



Aggregations- und Evaporationsdynamik von Clustern und Aerosolpartikeln im $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System

DISSERTATION

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsstudiengang Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

DANIEL BECKER

aus Witzenhausen

Göttingen, 2022

Betreuungsausschuss:

- 1. Betreuer:** apl. Prof. Dr. Thomas Zeuch, Physikalische Chemie II,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
- 2. Betreuer:** apl. Prof. Dr. Dirk Schwarzer, Dynamik an Oberflächen,
Max-Planck-Institut f. Multidisziplinäre Naturwissenschaften Göttingen
- 3. Betreuer:** Prof. Dr. Philipp Vana, MBA, Makromolekulare Chemie,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder d. Prüfungskommission:

Referent: apl. Prof. Dr. Thomas Zeuch, Physikalische Chemie II,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Philipp Vana, MBA, Makromolekulare Chemie,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder d. Prüfungskommission:

apl. Prof. Dr. Dirk Schwarzer, Dynamik an Oberflächen,
Max-Planck-Institut f. Multidisziplinäre Naturwissenschaften Göttingen

Dr. Tim Schäfer, Physikalische Chemie I,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

apl. Prof. Dr. Burkhard Geil, Biophysikalische Chemie,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Dr. Oliver Bünermann, Physikalische Chemie I,
Institut f. Phys. Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Tag d. mündlichen Prüfung:

29.06.2022

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen und Symbole	1
1. Einleitung und Motivation	3
2. Theoretischer Hintergrund	6
2.1. Cluster und Aerosole	6
2.1.1. Einteilung und Begriffe	6
2.1.2. Theoretischer Zugang zu Clustereigenschaften (Zerfallsraten)	7
2.1.3. Experimenteller Zugang zu Partikeleigenschaften (Durchmesser)	8
2.1.3.1. SMPS-Arbeitsprinzip	12
2.1.3.2. Beschreibung und Auswertung von Partikelverteilungen	13
2.1.4. Kinetische Simulation der Partikelbildung	16
2.2. Erzeugung von Clustern und Aerosolen im Labor	18
2.2.1. Schwefelsäure	18
2.2.1.1. Schwefelsäurebildung aus der Alken-Ozonolyse	19
2.2.2. Wasser	20
3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung	23
3.1. Zusammenfassung des bisherigen Experiments	23
3.2. Vormischkammern, Aerosolzelle und Gasbefüllung	25
3.2.1. Charakterisierung der Gasphasen-Konzentration während der Expansion	26
3.2.2. Charakterisierung des Temperaturprofils während der Gasexpansion . . .	28
3.3. FTIR-Spektrometer	30
3.4. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	32
3.4.1. 1 nm-SMPS (TSI 3938E57)	32
3.4.2. SMPS (TSI 3936)	34
3.4.3. Weiterer Vergleich beider SMPS-Systeme	35
3.4.4. Datenaufbereitung	41
4. Ergebnisse und Diskussion	44
4.1. Partikelbildung im H ₂ SO ₄ -System	44
4.1.1. Kenntnisstand und Vorarbeiten	44
4.1.2. Anwendung von Echtzeitmessungen der Partikeldynamik unter variablen SO ₂ -Anfangskonzentrationen	45
4.1.3. Referenzmessungen von statischen Partikel-Endverteilungen	48
4.1.4. Kinetische Simulation zeitaufgelöster Partikelbildung und Einfluss der Badgastemperatur	52
4.2. Aktivierte Partikelbildung im H ₂ SO ₄ -H ₂ O-System	59
4.2.1. Kenntnisstand und Vorarbeiten	59

4.2.2.	Beeinflussung von Partikel-Endverteilungen unter erhöhter Luftfeuchtigkeit und Vergleich zu kinetischer Simulation	61
4.2.3.	Anwendung von Echtzeitmessungen der Partikeldynamik unter erhöhter Luftfeuchtigkeit	65
4.3.	Weitere Additiva zur aktivierten H ₂ SO ₄ -Partikelbildung	68
4.3.1.	Aktivierte H ₂ SO ₄ -Partikelbildung unter Zugabe von HCOOH	68
4.3.2.	Aktivierte H ₂ SO ₄ -Partikelbildung unter Zugabe von MeOH	70
4.4.	Einordnung der Stabilisierungseigenschaften verschiedener Additiva und Vergleich mit Literatur	72
4.5.	Evaporationsdynamik und Temperaturabschätzung von Clustern im H ₂ O-System	74
4.5.1.	Kenntnisstand und Vorarbeiten	74
4.5.2.	Aufbereitung der Clusterverteilung durch Korrektur der experimentellen Daten	75
4.5.3.	Kinetische Simulation zum IRMPD-Effekt von H ₂ O-Clustern in Molekularstrahlexperimenten	77
4.5.3.1.	Vorstellung des Modells	77
4.5.3.2.	Temperaturabschätzung von Wasserclustern über simuliertes Evaporationsverhalten	81
5.	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	89
5.1.	Zusammenfassung	89
5.2.	Ausblick	90
A.	Kalibrationsdaten zur Aerosolapparatur	94
A.1.	Spezifikationen verwendeter Materialien	94
A.2.	Korrelation zwischen experimentellen und simulierten Größensektionen	95
A.3.	Öffnungszeiten der Magnetventile	96
A.4.	Bestimmung des Transportfaktors und HCOOH-Kalibration	98
A.5.	Zeitaufgelöste IR-Spektren von Ozon	100
A.6.	Partikel-Endverteilungen in Abhängigkeit der Einfüllmethode	101
A.7.	Zeitaufgelöste IR-Testmessungen reaktiver Systeme	103
A.8.	Thermoelemente	105
A.9.	Korrelation aus Vordruck und Temperaturprofil	107
A.10.	Kalibration der Flowcontroller	108
A.11.	Bypass-System zur Kopplung beider SMPS-Geräte an die Aerosolapparatur und mögliche Druckartefakte	109
B.	Skripte zur Steuerung der Aerosolapparatur	111
B.1.	OPUS-Skript zur Magnetventilsteuerung und Zeitprofilmessung	111
B.2.	OPUS-Skript zur Magnetventilsteuerung mit Verzögerungszeit	111

