mit dem CLOUD-Experiment am CERN. Die Kooperation mit den Mitarbeitern der anderen Institute gestaltete sich sehr angenehm und es war stets eine Freude an den CLOUD-Messungen und Meetings teilzunehmen. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jasper Kirkby, der jederzeit große Begeisterung und Interesse für die Wissenschaft ausstrahlt und es dadurch versteht, andere zu motivieren.

Meiner Familie und den Menschen, die mich privat über die letzten Jahre hinweg begleitet haben, danke ich für ihr Verständnis, obwohl sie oft auf meine Anwesenheit wegen der Arbeit und etlichen Dienstreisen verzichten mussten. Ganz besonders danke ich dabei meiner Verlobten Kristina.

Literaturverzeichnis

- [Almeida et al., 2013] Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Downard, A., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurtén, T., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppä, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M. J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F. D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Simon, M., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D. R., Vehkamäki, H., and Kirkby, J.: Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere, *Nature*, 502, 359–363, doi: 10.1038/nature12663, 2013.
- [Andreae et al., 2005] Andreae, M. O., Jones, C. D., and Cox, P. M.: Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature*, 435, 1187–1190, 2005.
- [Angelino et al., 2001] Angelino, S., Suess, D. T., and Prather, K. A.: Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3130–3138, 2001.
- [Anttila et al., 2010] Anttila, T., Kerminen, V.-M., and Lehtinen, K. E. J.: Parameterizing the formation rate of new particles: The effect of nuclei self-coagulation, *J. Aerosol Sci.*, 41, 621–636, 2010.
- [Arnold and Bührke, 1983] Arnold, F., and Bührke, Th.: New H₂SO₄ and HSO₃ vapour measurements in the stratosphere – evidence for a volcanic influence, *Nature*, 301, 293–295, 1983.
- [Atkinson et al., 2004] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738, 2004.
- [Ayers et al., 1980] Ayers, G. P., Gillett R. W., and Gras, J. L.: On the vapor pressure of sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 433–436, 1980.

- [Ball et al., 1999] Ball, S. M., Hanson, D. R., Eisele, F. L., and McMurry, P. H.: Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H₂SO₄, H₂O, and NH₃ vapors, *J. Geophys. Res.*, 104, D19, 23709–23718, doi: 10.1029/1999JD900411, 1999.
- [Berndt et al., 2010] Berndt, T., Stratmann, F., Sipilä, M., Vanhanen, J., Petäjä, T., Mikkilä, J., Grüner, A., Spindler, G., Mauldin III, R. L., Curtius, J., Kulmala, M., and Heintzenberg, J.: Laboratory study on new particle formation from the reaction OH + SO₂: influence of experimental conditions, H₂O vapour, NH₃ and the amine tert-butylamine on the overall process, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7101–7116, 2010.
- [Berndt et al., 2012] Berndt, T., Jokinen, T., Mauldin III, R. L., Petäjä, T., Herrmann, H., Junninen, H., Paasonen, P., Worsnop, D. R., and Sipilä, M.: Gas-Phase Ozonolysis of Selected Olefins: The Yield of Stabilized Criegee Intermediate and the Reactivity toward SO₂, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2892–2896, 2012.
- [Berndt et al., 2014] Berndt, T., Jokinen, T., Sipilä, M., Mauldin III, R. L., Herrmann, H., Stratmann, F., Junninen, H., and Kulmala, M.: H₂SO₄ formation from the gas-phase reaction of stabilized Criegee Intermediates with SO₂: Influence of water vapour content and temperature, *Atmos. Environ.*, 89, 603–612, 2014.
- [Berresheim et al., 2000] Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Eisele, F. L., and Tanner, D. J.: Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H₂SO₄, *Int. J. Mass Spectrom.*, 202, 91–109, 2000.
- [Berresheim et al., 2014] Berresheim, H., Adam, M., Monahan, C., O’Dowd, C., Plane, J. M. C., Bohn, B., and Rohrer, F.: Missing SO₂ oxidant in the coastal atmosphere? – observations from high-resolution measurements of OH and atmospheric sulfur compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12209–12223, 2014.
- [Bianchi et al., 2012] Bianchi, F., Dommen, J., Mathot, S., and Baltensperger, U.: On-line determination of ammonia at low pptv mixing ratios in the CLOUD chamber, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1719–1725, 2012.
- [**Bianchi et al., 2014**] Bianchi, F., Praplan, A. P., Sarnela, N., Dommen, J., Kürten, A., Ortega, I. K., Schobesberger, S., Junninen, H., Simon, M., Tröstl, J., Jokinen, T., Sipilä, M., Adamov, A., Amorim, A., Almeida, J., Breitenlechner, M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kim, J., Kirkby, J., Laaksonen, A., Lawler, M. J., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Makhmutov, V., Mathot, S., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Rissanen, M. P., Rondo, L., Tomé, A., Virtanen, A., Viisanen, Y., Williamson, C., Wimmer, D., Winkler, P. M., Ye, P., Curtius, J., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Donahue, N. M., and Baltensperger, U.: Insight into Acid–Base Nucleation Experiments by Comparison of the Chemical Composition of Positive, Negative, and Neutral Clusters, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 13675–3684, 2014.

- [Boucher et al., 2013] Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B., and Zhang, X. Y.: Clouds and Aerosols. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [Brock et al., 1995] Brock, C. A., Hamill, P., Wilson, J. C., Jonsson, H. H., and Chan, K. R.: Particle formation in the upper tropical troposphere: a source of nuclei for the stratospheric aerosol, *Science*, 270, 1650–1653, 1995.
- [Brockmann et al., 1982] Brockmann, J. E., McMurry, P. H., and Liu, B. Y. H.: Experimental study of simultaneous coagulation and diffusional loss of free molecule aerosols in turbulent pipe flow, *J. Colloid Interf.*, 88, 522–529, 1982.
- [Bzdek et al., 2010] Bzdek, B. R., Ridge, D. P., and Johnston, M. V.: Amine exchange into ammonium bisulfate and ammonium nitrate nuclei, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3495–3503, 2010.
- [Bzdek et al., 2014] Bzdek, B. R., Lawler, M. J., Horan, A. J., Pennington, M. J., DePalma, J. W., Zhao, J., Smith, J. N., and Johnston, M. V.: Molecular constraints on particle growth during new particle formation, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 6045–6054, doi: 10.1002/2014GL060160, 2014.
- [Campbell and Deshler, 2014] Campbell, P., and Deshler, T.: Condensation nuclei measurements in the midlatitude (1982–2012) and Antarctic (1986–2010) stratosphere between 20 and 35 km, *J. Geophys. Res.*, 119, 137–152, doi: 10.1002/2013JD019710, 2014.
- [Carslaw et al., 2002] Carslaw, K. S., Harrison, R. G., and Kirkby, J.: Cosmic Rays, Clouds, and Climate, *Science*, 298, 1732–1737, 2002.
- [Chan and Chan, 2013] Chan, L. P., and Chan, C. K.: Role of the Aerosol Phase State in Ammonia/Amines Exchange Reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 5755–5762, 2013.
- [Chan and Mozurkewich, 2001] Chan, T. W., and Mozurkewich, M.: Measurement of the coagulation rate constant for sulfuric acid particles as a function of particle size using tandem differential mobility analysis, *J. Aerosol Sci.*, 32, 321–339, 2001.
- [Chen et al., 2012] Chen, M., Titcombe, M., Jiang, J., Jen, C., Kuang, C., Fischer, M. L., Eisele, F. L., Siepmann, J. I., Hanson, D. R., Zhao, J., and McMurry, P. H.: Acid-base chemical reaction model for nucleation rates in the polluted atmospheric boundary layer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 18713–18718, doi: 10.1073/pnas.1210285109, 2012.