B.3. Python-Skript zur automatisierten Datenaufzeichnung am CPC 3750	112
B.4. Python-Skript zum automatisierten Scannen mit dem 1 nm-SMPS	113
C. Weitere Ergebnisse und Auswertungen	115
C.1. Nachweiszeiten verschiedener Partikelklassen	115
C.2. Auswertungen transient gemessener Größenverteilungen	116
C.3. Simulierte Profile des Schwefelsäure-Monomers und -Dimers	118
C.4. Konzentration des Wasser-Dimers als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit	119
C.5. Anpassung der Reaktion sCI + Wasser	121
C.6. Dampfdruck von H ₂ SO ₄ -H ₂ O-Mischungen	122
C.7. Populationen von H ₂ SO ₄ -H ₂ O-Clustern	124
D. Modifizierter Quellcode zur kinetischen Partikelbildungs-Simulation	125
E. Quellcode zur Evaporationsdynamik von Wasserclustern	129
E.1. Auswertungsskript zur Korrektur von Massenspektren	129
E.2. Quellcode der Simulation	131
E.3. Beispiel der Eingabedatei	142
E.4. Skalierung der CPU-Zeit mit den Eingabe-Parametern	144
Literaturverzeichnis	145
Abbildungsverzeichnis	166
Tabellenverzeichnis	171

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Einige ausgewählte Abkürzungen, Formelsymbole und griechische Buchstaben werden nachfolgend aufgelistet. Die Notation wurde dabei an den Literaturstellen bzw. der allgemein üblichen Schreibweise ausgerichtet, sodass manche Einträge doppelt belegt sind oder nur allgemein angegeben werden. Die Definition oder Spezifizierung durch Indizes erfolgt dann aber stets an den nötigen Stellen im Text.

Abkürzung	Bedeutung
a.u.	beliebige Einheit bei normierten Auftragungen („ <i>arbitrary units</i> “)
AZ	Aerosolzelle
(s)CI	(stoßstabilisiertes) Criegee-Intermediat
CNT	klassische Nukleationstheorie („ <i>classical nucleation theory</i> “)
CPC	Kondensationspartikelzähler („ <i>condensation particle counter</i> “)
DEG	Diethylenglycol
DMA	Differentieller Mobilitäts-Analysator („ <i>differential mobility analyzer</i> “) NDMA = „ <i>Nano</i> “-DMA, LDMA = „ <i>Long</i> “-DMA
GR	Wachstumsrate eines Partikels („ <i>growth rate</i> “)
OPS	optischer Partikelzähler („ <i>optical particle sizer/sensor</i> “)
PGV	Partikelgrößenverteilung
ppb	„ <i>parts per billion</i> “, 10^{-9}
ppm	„ <i>parts per million</i> “, 10^{-6}
RH	relative Luftfeuchtigkeit („ <i>relative humidity</i> “)
(B)SF	(bester) Skalierungsfaktor für den Schwefelsäure-Clusterzerfall
(B)SF _{H₂O}	(bester) Skalierungsfaktor für die sCI-Abfangreaktion durch Wasser
SMPS	„ <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i> “
VMK	Vormischkammer

Formelzeichen	Bedeutung
c	Konzentration (allgemein)
C	Zählereignisse („Counts“)
C_C	1. Cunningham'sche Schlupfkorrektur („Cunningham slip correction“) 2. Cluster-Wärmekapazität
d, \varnothing	Durchmesser (allgemein, z.B. von Bauteilen)
$D(D_P)$	Diffusionskoeffizient eines Partikels mit geom. Durchmesser D_P
D_a	aerodynamischer Äquivalentdurchmesser („aerodynamic diameter“)
D_e	Elektromobilitäts-Äquivalentdurchmesser („electromobility diameter“)
D_{eq}	Äquivalentdurchmesser („equivalent diameter“)
D_o	optischer Äquivalentdurchmesser („optical diameter“)
D_P	geometrischer Durchmesser eines sphärischen Partikels
ΔG	freie (Cluster)-Bildungsenthalpie
$\Delta H, H_v$	(Cluster)-Bildungsenthalpie, Bindungsenergie (bei der H ₂ O-Evaporation)
G_{DMA}	dimensionsloser Geometriefaktor eines DMA
L_{DMA}	Länge der Trennstrecke im DMA
m	Masse, Massenkonzentration (allgemein)
n	Anzahl der Monomereinheiten in einem Cluster, z.B. (H ₂ O) ₁₀₀
n	1. Anzahl der Monomere in einem Cluster bei Darstellung in Formeln 2. Brechungsindex eines Partikels
N	1. Partikelkonzentration (Anzahl pro Volumen) 2. Clusterkonzentration (a.u.) im Phasenraumsegment
p	Druck (allgemein)
$Q_{a,c,m,s}$	Volumenfluss in verschiedenen Abschnitten eines DMA
$t, \Delta t$	Zeitpunkte oder Zeitdifferenzen (allgemein)
T, T_C	Temperatur (allgemein), Cluster-Temperatur
$v_{(t)}$	(terminale) Geschwindigkeit eines Partikels
z	Anzahl von Elementarladungen auf einem Cluster/Partikel
Z_P	Elektromobilität eines Partikels

Griech. Symbol	Bedeutung
β	Bildungsrate kleiner Schwefelsäure-Cluster
γ	1. Zerfallsrate kleiner Schwefelsäure-Cluster 2. Adiabatenexponent
η	Viskosität (allgemein)
μ	1. Median der logarithmischen Normalverteilung 2. Viskosität von Luft in Gleichung 3.10
$\nu / \omega, (\tilde{\nu})$	Schwingungsfrequenz, (Wellenzahl)
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
σ_g	geom. Standardabweichung einer logarithmischen Normalverteilung
σ^*	dimensionsloser Diffusionsparameter eines Partikels in einem DMA
χ	Formfaktor eines Partikels
Ω	Transfer-Funktion eines DMA