- [Clarke et al., 1999] Clarke, A. D., Eisele, F., Kapustin, V. N., Moore, K., Tanner, D., Mauldin, L., Litchy, M., Lienert, B., Carroll, M. A., and Albercook, G.: Nucleation in the equatorial free troposphere: favorable environments during PEM-Tropics, *J. Geophys. Res.*, 104, D5, 5735–5744, 1999.
- [**CLOUD Collaboration, 2014**] CLOUD Collaboration: CLOUD Status & Long-Term Plans, <https://cds.cern.ch/record/1706253?ln=de>, 2014.
- [Coffman and Hegg, 1995] Coffman, D. J., and Hegg, D. A.: A Preliminary study of the effect of ammonia on particle nucleation in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 100, D4, 7147–7160, 1995.
- [Curtius et al., 2006] Curtius, J., Lovejoy, E. R., and Froyd, K. D.: Atmospheric ion-induced aerosol nucleation, *Space Sci. Rev.*, 125, 159–167, doi: 10.1007/s11214-006-9054-5, 2006.
- [Dal Maso et al., 2002] Dal Maso, M., Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., Mäkelä, J. M., Aalto, P., and O’Dowd, C. D.: Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers, *J. Geophys. Res.*, 107, D19, doi: 10.1029/2001JD001053, 2002.
- [Das Gupta and Ghosh, 1946] Das Gupta, N. N., and Ghosh, S. K.: A report on the Wilson cloud chamber and its applications in physics, *Rev. Modern Phys.*, 18, 225, 1946.
- [Dawson et al., 2012] Dawson, M. L., Varner, M. E., Perraud, V., Ezell, M. J., Gerber, R. B., and Finlayson-Pitts, B. J.: Simplified mechanism for new particle formation from methanesulfonic acid, amines, and water via experiments and ab initio calculations, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 18719–18724, 2012.
- [DeCarlo et al., 2006] DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 78, 8281–8289, 2006.
- [Drewnick et al., 2005] Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S., and Worsnop, D. R.: A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) – Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 637–658, 2005.
- [Duplissy et al., 2010] Duplissy, J., Enghoff, M. B., Aplin, K. L., Arnold, F., Aufmhoff, H., Avngaard, M., Baltensperger, U., Bondo, T., Bingham, R., Carslaw, K., Curtius, J., David, A., Fastrup, B., Gagné, S., Hahn, F., Harrison, R. G., Kellett, B., Kirkby, J., Kulmala, M., Laakso, L., Laaksonen, A., Lillestol, E., Lockwood, M., Mäkelä, J., Makhamutov, V., Marsh, N. D., Nieminen, T., Onnela, A., Pedersen, E., Pedersen, J. O. P., Polny, J., Reichl, U., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Svensmark, H., Svensmark, J., Veenhof, R., Verheggen, B., Viisanen, Y., Wagner, P. E., Wehrle, G.,

- Weingartner, E., Wex, H., Wilhelmsson, M., and Winkler, P. M.: Results from the CERN pilot CLOUD experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1635–1647, 2010.
- [Dusek et al., 2006] Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., and Andreae, M. O.: Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles, *Science*, 312, 1375–1378, 2006.
- [Edwards et al., 2003] Edwards, G. D., Cantrell, C. A., Stephens, S., Hill, B., Goyea, O., Shetter, R. E., Mauldin III, R. L., Kosciuch, E., Tanner, D. J., and Eisele, F. L.: Chemical Ionization Mass Spectrometer Instrument for the Measurement of Tropospheric HO₂ and RO₂, *Anal. Chem.*, 75, 5317–5327, 2003.
- [Ehn et al., 2011] Ehn, M., Junninen, H., Schobesberger, S., Manninen, H. E., Franchin, A., Sipilä, M., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Tammet, H., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: An Instrumental Comparison of Mobility and Mass Measurements of Atmospheric Small Ions, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 522–532, 2011.
- [Ehn et al., 2014] Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurtén, T., Nielsen, L. B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H. G., Canagaratna, M., Dal Maso, M., Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Wildt, J., and Mentel, T. F.: A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, 506, 476–479, 2014.
- [Ehrhart and Curtius, 2013] Ehrhart, S., and Curtius, J.: Influence of aerosol lifetime on the interpretation of nucleation experiments with respect to the first nucleation theorem, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11465–11471, 2013.
- [Eisele, 1989] Eisele, F. L.: Natural and anthropogenic negative ions in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 94, 2183–2196, 1989.
- [Eisele and Hanson, 2000] Eisele, F. L., and Hanson, D. R.: First Measurement of Prenucleation Molecular Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 104, 830–836, 2000.
- [Eisele et al., 2006] Eisele, F. L., Lovejoy, E. R., Kosciuch, E., Moore, K. F., Mauldin III, R. L., Smith, J. N., McMurry, P. H., and Iida, K.: Negative atmospheric ions and their potential role in ion-induced nucleation, *J. Geophys. Res.*, 111, D04305, doi: 10.1029/2005JD006568, 2006.
- [Eisele and Tanner, 1993] Eisele, F. L., and Tanner, D. J.: Measurement of the gas phase concentration of H₂SO₄ and methane sulfonic acid and estimates of H₂SO₄ production and loss in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 98, D5, 9001–9010, 1993.

- [Erupe et al., 2011] Erupe, M. E., Viggiano, A. A., and Lee, S. H.: The effect of trimethylamine on atmospheric nucleation involving H_2SO_4 , *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4767–4775, 2011.
- [Fiedler et al., 2005] Fiedler, V., Dal Maso, M., Boy, M., Aufmhoff, H., Hoffmann, J., Schuck, T., Birmili, W., Hanke, M., Uecker, J., Arnold, F., and Kulmala, M.: The contribution of sulphuric acid to atmospheric particle formation and growth: a comparison between boundary layers in Northern and Central Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1773–1785, 2005.
- [Franchin et al., 2015] Franchin, A., Ehrhart, S., Leppä, J., Nieminen, T., Gagné, S., Schobesberger, S., Wimmer, D., Duplissy, J., Riccobono, F., Dunne, E., Rondo, L., Downard, A., Bianchi, F., Kupc, A., Tsagkogeorgas, G., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Almeida, J., Amorim, A., Wagner, P. E., Hansel, A., Kirkby, J., Kürten, A., Donahue, N. M., Makhmutov, V., Mathot, S., Metzger, A., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Tomé, A., Kerminen, V.-M., Carslaw, K., Curtius, J., Baltensperger, U., and Kulmala, M.: Experimental investigation of ion-ion recombination at atmospheric conditions, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 3667–3702, 2015.
- [Freshour et al., 2014] Freshour, N. A., Carlson, K. K., Melka, Y. A., Hinz, S., Panta, B., and Hanson, D. R.: Amine permeation sources characterized with acid neutralization and sensitivities of an amine mass spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 3611–3621, 2014.
- [Friedlander, 2000] Friedlander, S. K.: Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics, *Oxford University Press, 2nd edition*, 2000.
- [Ge et al., 2011] Ge, X., Wexler, A. S., and Clegg, S. L.: Atmospheric amines—Part I. A review, *Atmos. Environ.*, 45, 524–546, 2011.
- [Glasoe et al., 2015] Glasoe, W. A., Volz, K., Panta, B., Freshour, N., Bachman, R., Hanson, D. R., McMurry, P. H., and Jen, C.: Sulfuric acid nucleation: An experimental study of the effect of seven bases. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 1933–1950, doi: 10.1002/2014JD022730, 2015.
- [Grönberg et al., 1992] Grönberg, L., Iökvist, P., and Jönsson, J. A.: Measurement of aliphatic amines in ambient air and rainwater, *Chemosphere*, 24, 1533–1540, 1992.
- [Hamaker, 1937] Hamaker, H. C.: The London-van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, IV, no 10, 1058–1072, 1937.
- [Hamed et al., 2011] Hamed, A., Korhonen, H., Sihto, S.-L., Joutsensaari, J., Järvinen, H., Petäjä, T., Arnold, F., Nieminen, T., Kulmala, M., Smith, J. N., Lehtinen, K. E. J., and Laaksonen, A.: The role of relative humidity in continental new particle formation, *J. Geophys. Res.*, 116, D03202, doi: 10.1029/2010JD014186, 2011.