1. Einleitung und Motivation

Im Zuge gesellschaftlicher und politischer Veränderungen hat die Klima- und Atmosphärenforschung in jüngster Zeit stark an Bedeutung gewonnen. Als wichtige Quelle informiert der regelmäßig und zuletzt im August 2021 erschienene Bericht des *IPCC* („*Intergovernmental Panel on Climate Change*“) über den aktuellen Stand der unterschiedlichen Forschungszweige.^[1] Neben Treibhausgasen kommt darin den Aerosolen eine besondere Rolle zu: Je nach chemischer Zusammensetzung (Kohlenstoff/Ruß *vs.* Sulfate) können diese die Sonnenstrahlung unterschiedlich absorbieren/reflektieren und somit direkt zur Erwärmung (Ruß) oder zur Kühlung (Sulfat und andere) der Erdatmosphäre beitragen. Auch eine indirekte Beteiligung ist möglich, indem Aerosoltröpfchen als Wachstumskeime für Wolken^[2] dienen und deren Reflexionseigenschaften bestimmen (*Albedo-* bzw. *Twomey-Effekt*).^[3–5] Der quantitative Beitrag zum Strahlungshaushalt ist allerdings mit einer großen Unsicherheit versehen, wobei das in der Atmosphäre allgegenwärtige Wasser eine der Hauptursachen ist:^[6] Einerseits beeinflusst Wasser die optischen Eigenschaften von Aerosolen,^[7,8] andererseits greift die Luftfeuchtigkeit über chemische und dynamische Prozesse bereits in deren Entstehung ein,^[9] weshalb die Neubildung von Partikeln ein zentrales Thema der interdisziplinär aufgestellten Aerosolforschung ist. Wie das Beispiel des EUCAARI-Projektes („*European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions*“) zeigt, gibt das Zusammenspiel aus chemischer Modellierung und Vergleich zu kontrollierten Laborexperimenten und Feldstudien Aufschluss über die bei der Partikelbildung beteiligten Moleküle und Prozesse.^[10]

Die Entstehung von Aerosolen und die Dynamik von atmosphärisch relevanten Wasserclustern sind zwei in diesem Kontext angesiedelte Forschungsbereiche der Arbeitsgruppe ZEUCH, in welcher die vorliegende Dissertation angefertigt wurde. Diese Arbeit stellt erstmals beide Gebiete im Verbund dar und deckt daher die nachfolgenden, hauptsächlich methodisch motivierten Aspekte ab.

Für einen experimentellen Zugang zu Aerosolstudien wurde vor etwa zehn Jahren ein Expansions- bzw. Mischreaktor entworfen: Durch Ozonolyse verschiedener Terpene und deren Modellsubstanzen sowie Steuerung der Reaktionspfade über den Umgebungsdruck (Stabilisierung/Zerfall von Zwischenprodukten) konnte damit die Partikelbildung aus schwerflüchtigen organischen Molekülen mechanistisch aufgeklärt werden.^[11–13] Als weitere und äußerst wichtige Verbindung für die Nukleation wurde Schwefelsäure in Feldstudien^[10,14] und Experimenten^[15–19] identifiziert. Natürliche (z.B. Vulkane) und anthropogene (z.B. Kohleverbrennung) Emissionen von Schwefeldioxid, gefolgt von dessen Oxidation zählen zu den Hauptquellen für Schwefelsäure in der Atmosphäre.^[6] Auch hier wurde in unserer Gruppe zunächst ein rein experimenteller Ansatz verfolgt, bei dem eine Übersättigung an H_2SO_4 durch die schnelle Reaktion von stabilisierten Criegee-Intermediaten (sCI) mit SO_2 erreicht wurde.^[20–22] Mit der späteren Entwick-

1. Einleitung und Motivation

lung eines kinetischen Modells zur Beschreibung unärer Schwefelsäure-Nukleation^[23–25] fügte CARLSSON diesem Ansatz eine theoretische Komponente hinzu und bot damit einen wichtigen Anknüpfungspunkt der hier vorliegenden Arbeit an: Im bisherigen Experiment fanden Aerosolmessungen aufgrund technischer Limitierungen erst nach mehreren Minuten Reaktionszeit statt, ab denen Partikel bereits auf vergleichsweise große Durchmesser angewachsen sind. Diese Experimente stellten damit nur eine späte Referenz zur Validierung der o.g. Simulation dar und Schlüsse auf die Dynamiken kleiner Cluster und Vorläufer konnten demnach nur indirekt gezogen werden, wenngleich eine hohe Sensitivität der späten Simulationsbefunde bzgl. der angenommenen Frühphasenprozesse bekannt war.^[24,25]

- **Das erste Ziel** dieser Arbeit ist deshalb eine grundlegende Modifikation der bestehenden Apparatur und die Implementierung neuer Analysegeräte, um direkte kinetische Daten aus der Frühphase der Partikelbildung zu gewinnen. Diese Referenzen sollen die bisher bestehende Datenlücke schließen und für die weitere Überprüfung des Modells genutzt werden. Aufgrund der apparativen Erneuerung und des großen methodischen Anteils der Arbeit wird besonderer Wert auf Prinzipien der Messtechnik (Unterabschnitt 2.1.3) gelegt und in Abschnitt 3 sowie im Anhang eine ausführliche Charakterisierung des Experiments und der Messabläufe geboten.

Angestoßen von CARLSSON wurde eine begonnene Kooperation mit Theoriepartnern während dieser Arbeit vertieft. Mit ihnen zusammen wurden Stabilitäten kleiner Schwefelsäurecluster auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen ermittelt und in das kinetische Modell integriert. Der Vergleich der resultierenden Simulationsergebnisse mit dem neuen Experiment erlaubt dann eine Validierung der theoretisch vorhergesagten Zerfallsraten.

- Konkret sollen als **zweites Ziel** dieser Arbeit zwei atmosphärisch bedeutende Szenarien untersucht werden. Zum einen werden Zerfallsraten hydratisierter H_2SO_4 -Cluster analysiert, die unter erhöhter Luftfeuchtigkeit entstehen. Es wird damit das wichtige H_2SO_4 - H_2O -Mischsystem abgedeckt.^[26,27]
Zum anderen wurden für nicht-hydratisierte Spezies temperaturabhängige Zerfallsraten bereitgestellt. Mit einer Modifikation des kinetischen Modells sowie neuen Erkenntnissen aus der Charakterisierung der Apparatur können diese Vorhersagen ebenfalls überprüft werden.^[28]

Neben der Bedeutung von Wasser für die Aktivierung von Schwefelsäure spielen auch weniger abundante Spezies wie z.B. Carbonsäuren oder Amine eine wichtige Rolle – insbesondere könnte eine effiziente Wechselwirkung dieser Substanzen mit Schwefelsäure das geringere Vorkommen kompensieren, da potentiell weniger Moleküle der stabilisierenden Spezies pro Startkeim benötigt werden. So ist z.B. aus Labormessungen^[29] und theoretischen Arbeiten^[30–32] eine Aktivierung der Schwefelsäurenukleation durch Anwesenheit von organischen Säuren bekannt.

- Die Untersuchung weiterer binärer Systeme stellt also eine sinnvolle Fortsetzung zu den Messungen mit erhöhter Luftfeuchtigkeit dar und ist vor allem durch die nun zugängliche Beobachtung der Frühphase spannend. Daher sollen erste Messungen unter Zugabe von Ameisensäure und Methanol (als einfachste Vertreter ihrer Substanzklassen) durchgeführt werden. Die Frage nach der nötigen Mindestmenge an zugegebener Substanz und der resultierende Effekt auf die Nukleationsdynamik ermöglichen letztlich eine semi-quantitative Einordnung verschiedener Stoffe hinsichtlich ihrer Aktivierungsfähigkeit.

Das übergeordnete Ziel aus experimenteller Methodenentwicklung und der Kooperation mit Theoretikern umfasst natürlich die Ausweitung der Untersuchungen auf weitere atmosphärische Systeme. Mit dem neu gewonnenen Blick in die Frühphase werden kleine und daher auf molekularer Ebene unterscheidbare Spezies adressiert. Durch Wahl der Parameter sollen so systematisch die Zusammenhänge aus Struktur/Wechselwirkung und der Dynamiken aufgedeckt werden.

Ein kleinerer Aspekt der Arbeit befasst sich mit neutralen Wasserclustern (dotiert mit Na als Chromophor) und damit dem zweiten o.g. Arbeitsbereich unserer Gruppe. Eine Besonderheit an $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern ist ihre mit steigender Monomerzahl n zunehmend kristallinere Struktur. So konnte kürzlich mit nur knapp 100 H_2O -Molekülen die Mindestzahl zur Ausbildung erster kristalliner Bindungsmotive experimentell bestimmt werden.^[33–37] Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die für dieses Experiment verwendete IR-Strahlung neben einem beabsichtigten Wirkungseffekt auch zur Überhitzung und folglich induzierten Evaporation führen kann.^[34,38]

- In einem neu entwickelten Modell wird als **letztes Ziel** daher die unimolekulare Evaporation warmer Cluster während der Flugzeit in einem Massenspektrometer untersucht. Durch den Vergleich mit Messdaten kann daraus auf die Temperaturerhöhung der Spezies bei IR-Bestrahlung geschlossen werden, die nicht direkt zugänglich ist, aber zum Verständnis der verwendeten Methodik einen wichtigen Beitrag liefert.

Dieses Teilprojekt ist wegen der Ähnlichkeit und Bedeutung der ausgesuchten Systeme (atmosphärische Cluster), der betrachteten Effekte (temperaturabhängige Evaporation am Übergang von diskreter zu kontinuierlicher Beschreibung) und der benutzten Methoden (zeitaufgelöste Referenzexperimente in Kombination mit kinetischen Simulationen) thematisch passend zum ersten Teil. Zusammen sollen sie dazu beitragen, die Durchführung von Messungen, bisherige Experimente, sowie theoretische Vorhersagen und damit einige dynamische Prozesse in der Atmosphäre besser zu verstehen.

2. Theoretischer Hintergrund

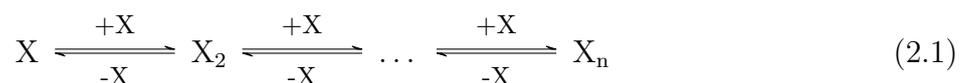
Zu Beginn werden hier einige Grundlagen knapp vorgestellt. Im Einklang mit der methodischen Zielsetzung werden dafür die Prinzipien der Messtechniken fokussiert. Weitere Hintergründe finden sich im Ergebnisteil der Arbeit in Form kurzer Einleitungen zu den jeweiligen Kapiteln.

2.1. Cluster und Aerosole

2.1.1. Einteilung und Begriffe

Die Grenzen zur Unterscheidung zwischen Gasphasenspezies, molekularen Clustern und Aerosolpartikeln sind fließend. Genau dieser fließende Charakter macht allerdings die untersuchten Spezies aus: Ihre (potentiell zu messenden) Eigenschaften ändern sich als Funktion der Konstituentenzahl, weshalb diese Systeme den Übergang zwischen isolierten Molekülen und der kondensierten Phase abbilden. Ein anschauliches Beispiel ist die Sedimentation von Aerosolen (griech.-lat. „Luftlösung“), also in Luft suspendierten Teilchen: Bei kleinsten Durchmessern sind Gravitation und die entgegen wirkenden Reibungskräfte ausgeglichen, sodass Partikel Stunden bis Tage schweben. Größere Tröpfchen setzen sich wegen der dominierenden Schwerkraft jedoch schon innerhalb von Sekunden bis Minuten ab.^[39,40]