- [Hanson and Eisele, 2000] Hanson, D. R., and Eisele, F.: Diffusion of H₂SO₄ in Humidified Nitrogen: Hydrated H₂SO₄, *J. Phys. Chem. A*, 104, 1715–1719, 2000.
- [Hanson and Eisele, 2002] Hanson, D. R., and Eisele, F. L.: Measurement of prenucleation molecular clusters in the NH₃, H₂SO₄, H₂O system, *J. Geophys. Res.*, 107, D12, 4158, doi: 10.1029/2001JD001100, 2002.
- [Hanson and Lovejoy, 2006] Hanson, D. R., and Lovejoy, E. R.: Measurement of the Thermodynamics of the Hydrated Dimer and Trimer of Sulfuric Acid, *J. Phys. Chem. A*, 110, 31, 9525–9528, 2006.
- [Hanson et al., 2011] Hanson, E. R., McMurry, P. H., Jiang, J., Tanner, D., and Huey, L. G.: Ambient Pressure Proton Transfer Mass Spectrometry: Detection of Amines and Ammonia, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8881–8888, 2011.
- [Hellén et al., 2014] Hellén, H., Kieloaho, A.-J., and Hakola, H.: Gas-phase alkyl amines in urban air; comparison with a boreal forest site and importance for local atmospheric chemistry, *Atmos. Env.*, 94, 192–197, 2014.
- [Hirsikko et al., 2011] Hirsikko, A., Nieminen, T., Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Ehn, M., Hörrak, U., Kerminen, V.-M., Laakso, L., McMurry, P. H., Mirme, A., Mirme, S., Petäjä, T., Tammet, H., Vakkari, V., Vana, M., and Kulmala, M.: Atmospheric ions and nucleation: a review of observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 767–798, 2011.
- [Hoffmann et al., 1998] Hoffmann, T., Bandur, R., Marggraf, U., and Lindscheid, M.: Molecular composition of organic aerosols formed in the α -pinene/O₃ reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.*, 102, D19, 25569–25578, 1998.
- [Hoffmann et al., 2001] Hoffmann, T., O’Dowd, C. D., and Seinfeld, J. H.: Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1949–1952, 2001.
- [Iida et al., 2006] Iida, K., Stolzenburg, M., McMurry, P., Dunn, M. J., Smith, J. N., Eisele, F., and Keady, P.: Contribution of ion-induced nucleation to new particle formation: Methodology and its application to atmospheric observations in Boulder, Colorado, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111, D23201, 2006.
- [Iida et al., 2009] Iida, K., Stolzenburg, M. R., and McMurry, P. H.: Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter, *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 81–96, 2009.
- [Jayne et al., 1997] Jayne, J. T., Pöschl, U., Chen, Y. M., Dai, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., and Molina, M. J.: Pressure and Temperature Dependence of the Gas-Phase Reaction of SO₃ with H₂O and the Heterogeneous Reaction of SO₃ with H₂O/H₂SO₄ Surfaces, *J. Phys. Chem. A*, 101, 10000–10011, 1997.

- [Jayne et al., 2000] Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49–70, 2000.
- [Jen et al., 2014] Jen, C., McMurry, P. H., and Hanson, D. R.: Stabilization of sulfuric acid dimers by ammonia, methylamine, dimethylamine, and trimethylamine, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 7502–7514, doi: 10.1002/2014JD021592, 2014.
- [Jen et al., 2015] Jen, C. N., Hanson, D. R., and McMurry, P. H.: Toward Reconciling Measurements of Atmospherically Relevant Clusters by Chemical Ionization Mass Spectrometry and Mobility Classification/Vapor Condensation, *Aerosol Sci. Technol.*, 49, i–iii, 2015.
- [Jiang et al., 2011] Jiang, J., Zhao, J., Chen, M., Eisele, F. L., Scheckman, J., Williams, B. J., Kuang, C., and McMurry, P. H.: First Measurements of Neutral Atmospheric Cluster and 1–2 nm Particle Number Size Distributions During Nucleation Events, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, ii–v, 2011.
- [Jimenez et al., 2009] Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, 2009.
- [Johnson et al., 2001] Johnson, D., Lewin, A. G., and Marston, G.: The Effect of Criegee-Intermediate Scavengers on the OH Yield from the Reaction of Ozone with 2-methylbut-2-ene, *J. Phys. Chem. A*, 105, 2933–2935, 2001.
- [Jokinen et al., 2012] Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lönn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-APi-TOF, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4117–4125, 2012.
- [Junninen et al., 2010] Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostianen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1039–1053, 2010.

- [Kangasluoma et al., 2014] Kangasluoma, J., Kuang, C., Wimmer, D., Rissanen, M. P., Lehtipalo, K., Ehn, M., Worsnop, D. R., Wang, J., Kulmala, M., and Petäjä, T.: Sub-3 nm particle size and composition dependent response of a nano-CPC battery, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 689–700, doi: 10.5194/amt-7-689-2014, 2014.
- [Kerminen et al., 2007] Kerminen, V.-M., Anttila, T., Petäjä, T., Laakso, L., Gagné, S., Lehtinen, K. E. J., and Kulmala, M.: Charging state of the atmospheric nucleation mode: Implications for separating neutral and ion-induced nucleation, *J. Geophys. Res.*, 112, D21205, doi: 10.1029/2007JD008649, 2007.
- [Kerminen and Kulmala, 2002] Kerminen, V. M., and Kulmala, M.: Analytical formulae connecting the "real" and the "apparent" nucleation rate and the nuclei number concentration for atmospheric nucleation events, *J. Aerosol Sci.*, 33, 609–622, 2002.
- [Kerminen et al., 2010] Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Manninen, H. E., Paasonen, P., Nieminen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Gagné, S., Laakso, L., Riipinen, I., Vehkamäki, H., Kurten, T., Ortega, I. K., Dal Maso, M., Brus, D., Hyvärinen, A., Lihavainen, H., Leppä, J., Lehtinen, K. E. J., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Berndt, T., Stratmann, F., Birmili, W., Wiedensohler, A., Metzger, A., Dommen, J., Baltensperger, U., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Wildt, J., Winkler, P. M., Wagner, P. E., Petzold, A., Minikin, A., Plass-Dülmer, C., Pöschl, U., Laaksonen, A., and Kulmala, M.: Atmospheric nucleation: highlights of the EUCAARI project and future directions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10829–10848, 2010.
- [Kieloaho et al., 2013] Kieloaho, A.-J., Hellén, H., Hakola, H., Manninen, H.-E., Nieminen, T., Kulmala, M., and Pihlatie, M.: Gas-phase alkylamines in a boreal Scots pine forest air, *Atmos. Environ.*, 80, 369–377, 2013.
- [Kirkby, 2007] Kirkby, J.: Cosmic Rays and Climate, *Surv. Geophys.*, 28, 333–375, 2007.
- [**Kirkby et al., 2011**] Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R.C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Kulmala, M.: Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, *Nature*, 476, 429–435, 2011.

- [Korhonen et al., 1999] Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., and Seinfeld, J. H.: Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, D21, 26349–26353, doi: 10.1029/1999JD900784, 1999.
- [Korhonen et al., 2014] Korhonen, H., Kerminen, V.-M., Kokkola, H., and Lehtinen, K. E. J.: Estimating atmospheric nucleation rates from size distribution measurements: Analytical equations for the case of size dependent growth rates, *J. Aerosol Sci.*, 69, 13–20, 2014.
- [Kroll et al., 2001] Kroll, J. H., Sahay, S. R., Anderson, J. G., Demerjian, K. L., and Donahue, N. M.: Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4446–4457, 2001.
- [Kuang et al., 2008] Kuang, C., McMurry, P. H., McCormick, A. V., and Eisele, F. L.: Dependence of nucleation rates on sulfuric acid vapor concentration in diverse atmospheric locations, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113, D10, D10209, 2008.
- [Kulmala and Laaksonen, 1990] Kulmala M., and Laaksonen, A.: Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different H_2SO_4 saturation vapor pressures, *J. Chem. Phys.*, 93, 696–701, 1990.
- [Kulmala et al., 2001] Kulmala, M., dal Maso, M., Mäkelä, J. M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K., and O’Dowd, C. O.: On the formation, growth and composition of nucleation mode particles, *Tellus*, 53B, 479–490, 2001.
- [Kulmala et al., 2004] Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., and McMurry, P. H.: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *J. Aerosol Sci.*, 35, 143–176, 2004.
- [Kulmala et al., 2013] Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin III, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., and Worsnop, D. R.: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation, *Science*, 339, 6122, 943–946, doi: 10.1126/science.1227385, 2013.
- [Kupc et al., 2011] Kupc, A., Amorim, A., Curtius, J., Danielczok, A., Duplissy, J., Ehrhart, S., Walther, H., Ickes, L., Kirkby, J., Kürten, A., Lima, J. M., Mathot, S., Minginette, P., Onnela, A., Rondo, L., and Wagner, P. E.: A fibre-optic UV system for H_2SO_4 production in aerosol chambers causing minimal thermal effects, *J. Aerosol Sci.*, 42, 532–543, 2011.

- [Kupiainen et al., 2012] Kupiainen, O., Ortega, I. K., Kurtén, T., and Vehkamäki, H.: Amine substitution into sulfuric acid–ammonia clusters, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3591–3599, 2012.
- [Kupiainen-Määttä et al., 2013] Kupiainen-Määttä, O., Olenius, T., Kurtén, T., and Vehkamäki, H.: CIMS sulfuric acid detection efficiency enhanced by amines due to higher dipole moments: A computational study, *J. Phys. Chem. A*, 117, 14109–14119, 2013.
- [Kürten et al., 2011] Kürten, A., Rondo, L., Ehrhart, S., and Curtius, J.: Performance of a corona ion source for measurement of sulfuric acid by chemical ionization mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 437–443, doi: 10.5194/amt-4-437-2011, 2011.
- [Kürten et al., 2012] Kürten, A., Rondo, L., Ehrhart, S., and Curtius, J.: Calibration of a chemical ionization mass spectrometer for the measurement of gaseous sulfuric acid, *J. Phys. Chem. A*, 116, 6375–6386, doi: dx.doi.org/10.1021/jp212123n, 2012.
- [Kürten et al., 2014] Kürten, A., Jokinen, T., Simon, M., Sipilä, M., Sarnela, N., Junninen, H., Adamov, A., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Dommen, J., Donahue, N. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Makhmutov, V., Mathot, S., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A. P., Riccobono, F., Rissanen, M. P., Rondo, L., Schobesberger, S., Seinfeld, J. H., Steiner, G., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P. M., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Baltensperger, U., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Worsnop, D. R., and Curtius, J.: Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid–dimethylamine observed in real-time under atmospheric conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 111, 15019–15024, doi: 10.1073/pnas.1404853111, 2014.
- [Kürten et al., 2015a] Kürten, A., Münch, S., Rondo, L., Bianchi, F., Duplissy, J., Jokinen, T., Junninen, H., Sarnela, N., Schobesberger, S., Simon, M., Sipilä, M., Almeida, J., Amorim, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Dunne, M., Flagan, R. C., Franchin, A., Kirkby, J., Kupc, A., Makhmutov, V., Petäjä, T., Praplan, A. P., Riccobono, F., Steiner, G., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Wagner, P. E., Wimmer, D., Baltensperger, U., Kulmala, M., Worsnop, D. R., and Curtius, J.: Thermodynamics of the formation of sulfuric acid dimers in the binary ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) and ternary ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) system, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 13957–14006, doi: 10.5194/acpd-15-13957-2015, 2015.
- [Kürten et al., 2015b] Kürten, A., Williamson, C., Almeida, J., Kirkby, J., and Curtius, J.: On the derivation of particle nucleation rates from experimental formation rates, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4063–4075, doi: 10.5194/acp-15-4063-2015, 2015.
- [Kurtén et al., 2008] Kurtén, T., Loukonen, V., Vehkamäki, H., and Kulmala, M.: Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid–water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4095–4103, 2008.