Neben der gebräuchlichen Klassifizierung über Konstituentenzahl und Größe sind jedoch auch andere Kriterien sinnvoll. Beispielsweise ist die Art der den Clustern zugrunde liegenden Wechselwirkung hilfreich, um Edelgascluster (*Van-der-Waals-Kräfte*) von Wasser- oder Schwefelsäureclustern (*Wasserstoffbrücken*) abzugrenzen.^[41] Eine weitere nützliche Unterscheidung für Aerosole ist die Art ihrer Entstehung, da je nach Ursprung unterschiedliche Größenbereiche von Durchmessern abgedeckt werden und unterschiedliche Aggregatzustände vorliegen können:^[39,42] Feste Staubpartikel (engl. „*Dust*“, irregulär geformt, $> 0.5 \mu\text{m}$) sowie feste oder flüssige Rauchpartikel (engl. „*Smoke*“, oft längliche Ketten, $0.05\text{--}1 \mu\text{m}$) entstehen z.B. durch Abrieb und unvollständige Verbrennung. Da die Partikel hier direkt von der Quelle in die Luft eingetragen werden, zählen Staub und Rauch zu den *primären* Aerosolquellen. Dem gegenüber stehen *sekundäre* Aerosole, die aus der Phasenumwandlung übersättigter Spurengase gebildet werden. Dieser erste Schritt der Zusammenlagerung einzelner Teilchen wird als homogene Nukleation^[a] bezeichnet und kann als Reaktionsfolge des Typs



betrachtet werden, wobei X für ein Monomer und n für die Anzahl der Monomere im finalen Cluster/Partikel steht. Zur quantitativen Beschreibung dieses Prozesses dient unter anderem die klassische Nukleationstheorie (engl. „*Classical Nucleation Theory, CNT*“), welche die Ent-

^aKondensieren Gasmoleküle an bereits existierenden (festen) Teilchen, spricht man von *heterogener* Nukleation.

wicklung der freien Enthalpie entlang des o.g. Schemas beschreibt. Weil beim Partikelwachstum Oberflächenarbeit verrichtet wird und damit der Energiegewinn durch Phasenumwandlung erst unterliegt, dann ausgeglichen wird und zuletzt dominiert, besitzt die freie Enthalpieänderung ein Maximum. Dieser Punkt wird als „kritischer Clusterradius“ bezeichnet und hat je nach chemischer Zusammensetzung, Temperatur und Sättigung der Gase unterschiedliche Werte. Für atmosphärisch relevante Systeme und damit auch $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ liegen diese Größen bei wenigen nm, was einer einstelligen bis zweistelligen Zahl aus Molekülen entspricht.^[43–45] Als Maximum der Energiekurve repräsentiert der kritische Cluster zudem ein metastabiles Gleichgewicht: Anlagerung weiterer Gasmoleküle führt zu Wachstum, sodass der kritische Cluster eng mit der Nukleationsrate J_{D_P} , der Bildung von Partikeln einer bestimmten Größe pro Zeit und Volumen, zusammenhängt.^[46] Evaporation löst den Cluster hingegen auf. Solche Zerfallsraten sind für Teile dieser Arbeit von besonderem Interesse und werden nachfolgend genauer betrachtet.

2.1.2. Theoretischer Zugang zu Clustereigenschaften (Zerfallsraten)

Das Verdampfen größerer Partikel lässt sich klassisch über die Kelvin-Gleichung und damit kontinuierlich beschreiben. Für kleinste Spezies ($i \lesssim 10$) ist die *CNT* jedoch unzureichend, da die Extrapolation aus dem makroskopischen Bereich^[b] nicht mehr gültig ist.^[45] Wie von OLENIUS *et al.* demonstriert, ist dann eine diskrete Behandlung der Evaporation, also der Unterscheidung der „Größe“ auf molekularer Ebene, nötig.^[47] Eine gängige Beschreibung von Evaporation auf Molekülebene basiert daher auf einem quantenchemischen Ansatz.^[48] Die relevanten Rechnungen wurden durch die Kooperationspartner ELM und OLENIUS durchgeführt, sodass hier nur die grundlegende Methode zusammengefasst wird. Basierend auf dem detaillierten Gleichgewicht für Clusterbildung und -zerfall und den jeweiligen Konzentrationen c gilt:^[48]

$$\gamma_i(i+j)c_{i+j} = \beta_{ij}c_i c_j \quad (2.2)$$

$$\gamma_i(i+j) = \beta_{ij} \frac{c_i c_j}{c_{i+j}} \quad (2.3)$$

$$= \beta_{ij} c_{\text{ref}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{reak.}}}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

$\gamma_i(i+j)$ ist die Evaporationsrate des Tochterclusters i aus dem Muttercluster $i+j$ ($i=1$ für Monomerevaporation). β_{ij} ist die entsprechende Assoziationsrate der beiden Fragmente, die üblicherweise als gaskinetische Stoßrate^[c] berechnet wird. Die Konzentrationen in Gleichung 2.3 können durch die Gleichgewichtskonstante ersetzt werden. Die eingeführte Bildungsenthalpie

^bDie Näherung, dass kleine Cluster als Sphären mit den Eigenschaften der makroskopischen Phase (z.B. Oberflächenspannung, Dichte) beschreibbar sind, wird als „Capillary Approximation“ bezeichnet.