- [Kurtén et al., 2011] Kurtén, T., Petäjä, T., Smith, J., Ortega, I. K., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Vehkamäki, H., Mauldin, L., Worsnop, D. R., and Kulmala, M.: The effect of H₂SO₄–amine clustering on chemical ionization mass spectrometry (CIMS) measurements of gas-phase sulfuric acid, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3007–3019, 2011.
- [Larriba et al., 2011] Larriba, C., Hogan Jr., C. J., Attoui, M., Borrajo, R., Garcia, J. F., and Fernandez de la Mora, J.: The Mobility–Volume Relationship below 3.0 nm Examined by Tandem Mobility–Mass Measurement, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 453–467, 2011.
- [Larsen et al., 1997] Larsen, L., Roth, B., Van Dingenen, R., and Raes, F.: Photolytic aerosol formation in SO₂–HNO₂–H₂O–air mixtures, with and without NH₃, *J. Aerosol. Sci.*, 28, 719–720, 1997.
- [Lee et al., 2003] Lee, S.-H., Reeves, J. M., Wilson, J. C., Hunton, D. E., Viggiano, A. A., Miller, T. M., Ballenthin, J. O., and Lait, L. R.: Particle formation by ion nucleation in the upper troposphere and lower stratosphere, *Science*, 301, 1886–1889, doi: 10.1126/science.1087236, 2003.
- [Lehtinen et al., 2007] Lehtinen, K. E. J., dal Maso, M., Kulmala, M., and Kerminen, V.-M.: Estimating nucleation rates from apparent particle formation rates and vice versa: Revised formulation of the Kerminen–Kulmala equation, *J. Aerosol Sci.*, 38, 988–994, 2007.
- [Lehtipalo et al., 2015]** Lehtipalo, K., Rondo, L., Kontkanen, J., Schobesberger, S., Jokinen, T., Sarnela, N., Kürten, A., Ehrhart, S., Franchin, A., Nieminen, T., Riccobono, F., Sipilä, M., Yli-Juuti, T., Duplissy, J., Adamov, A., Ahlm, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Dommen, J., Downard, A. J., Dunne, E. M., Flagan, R. C., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Jud, W., Kangasluoma, J., Kerminen, V.-M., Keskinen, H., Kim, J., Kupc, A., Kupiainen-Määttä, O., Laaksonen, A., Lawler, M. J., Leiminger, M., Mathot, S., Olenius, T., Ortega, I. K., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A., Rissanen, M. P., Ruuskanen, T., Santos, F. D., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Simon, M., Smith, J. N., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Tomé, A., Vaattovaara, P., Vehkamäki, H., Vrtala, A. E., Wagner, P. E., Williamson, C., Wimmer, D., Winkler, P. M., Virtanen, A., Donahue, N. M., Carslaw, K. S., Baltensperger, U., Kirkby, J., Riipinen, I., Curtius, J., Worsnop, D. R., and Kulmala, M.: Cluster-collisions and electric charge can enhance nano-particle growth in atmospheric conditions, *submitted*, 2015.
- [Li et al., 2015] Li, Q., Jiang, J., and Hao, J.: A review of aerosol nanoparticle formation from ions, *KONA Powder and Particle Journal*, 32, 57–74, 2015.
- [Liepert, 2002] Liepert, B. G.: Observed reductions of surface solar radiation at sites in the United States and worldwide from 1961 to 1990, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1421, doi: 10.1029/2002GL014910, 2002.
- [Lohmann and Feichter, 2005] Lohmann, U., and Feichter, J.: Global indirect aerosol effects: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 715–737, 2005.

- [Loukonen et al., 2010] Loukonen, V., Kurtén, T., Ortega, I. K., Vehkamäki, H., Pádua, A. A. H., Sellegri, K., and Kulmala, M.: Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water—a computational study, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4961–4974, 2010.
- [Loukonen et al., 2014] Loukonen, V., Kuo, I.-F. W., McGrath, M. J., and Vehkamäki, H.: On the stability and dynamics of (sulfuric acid)(ammonia) and (sulfuric acid)(dimethylamine) clusters: A first-principles molecular dynamics investigation, *Chem. Phys.*, 428, 164–174, 2014.
- [Lovejoy et al., 2004] Lovejoy, E. R., Curtius, J., and Froyd, K. D.: Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water, *J. Geophys. Res.*, 109, D08204, doi: 10.1029/2003JD004460, 2004.
- [Manninen et al., 2009] Manninen, H. E., Nieminen, T., Riipinen, I., Yli-Juuti, T., Gagné, S., Asmi, E., Aalto, P. P., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: Charged and total particle formation and growth rates during EUCAARI 2007 campaign in Hyytiälä, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4077–4089, 2009.
- [Mauldin et al., 1999] Mauldin III, R. L., Tanner, D. J., and Eisele, F. L.: Measurements of OH during PEM-Tropics A, *J. Geophys. Res.*, 104, 5817–5827, 1999.
- [Mauldin et al., 2003a] Mauldin III, R. L., Cantrell, C. A., Zondlo, M. A., Kosciuch, E., Ridley, B. A., Weber, R., and Eisele, F. L.: Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA during Tropospheric Ozone Production About the Spring Equinox (TOPSE), *J. Geophys. Res.*, 108, D4, 8366, doi: 10.1029/2002JD002295, 2003.
- [Mauldin et al., 2003b] Mauldin III, R. L., Cantrell, C. A., Zondlo, M., Kosciuch, E., Eisele, F. L., Chen, G., Davis, D., Weber, R., Crawford, J., Blake, D., Bandy, A., and Thornton, D.: Highlights of OH, H₂SO₄, and methane sulfonic acid measurements made aboard the NASA P-3B during Transport and Chemical Evolution over the Pacific, *J. Geophys. Res.*, 108, D20, 8796, doi: 10.1029/2003JD003410, 2003.
- [Mauldin et al., 2012] Mauldin III, R. L., Berndt, T., Sipilä, M., Paasonen, P., Petäjä, T., Kim, S., Kurtén, T., Stratmann, F., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide, *Nature*, 488, 193–196, 2012.
- [McMurry, 1980] McMurry, P. H.: Photochemical Aerosol Formation from SO₂: A theoretical Analysis of Smog Chamber data, *J. Colloid Interf.*, 78, 513–527, 1980.
- [McMurry et al., 2005] McMurry, P. H., Fink, M., Sakurai, H., Stolzenburg, M. R., Mauldin III, R. L., Smith, J., Eisele, F., Moore, K., Sjostedt, S., Tanner, D., Huey, L. G., Nowak, J. B., Edgerton, E., and Voisin, D.: A criterion for new particle formation in the sulfur-rich Atlanta atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 110, D22S02, doi: 10.1029/2005JD005901, 2005.

- [Merikanto et al., 2009] Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J., and Carslaw, K. S.: Impact of nucleation on global CCN, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8601–8616, 2009.
- [Metzger et al., 2010] Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Riipinen, I., Kulmala, M., Spracklen, D. V., Carslaw, K. S., and Baltensperger, U.: Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 6646–6651, 2010.
- [Mirme and Mirme, 2013] Mirme, S., and Mirme, A.: The mathematical principles and design of the NAIS—a spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1061–1071, 2013.
- [Möhler et al., 1992] Möhler, O., Reiner, T., and Arnold, F.: The formation of SO_5^- by gas phase ion–molecule reactions, *J. Chem. Phys.*, 97, 8233–8239, 1992.
- [Müller et al., 2009] Müller, C., Iinuma, Y., Karstensen, J., van Pinxteren, D., Lehmann, S., Gnauk, T., and Herrmann, H.: Seasonal variation of aliphatic amines in marine sub-micrometer particles at the Cape Verde islands, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9587–9597, 2009.
- [Murphy et al., 2007] Murphy, S. M., Sorooshian, A., Kroll, J. H., Ng, N. L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J. D., Knipping, E., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2313–2337, 2007.
- [Nagato et al., 2006] Nagato, K., Matsui, Y., Miyata, T., and Yamauchi, T.: An analysis of the evolution of negative ions produced by a corona ionizer in air, *Int. J. Mass Spectrom.*, 248, 142–147, doi: 10.1016/j.ijms.2005.12.001, 2006.
- [Nielsen et al., 2012] Nielsen, C. J., Herrmann, H., and Weller, C.: Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS), *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6684–6704, 2012.
- [Nieminen et al., 2010] Nieminen, T., Lehtinen, K. E. J., and Kulmala, M.: Sub–10nm particle growth by vapor condensation – effects of vapor molecule size and particle thermal speed, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9773–9779, 2010.
- [Nieminen et al., 2014] Nieminen, T., Asmi, A., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Keronen, P., Petäjä, T., Kulmala, M., and Kerminen, V.-M.: Trends in atmospheric new-particle formation: 16 years of observations in a boreal-forest environment, *Boreal Env. Res.*, 19, 191–214, 2014.
- [Nieminen et al., 2015] Nieminen, T., Yli-Juuti, T., Manninen, H. E., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: Technical Note: New particle formation event forecasts during

- PEGASOS-Zeppelin Northern mission 2013 in Hyytiälä, Finland, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 2459–2485, 2015.
- [Norman et al., 2007] Norman, M., Hansel, A., and Wisthaler, A.: O_2^+ as reagent ion in the PTR-MS instrument: Detection of gas-phase ammonia, *Int. J. Mass Spectrom.*, 265, 382–387, 2007.
- [O’Dowd and Hoffmann, 2005] O’Dowd, C. D., and Hoffmann, T.: Coastal new particle formation: A review of the current state-of-the-art, *Environ. Chem.*, 2, 245–255, doi: 10.1071/EN05077, 2005.
- [Olenius et al., 2014] Olenius, T., Riipinen, I., Lehtipalo, K., and Vehkamäki, H.: Growth rates of atmospheric molecular clusters based on appearance times and collision–evaporation fluxes: Growth by monomers, *J. Aerosol Sci.*, 78, 55–70, 2014.
- [Ortega et al., 2012] Ortega, I. K., Kupiainen, O., Kurtén, T., Olenius, T., Wilkman, O., McGrath, M. J., Loukonen, V., and Vehkamäki, H.: From quantum chemical formation free energies to evaporation rates, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 225–235, 2012.
- [Ortega et al., 2014] Ortega, I. K., Olenius, T., Kupiainen-Määttä, O., Loukonen, V., Kurtén, T., and Vehkamäki, H.: Electrical charging changes the composition of sulfuric acid–ammonia/dimethylamine clusters, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 7995–8007, 2014.
- [Ouyang et al., 2015] Ouyang, H., He, S., Larriba-Andaluz, C., and Hogan, Jr., C. J.: IMS–MS and IMS–IMS Investigation of the Structure and Stability of Dimethylamine–Sulfuric Acid Nanoclusters, *J. Phys. Chem. A*, 119, 2026–2036, doi: 10.1021/jp512645g, 2015.
- [Paasonen et al., 2010] Paasonen, P., Nieminen, T., Asmi, E., Manninen, H. E., Petäjä, T., Plass-Dülmer, C., Flentje, H., Birmili, W., Wiedensohler, A., Hörrak, U., Metzger, A., Hamed, A., Laaksonen, A., Facchini, M. C., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: On the roles of sulphuric acid and low-volatility organic vapours in the initial steps of atmospheric new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11223–11242, 2010.
- [Paasonen et al., 2012] Paasonen, P., Olenius, T., Kupiainen, O., Kurtén, T., Petäjä, T., Birmili, W., Hamed, A., Hu, M., Huey, L. G., Plass-Duelmer, C., Smith, J. N., Wiedensohler, A., Loukonen, V., McGrath, M. J., Ortega, I. K., Laaksonen, A., Vehkamäki, H., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M.: On the formation of sulphuric acid–amine clusters in varying atmospheric conditions and its influence on atmospheric new particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9113–9133, 2012.
- [Petäjä et al., 2009] Petäjä, T., Mauldin III, R. L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., and Kulmala, M.: Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7435–7448, 2009.

- [Petäjä et al., 2012] Petäjä, T., Sipilä, M., Paasonen, P., Nieminen, T., Kurtén, T., Ortega, I. K., Stratmann, F., Vehkamäki, H., Berndt, T., and Kulmala, M.: Experimental Observation of Strongly Bound Dimers of Sulfuric Acid: Application to Nucleation in the Atmosphere, *Phys. Rev. Lett.*, 106, 228302, 2012.
- [**Piel, 2013**] Piel, F.: Aufbau und Charakterisierung einer chemischen Ionisationsquelle zur Schwefeldioxid-Messung, *Bachelorarbeit, angefertigt am Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt am Main*, Dezember, 2013.
- [Pierce and Adams, 2007] Pierce, J. R., and Adams, P. J.: Efficiency of cloud condensation nuclei formation from ultrafine particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1367–1379, 2007.
- [Praplan et al., 2012] Praplan, A. P., Bianchi, F., Dommen, J., and Baltensperger, U.: Dimethylamine and ammonia measurements with ion chromatography during the CLOUD4 campaign, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2161–2167, 2012.
- [**Praplan et al., 2015**] Praplan, A. P., Schobesberger, S., Bianchi, F., Rissanen, M. P., Ehn, M., Jokinen, T., Junninen, H., Adamov, A., Amorim, A., Dommen, J., Duplissy, J., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Krapf, M., Kürten, A., Lehtipalo, K., Riccobono, F., Rondo, L., Sarnela, N., Simon, M., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P. M., Williamson, C., Ye, P., Curtius, J., Baltensperger, U., Donahue, N. M., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: Elemental composition and clustering behaviour of α -pinene oxidation products for different oxidation conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4145–4159, 2015.
- [Qiu and Zhang, 2012] Qiu, C., and Zhang, R.: Physicochemical properties of alkylammonium sulfates: hygroscopicity, thermostability, and density, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 4474–4480, 2012.
- [Qiu and Zhang, 2013] Qiu, C., and Zhang, R.: Multiphase chemistry of atmospheric amines, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5738–5752, 2013.
- [Ramanathan et al., 2007] Ramanathan, V., Ramana, M. V., Roberts, G., Kim, D., Corrigan, G., Chung, C., and Winker, D.: Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption, *Nature*, 448, 575–578, 2007.
- [**Riccobono et al., 2012**] Riccobono, F., Rondo, L., Sipilä, M., Barmet, P., Curtius, J., Dommen, J., Ehn, M., Ehrhart, S., Kulmala, M., Kürten, A., Mikkilä, J., Paasonen, P., Petäjä, T., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Contribution of sulfuric acid and oxidized organic compounds to particle formation and growth, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9427–9439, 2012.
- [**Riccobono et al., 2014**] Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C. E., Dommen, J., Ortega, I. K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A.,

- Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kürten, A., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A. P., Santos, F. D., Schallhart, S., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Spracklen, D. V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K. S., Curtius, J., Donahue, N. M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D. R., and Baltensperger, U.: Oxidation Products of Biogenic Emissions Contribute to Nucleation of Atmospheric Particles, *Science*, 344, 6185, 717–721, 2014.
- [Riipinen et al., 2007] Riipinen, I., Sihto, S.-L., Kulmala, M., Arnold, F., Dal Maso, M., Birmili, W., Saarnio, K., Teinilä, K., Kerminen, V.-M., Laaksonen, A., and Lehtinen, K. E. J.: Connections between atmospheric sulphuric acid and new particle formation during QUEST III–IV campaigns in Heidelberg and Hyytiälä, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1899–1914, 2007.
- [Rohrer and Berresheim, 2006] Rohrer, F., and Berresheim, H.: Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation, *Nature*, 442, 184–187, 2006.
- [Rondo et al., 2014] Rondo, L., Kürten, A., Ehrhart, S., Schobesberger, S., Franchin, A., Junninen, H., Petäjä, T., Sipilä, M., Worsnop, D. R., and Curtius, J.: Effect of ions on the measurement of sulfuric acid in the CLOUD experiment at CERN, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 3849–3859, 2014.
- [Rondo et al., 2015] Rondo, L., et al.: Effect of dimethylamine on the gas phase sulfuric acid concentration measured by Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS), *in prep. for Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2015.
- [Sander et al., 2006] Sander, S. P., Friedel, R. R., Ravishankara, A. R., Golde, D. M., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, K. G., Keller-Rudek, H., Finlayson-Pitts, B. J., Wine, P. H., Huie, R. E., and Orkin, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, UPL Publication 06-2, NASA Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, California, 2006.
- [Schade and Crutzen, 1995] Schade, G. W., and Crutzen, P. J.: Emission of Aliphatic Amines from Animal Husbandry and their Reactions: Potential Source of N₂O and HCN, *J. Atmos. Chem.*, 22, 319–346, 1995.
- [Schnitzhofer et al., 2014] Schnitzhofer, R., Metzger, A., Breitenlechner, M., Jud, W., Heinitzi, M., De Menezes, L.-P., Duplissy, J., Guida, R., Haider, S., Kirkby, J., Mathot, S., Minginette, P., Onnela, A., Walther, H., Wasem, A., Hansel, A., and the CLOUD Team: Characterisation of organic contaminants in the CLOUD chamber at CERN, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 2159–2168, 2014.