^cDurch attraktive Wechselwirkung zwischen Molekülen mit Dipol, also auch H_2SO_4 , liegt die tatsächliche Stoßrate über dem kinetischen Grenzfall. HALONEN *et al.* und die darin zitierte Literatur gehen von einem Verstärkungsfaktor von etwa 2–3 für die tatsächliche Kollisionsfrequenz aus.^[49] Für die Simulation ist der erwartete Einfluss gering, da sich Stoßrate und Evaporation entgegen stehen und in beiden Prozessen des aktuellen Modells derselbe Faktor von 1 genutzt wird.^[26]

2. Theoretischer Hintergrund

$\Delta G_{\text{reak.}}$ stellt hierbei das wichtige Bindeglied zwischen kinetischer Betrachtung (Raten, welche in Unterabschnitt 2.1.4 implementiert werden) und quantenchemischer Berechnung von Strukturen (Berechnung individueller ΔG , $\Delta G_{\text{reak.}}$ und daraus γ) dar. Wie durch KUBEČKA *et al.* erläutert,^[50] wird dazu ausgehend von einem Ensemble initialer Cluster-Konformere und einer Reihe von Optimierungs- bzw. Filterprozessen die globale Minimumsstruktur^[d] gesucht und anschließend mit Mitteln der statistischen Mechanik die zugehörigen thermochemischen Parameter ($\Delta H_{\text{reak.}}$, $\Delta S_{\text{reak.}}$, $\Delta G_{\text{reak.}}$) abgeleitet.^[53] Im Gegensatz zum bisherigen kinetischen Modell, bei dem mangels Alternativen nur parametrisierte Zerfallsraten verwendet werden konnten,^[24,25] sind auf quantenchemischer Rechnung beruhende Evaporationsraten aus mehreren Gründen vorteilhaft. Einerseits können Unterschiede in berechneten Raten auf unterschiedliche Struktur motive der zugrunde liegenden Cluster-Konformere, also z.B. verschiedene Netzwerke aus Wasserstoffbrücken, zurückgeführt werden. Andererseits liefern verschiedene Theoriemethoden zur Modellierung atmosphärischer Cluster (RICC2,^[54] DLPNO-CCSD(T)^[55,56]) unterschiedliche Energien, daraus abgeleitete Bildungsenthalpien und letztlich Evaporationsraten.^[55,57] Durch Verwenden dieser unterschiedlichen Vorhersagen in der kinetischen Simulation, können über den Vergleich zum Experiment letztlich diese konkurrierenden Theoriemethoden validiert werden. In dieser Arbeit wurden die Dekompositionsraten für $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2-5}$ auf diese Weise ermittelt und bewertet.^[26-28] In Unterabschnitt 4.1.4 wird die Temperaturabhängigkeit und in Unterabschnitt 4.2.2 der Einfluss von Hydratisierung der Strukturen ausführlich diskutiert.

2.1.3. Experimenteller Zugang zu Partikeleigenschaften (Durchmesser)

Viele der für die Cluster- und Aerosoldynamik relevanten Eigenschaften, wie Partikeldichte,^[58] Dampfdruck,^[59] Oberflächenspannung & Viskosität,^[60,61] Ionisationsverhalten,^[34,62] etc. können experimentell erfasst werden. Die grundlegendste aller physikalischen Partikeleigenschaften ist jedoch deren Größe, da diese, wie oben bereits erwähnt, alle anderen Eigenschaften bestimmt. Die (indirekte) Messung der Partikelgröße steht nun also im Fokus und erfordert eine genaue Definition.

Als Maß für die Größe wird üblicherweise der Partikeldurchmesser D_P verwendet. Weil dieser auf der Annahme einer sphärischen Geometrie beruht, wird vom „*geometrischen Durchmesser*“ gesprochen. Tatsächlich ist dessen direkte Bestimmung (*ex situ*/ *offline*-Methoden wie z.B. Elektronen-Mikroskopie,^[11,63] Rasterkraft-Mikroskopie^[60,61,64]) z.B. aufgrund der Probenahme nicht immer möglich oder die Näherung als Sphäre nicht mit der tatsächlichen Partikelform vereinbar, sodass das Konzept des „*Äquivalentdurchmessers*“ (siehe Abbildung 1) eingeführt wird. Der Äquivalentdurchmesser (engl. „*equivalent diameter*“, D_{eq}) ist der geometrische Durchmesser eines gedachten sphärischen Partikels, der in einer durchgeführten Messung

^dNeben dem globalen Minimum existieren weitere lokale Minima. Sofern diese energetisch vergleichbar sind, sind die daraus abgeleiteten thermochemischen Daten aus der Mittelung der Konformere ebenfalls vergleichbar zu denen des globalen Minimums.^[51] Energetisch höher liegende Konformere sollten jedoch nicht berücksichtigt werden, da sie die Resultate, vor allem den Entropieterm, stark verzerren.^[52]

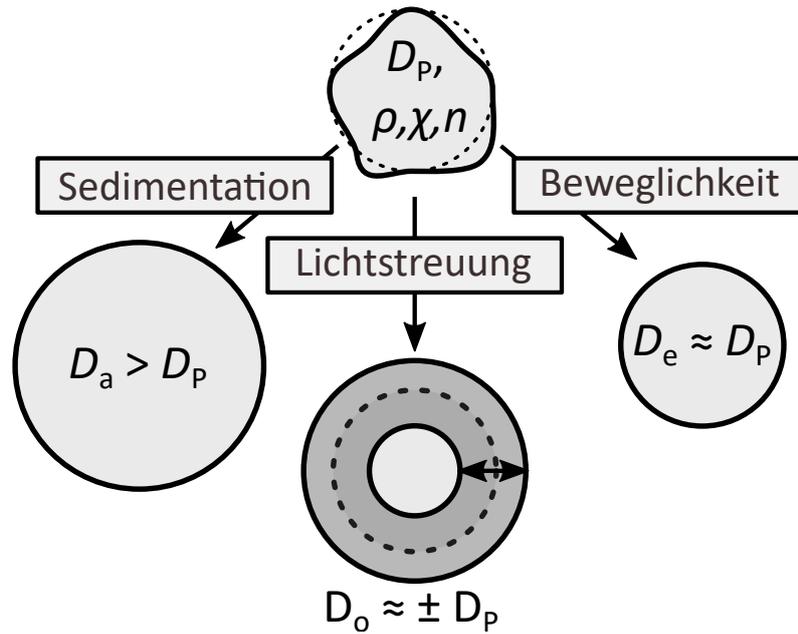


Abbildung 1: Konzept des Äquivalentdurchmessers: Ein beliebiger Partikel liefert einen experimentellen Messwert, den auch ein kugelförmiger Partikel mit einem bestimmten geometrischen Durchmesser liefern würde (nähere Erläuterungen im Text).

den selben Messwert wie der tatsächliche (ggf. irregulär geformte) Partikel liefern würde.^[42] Je nach benutzter Messmethode könnte derselbe reale Partikel also verschiedene Werte für D_{eq} liefern. Nachfolgend werden wichtige *in situ/ online*-Ansätze zur Bestimmung verschiedener D_{eq} skizziert, wobei der abgedeckte Größenbereich von der zu messenden Partikeleigenschaft abhängt.

Aerodynamischer Durchmesser (D_a): Die Bewegung eines Partikels in einem Fluid erzeugt Trägheits- und Reibungskräfte. Für vergleichsweise langsame Relativgeschwindigkeiten ($Re < 1$ ^[el]) dominieren letztere, sodass diese durch das *Stokes-Gesetz* beschrieben werden:^{[39],[f]}

$$F_D = 3\pi\eta v D_P \quad (2.5)$$

Diese Kraft wirkt der Beschleunigungskraft (z.B. Gravitation) entgegen, sodass sich eine terminale Sedimentationsgeschwindigkeit v_t ergibt:^[39]

$$v_t = \frac{\rho_P D_P^2 g C_C}{18\eta\chi} \quad (2.6)$$

^eDie Reynolds-Zahl Re ist das Verhältnis von Trägheitskräften und Reibungskräften, die entstehen, wenn sich ein Partikel durch ein Fluid bewegt.^[39]

^fDer Index „D“ steht für „Drag“, also Reibung/Widerstand.

2. Theoretischer Hintergrund

Darin sind ρ_P die Partikeldichte, D_P der geometrische Durchmesser, g die Erdbeschleunigung und η die Viskosität von Luft. Wenn Partikel so klein werden, dass das umgebende Medium nicht mehr als kontinuierliches Fluid angesehen werden kann, sondern sich das Teilchen kurzzeitig frei zwischen einzelnen Gasmolekülen bewegt, überschätzt Gleichung 2.5 die Reibungskräfte. Der in Gleichung 2.6 eingeführte Faktor $C_C(D_P) > 1$ wird als „*Cunningham'sche Schlupfkorrektur*“ („*Cunningham slip correction*“) bezeichnet und gleicht die Unterschätzung der finalen Sinkgeschwindigkeit aus. Eine weitere Modifikation ist der *Formfaktor* $\chi > 1$, der die verlangsamte Sinkgeschwindigkeit von nicht-sphärischen Teilchen berücksichtigt. Die Messung der Geschwindigkeit liefert also den gesuchten Durchmesser. Praktisch kommen dazu der *Aerodynamic Particle Sizer (TSI)* bzw. der *Aerosizer (Amherst Process Instruments)* zum Einsatz.^[39] Die Partikel werden zusammen mit einem Hüllstrom in einer Düse beschleunigt, um auf diese Weise die geforderten Reibungskräfte zu erzeugen.^[g] Die Ermittlung der resultierenden Endgeschwindigkeit erfolgt als Flugzeitmessung, indem die Partikel zwei Lichtschranken passieren. Der *Aerodynamische Durchmesser* ist also derjenige, der dieselbe Geschwindigkeit/Flugzeit wie bei einem sphärischen Partikel mit der Standarddichte von 1 g cm^{-3} ergibt, sodass gilt:^[42]

$$D_a = \sqrt{\rho_P} D_P \quad (2.7)$$

Da viele Aerosole eine größere Dichte als 1 g cm^{-3} besitzen,^[65] liegt der gemessene Wert für D_a oft über D_P , wie es in Abbildung 1 angedeutet wird. Neben der Umrechnung der Durchmesser kann Gleichung 2.7 aber auch zur Bestimmung der Partikeldichte genutzt werden. So lieferten beispielsweise unabhängige Messungen von D_a und D_o (hier $\approx D_P$) und deren Korrelation eine Dichte von 1.7 g cm^{-3} für Schwefelsäure-Aerosole.^[58]

Optischer Durchmesser (D_o): Tritt ein Partikel in den Fokus einer Lichtquelle, erlaubt das Erfassen des Streulichts dessen Detektion. Da die Intensität des aufgezeichneten Lichtpulses vom Partikeldurchmesser abhängt,^[42] ergibt sich daraus der *optische Äquivalentdurchmesser* D_o . Nach diesem einfachen Prinzip der Pulszählung und -klassifikation arbeiten optische Partikelzähler (engl. „*Optical Particle Sizer/Sensor*“, *OPS*), die sich in deutlich vereinfachter und preiswerter Form auch als Feinstaubdetektoren^[h] herstellen lassen und einen Bereich von etwa $0.3\text{--}10 \mu\text{m}$ abdecken. Auch wenn die Abhängigkeit zwischen Intensität und Durchmesser bekannt ist, beeinflussen weitere Faktoren, wie Brechungsindex n und Form χ die Reflexion. Eine Kalibration anhand geeigneter Standard-Aerosole (z.B. Latex-Polymer^[67]) ist daher erforderlich. Abweichungen der Eigenschaften relativ zur Kalibration können, wie in Abbildung 1 angedeutet, sowohl zur Überschätzung als auch Unterschätzung der tatsächlichen Größe führen.^[68]

^gMan gelangt dann ggf. in einen Bereich mit $Re > 1$ und weitere Effekte kommen hinzu.^[39,42] Für die kurze Erklärung war der Fall mit $Re < 1$ aber das anschaulichere Beispiel.

^hPM-Detektoren (engl. „*Particulate Matter*“) messen oft nur einen oder zwei optische Größenkanäle. Ggf. wird durch statistische Methoden auf die Besetzung von Nachbarkanälen geschlossen. KUULA *et al.* betrachten diese künstliche Ausweitung allerdings kritisch.^[66] Miniaturisierung, Einsatzmöglichkeiten und ein niedriger Preis sind jedoch ausgleichende Faktoren für die geringere Genauigkeit.