- [Schobesberger et al., 2013] Schobesberger, S., Junninen, H., Bianchi, F., Lönn, G., Ehn, M., Lehtipalo, K., Dommen, J., Ehrhart, S., Ortega, I. K., Franchin, A., Nieminen, T., Riccobono, F., Hutterli, M., Duplissy, J., Almeida, J., Amorim, A., Breitenlechner, M., Downard, A. J., Dunne, E. M., Flagan, R. C., Kajos, M., Keskinen, H., Kirkby, J., Kupc, A., Kürten, A., Kurtén, T., Laaksonen, A., Mathot, S., Onnela, A., Praplan, A. P., Rondo, L., Santos, F. D., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Sipilä, M., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Vehkamäki, H., Wimmer, D., Baltensperger, U., Carslaw, K. S., Curtius, J., Hansel, A., Petäjä, T., Kulmala, M., Donahue, N. M., and Worsnop, D. R.: Molecular understanding of atmospheric particle formation from sulfuric acid and large oxidized organic molecules, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 17223–17228, doi: 10.1073/pnas.1306973110, 2013.
- [Schobesberger et al., 2015] Schobesberger, S., Franchin, A., Bianchi, F., Rondo, L., Duplissy, J., Kürten, A., Ortega, I. K., Metzger, A., Schnitzhofer, R., Almeida, J., Amorim, A., Dommen, J., Dunne, E. M., Ehn, M., Gagné, S., Ickes, L., Junninen, H., Hansel, A., Kerminen, V.-M., Kirkby, J., Kupc, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Mathot, S., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Santos, F. D., Sipilä, M., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Viisanen, Y., Wagner, P. E., Wimmer, D., Curtius, J., Donahue, N. M., Baltensperger, U., Kulmala, M., and Worsnop, D. R.: On the composition of ammonia–sulfuric-acid ion clusters during aerosol particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 55–78, 2015.
- [Seinfeld and Pandis, 2006] Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, *2nd edition*, J. Wiley, New York, 2006.
- [Sellegri et al., 2005] Sellegri, K., Hanke, M., Umann, B., Arnold, F., and Kulmala, M.: Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 373–384, 2005.
- [Sihto et al., 2006] Sihto, S. L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A., and Lehtinen, K. E. J.: Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4079–4091, 2006.
- [Simon, 2013] Simon, M.: Messung von Schwefelsäure und neutralen Schwefelsäure–Dimethylamin–Cluster mit einem Chemical Ionization–Atmospheric Pressure interface–Time Of Flight (CI-APi-TOF) Massenspektrometer beim CERN CLOUD–Experiment, *Masterarbeit, angefertigt am Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt am Main*, October, 2013.
- [Sintermann and Neftel, 2015] Sintermann, J., and Neftel, A.: Ideas and perspectives: on the emission of amines from terrestrial vegetation in the context of new atmospheric particle formation, *Biogeosciences*, 12, 3225–3240, doi: 10.5194/bg-12-3225-2015, 2015.

- [Sipilä et al., 2015] Sipilä, M., Sarnela, N., Jokinen, T., Junninen, H., Hakala, J., Rissanen, M. P., Petäjä, T., and Worsnop, D. R.: Bisulphate-cluster based atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer for ultra-high sensitivity (10 ppq) detection of atmospheric amines: proof-of-concept and first ambient data from boreal forest, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 8, 3667–3696, 2015.
- [Smith et al., 2004] Smith, J. N., Moore, K. F., McMurry, P. H., and Eisele, F. L.: Atmospheric Measurements of Sub-20 nm Diameter Particle Chemical Composition by Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 100–110, 2004.
- [Smith et al., 2010] Smith, J. N., Barsanti, K. C., Friedli, H. R., Ehn, M., Kulmala, M., Collins, D. R., Scheckman, J. H., Williams, B. J., and McMurry, P. H.: Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 6634–6639, 2010.
- [Spracklen et al., 2005] Spracklen, D. V., Pringle, K. J., Carslaw, K. S., Chipperfield, M. P., and Mann, G. W.: A global off-line model of size-resolved aerosol microphysics: I. Model development and prediction of aerosol properties, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2227–2252, 2005.
- [Stockwell and Calvert, 1983] Stockwell, W. R., and Calvert, J. G.: The Mechanism of the HO-SO₂ Reaction, *Atmos. Environ.*, 17, 2231–2235, 1983.
- [Taipale et al., 2014] Taipale, R., Sarnela, N., Rissanen, M., Junninen, H., Rantala, P., Korhonen, F., Siivola, E., Berndt, T., Kulmala, M., Mauldin III, R. L., Petäjä, T., and Sipilä, M.: New instrument for measuring atmospheric concentrations of non-OH oxidants of SO₂, *Boreal Env. Res.*, 19, 55–70, 2014.
- [Thomson, 1906] Thomson, J. J.: Conduction of electricity through gases, *Cambridge University Press*, 2nd edition, chapter VII, London, 1906.
- [Usoskin et al., 2004] Usoskin, I. G., Gladysheva, O. G., and Kovaltsov, G. A.: Cosmic ray-induced ionization in the atmosphere: spatial and temporal changes, *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.*, 66, 1791–1796, 2004.
- [Vanhanen et al., 2011] Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., Petäjä, T., and Kulmala, M.: Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 533–542, 2011.
- [Viggiano, 1993] Viggiano, A. A.: In situ mass spectrometry and ion chemistry in the stratosphere and troposphere, *Mass Spectrom. Rev.*, 12, 115–137, 1993.
- [Viggiano et al., 1997] Viggiano, A. A., Seeley, J. V., Mundis, P. L., Williamson, J. S., and Morris, R. A.: Rate Constants for the Reactions of XO₃⁻(H₂O)_n (X = C, HC, and N) and

- $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_n$ with H_2SO_4 : Implications for Atmospheric Detection of H_2SO_4 , *J. Phys. Chem. A*, 101, 8275–8278, 1997.
- [**Voigtländer et al., 2012**] Voigtländer, J., Duplissy, J., Rondo, L., Kürten, A., and Stratmann, F.: Numerical simulations of mixing conditions and aerosol dynamics in the CERN CLOUD chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2205–2214, 2012.
- [Voisin et al., 2003] Voisin, D., Smith, J. N., Sakurai, H., McMurry, P. H., and Eisele, F. L.: Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer for Ultrafine Particle Chemical Composition, *Aerosol Sci. Technol.*, 37, 471–475, 2003.
- [Wang and Flagan, 1990] Wang, S. C., and Flagan, R. C.: Scanning Electrical Mobility Spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 13, 230–240, 1990.
- [Weber et al., 1995] Weber, R. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., and Tanner, D. J.: Measurement of Expected Nucleation Precursor Species and 3 to 500 nm Diameter Particles at Mauna Loa Observatory, Hawaii, *J. Atmos. Sciences*, 52, 2242–2257, 1995.
- [Weber et al., 1997] Weber, R. J., Marti, J. J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., and Jefferson, A.: Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site, *J. Geophys. Res. D*, 102, 4375–4385, 1997.
- [Weber et al., 1999] Weber, R. J., McMurry, P. H., Maudin III, R. L., Tanner, D. J., Eisele, F. L., Clarke, A. D., and Kapustin, V. N.: New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observations at various sites, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 307–310, 1999.
- [Wedekind et al., 2008] Wedekind, J., Hyvärinen, A.-P., Brus, D., and Reguera, D.: Unraveling the "Pressure Effect" in Nucleation, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 125703, 2008.
- [Weigel et al., 2011] Weigel, R., Borrmann, S., Kazil, J., Minikin, A., Stohl, A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Kunkel, D., de Reus, M., Frey, W., Lovejoy, E. R., Volk, C. M., Viciani, S., D'Amato, F., Schiller, C., Peter, T., Schlager, H., Cairo, F., Law, K. S., Shur, G. N., Belyaev, G. V., and Curtius, J.: In situ observations of new particle formation in the tropical upper troposphere: the role of clouds and the nucleation mechanism, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9983–10010, 2011.
- [Welz et al., 2012] Welz, O., Savee, J. D., Osborn, D. L., Vasu, S. S., Percival, C. J., Shallcross, D. E., and Taatjes, C. A.: Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH_2OO) Formed by Reaction of CH_2I with O_2 , *Science*, 335, 204–207, 2012.
- [Wilson, 1911] Wilson, C. T. R.: On a Method of Making Visible the Paths of Ionising Particles Through a Gas, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 85, 285–288, 1911.
- [**Wimmer et al., 2013**] Wimmer, D., Lehtipalo, K., Franchin, A., Kangasluoma, J., Kreissl, F., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Mikkilä, J., Petäjä, T., Riccobono, F., Vanhanen,

- J., Kulmala, M., and Curtius, J.: Performance of diethylene glycol-based particle counters in the sub-3 nm size range, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1793–1804, 2013.
- [You et al., 2014] You, Y., Kanawade, V. P., de Gouw, J. A., Guenther, A. B., Madronich, S., Sierra-Hernández, M. R., Lawler, M., Smith, J. N., Takahama, S., Ruggeri, G., Koss, A., Olson, K., Baumann, K., Weber, R. J., Nenes, A., Guo, H., Edgerton, E. S., Porcelli, L., Brune, W. H., Goldstein, A. H., and Lee, S.-H.: Atmospheric amines and ammonia measured with a chemical ionization mass spectrometer (CIMS), *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12181–12194, 2014.
- [Yu et al., 2012] Yu, H., McGraw, R., and Lee, S.-H.: Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L02807, doi: 10.1029/2011GL050099, 2012.
- [Yu and Lee, 2012] Yu, H., and Lee, S.-H.: Chemical ionisation mass spectrometry for the measurement of atmospheric amines, *Environ. Chem.*, 9, 190–201, 2012.
- [Zhang et al., 2004] Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids, *Science*, 304, 1487–1490, 2004.
- [Zhang et al., 2009] Zhang, R., Wang, L., Khalizov, A. F., Zhao, J., Zheng, J., McGraw, R. L., and Molina, L. T.: Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 106, 17650–17654, 2009.
- [Zhang et al., 2012] Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., and Xu, W.: Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere, *Chem. Rev.*, 112, 1957–2011, doi: dx.doi.org/10.1021/cr2001756, 2012.
- [Zhao et al., 2011] Zhao, J., Smith, J. N., Eisele, F. L., Chen, M., Kuang, C., and McMurry, P. H.: Observation of neutral sulfuric acid-amine containing clusters in laboratory and ambient measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10823–10836, 2011.
- [Zhao et al., 2013] Zhao, J., Ortega, J., Chen, M., McMurry, P. H., and Smith, J. N.: Dependence of particle nucleation and growth on high-molecular-weight gas-phase products during ozonolysis of α -pinene, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7631–7644, 2013.
- [Zheng et al., 2015] Zheng, J., Ma, Y., Chen, M., Zhang, Q., Wang, L., Khalizov, A. F., Yao, L., Wang, Z., Wang, X., and Chen, L.: Measurement of atmospheric amines and ammonia using the high resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry, *Atmos. Env.*, 102, 249–259, 2015.
- [Zollner et al., 2012] Zollner, J. H., Glasoe, W. A., Panta, B., Carlson, K. K., McMurry, P. H., and Hanson, D. R.: Sulfuric acid nucleation: power dependencies, variation with relative humidity, and effect of bases, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4399–4411, 2012.

Teil II.

Beigefügte Veröffentlichungen

Instrumentelle Entwicklungen (Kapitel 3):

1. Kürten, A., Rondo, L., Ehrhart, S., and Curtius, J.: Performance of a corona ion source for measurement of sulfuric acid by chemical ionization mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 437–443, doi: 10.5194/amt-4-437-2011, 2011.
2. Kürten, A., Rondo, L., Ehrhart, S., and Curtius, J.: Calibration of a chemical ionization mass spectrometer for the measurement of gaseous sulfuric acid, *J. Phys. Chem. A*, 116, 6375–6386, doi: dx.doi.org/10.1021/jp212123n, 2012.

Nukleation von Schwefelsäure, Wasser und Dimethylamin (Kapitel 4):

3. Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Downard, A., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurtén, T., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppä, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M. J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F. D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Simon, M., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D. R., Vehkamäki, H., and Kirkby, J.: Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere, *Nature*, 502, 359–363, doi: 10.1038/nature12663, 2013.

Messung von Schwefelsäure und Clustern (Kapitel 4):

4. Kürten, A., Jokinen, T., Simon, M., Sipilä, M., Sarnela, N., Junninen, H., Adamov, A., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Dommen, J., Donahue, N. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kirkby, J., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Makhmutov, V., Mathot, S., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A. P., Riccobono, F., Rissanen, M. P., Rondo, L., Schobesberger, S., Seinfeld, J. H., Steiner, G., Tomé, A., Tröstl, J., Winkler, P. M., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Baltensperger, U., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Worsnop, D. R., and Curtius, J.: Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid-dimethylamine observed in real-time under atmospheric conditions, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 111, 15019–15024, doi: 10.1073/pnas.1404853111, 2014.

5. Kürten, A., Münch, S., Rondo, L., Bianchi, F., Duplissy, J., Jokinen, T., Junninen, H., Sarnela, N., Schobesberger, S., Simon, M., Sipilä, M., Almeida, J., Amorim, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Dunne, M., Flagan, R. C., Franchin, A., Kirkby, J., Kupc, A., Makhmutov, V., Petäjä, T., Praplan, A. P., Riccobono, F., Steiner, G., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Wagner, P. E., Wimmer, D., Baltensperger, U., Kulmala, M., Worsnop, D. R., and Curtius, J.: Thermodynamics of the formation of sulfuric acid dimers in the binary ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) and ternary ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$) system, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 13957–14006, doi: 10.5194/acpd-15-13957-2015, 2015.

Bestimmung von Nukleationsraten (Kapitel 5):

6. Kürten, A., Williamson, C., Almeida, J., Kirkby, J., and Curtius, J.: On the Derivation of Particle Nucleation Rates from Experimental Formation Rates, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4063–4075, doi: 10.5194/acp-15-4063-2015, 2015.