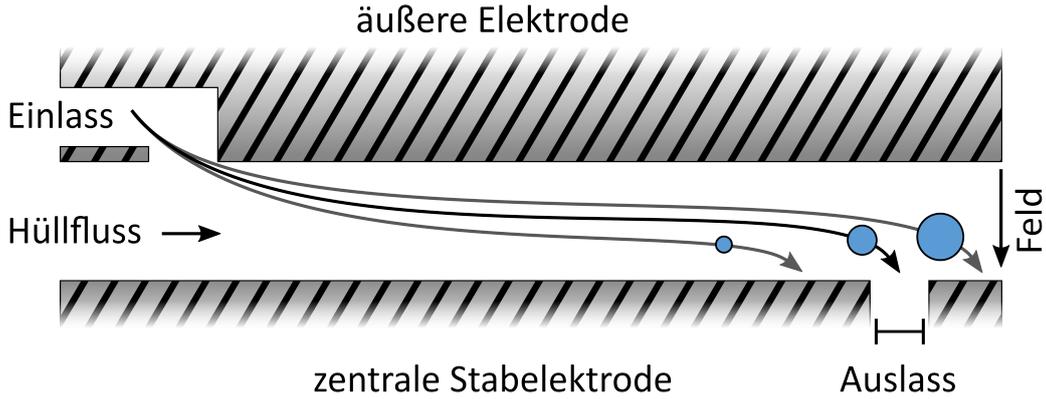


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Strömungspfade verschiedener Partikel entlang der DMA-Trennstrecke. Nur Aerosole passender Elektromobilität gelangen durch den Auslass. Weitere Erläuterungen und ähnliche Abbildungen finden sich in der Arbeit von KNUTSON und WHITBY.^[69]

Elektromobilitäts-Durchmesser (D_e): Die aerodynamische und optische Trennung von Aerosolen versagt wegen ungenügender Geschwindigkeitsdifferenz und geringer Lichtstreuung ab $D_P \lesssim 0.3 \mu\text{m}$.^[39] Für die Messung kleinster Spezies, die unmittelbar aus der Nukleation hervorgehen und hier besonders interessant sind, wird deren Elektromobilität Z_P betrachtet. Es besteht eine Verwandtschaft zum aerodynamischen Verhalten, allerdings wird nun ein geladener Partikel durch ein elektrisches Feld E beschleunigt. Durch ausgleichende Reibungskräfte stellt sich erneut eine Endgeschwindigkeit ein, aus der Z_P (Einheit: $\text{m}^2 / \text{V s}$) definiert wird:^[42]

$$v_{t,e} = \frac{zeEC_C}{3\pi\eta D_P} = EZ_P \quad (2.8)$$

$$Z_P = \frac{zeC_C}{3\pi\eta D_P} \quad (2.9)$$

Der äquivalente Durchmesser D_e beschreibt also das Bewegungsverhalten eines Partikels als das eines sphärischen Referenzteilchens mit z Elementarladungen und dem geometrischen Durchmesser D_P in einem elektrischen Feld. Differentielle Mobilitätsanalysatoren (engl. „*Differential Mobility Analyzer*“, DMA) nutzen diesen Effekt aus, indem Aerosole in einem Hüllstrom entlang einer Trennstrecke transportiert werden und durch eine zentrale Hochspannungselektrode eine elektrische Kraft erfahren. Die Kombination aus Strömungsfeld und elektrischem Feld liefert für jede Partikelmobilität eine bestimmte Trajektorie, siehe Abbildung 2.^[69] Da die Felder von den Abmessungen des DMA abhängen (L = Strecke zwischen Einlass und Auslass, R_1 = Radius der Zentralelektrode, R_2 = innerer Rand des Trennstreckengehäuses), kann bei Kenntnis der DMA-Konstruktion die Elektromobilität über praktisch handhabbare Größen, wie Spannung U und Flussrate des Hüllstroms Q_c ausgedrückt werden:^[69,70]

$$Z_P^* = \frac{Q_c}{2\pi\bar{U}L} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (2.10)$$

Z_P^* ist die elektrische Mobilität, die ein Partikel hat, um unter den Betriebsparametern den Auslass zu passieren.^[i] Der Durchmesser D_P^* der passierenden Spezies ist folglich

$$D_P^* = \frac{2ze\bar{U}LC_C}{3\eta Q_c \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)},^{[70]} \quad (2.11)$$

wobei der Zusammenhang aus Durchmesser D_P und Spannung U nur scheinbar linear ist, aber durch die Schlupfkorrektur tatsächlich eine exponentielle Komponente hat. Durch schrittweise Änderung von U werden Partikelfraktionen sukzessive klassiert und die Daten später zusammen gefügt, sodass ein auf diese Weise betriebener DMA (kombiniert mit entsprechendem Detektor) als „*Differential Mobility Particle Sizer*“ (*DMPS*) bezeichnet wird. Ein solcher Ansatz wurde in dieser Arbeit zur Messung von Zeitprofilen verwendet.

2.1.3.1. SMPS-Arbeitsprinzip

Bei schnell variierender Elektrodenspannung wird das Trennsystem nicht mehr als *DMPS* sondern als „*Scanning Mobility Particle Sizer*“ (*SMPS*) bezeichnet und erlaubt wegen der reduzierten Messzeit ($\lesssim 1$ min) das Verfolgen von Aerosoldynamiken.^[71,72] Das in Abbildung 3 und Abbildung 4 gezeigte Funktionsprinzip wird nachfolgend vorgestellt und durch spezielle Beschreibungen der in dieser Arbeit verwendeten Geräte in Unterabschnitt 3.4 ergänzt.

Die Trennung von Partikeln im DMA erfolgt also in einem zeitabhängigen Feld $E(t_{\text{scan}})$ und die Teilchen unterschiedlicher Mobilität Z_P^* erreichen zu bestimmten Zeitpunkten nacheinander die Auslassöffnung. Der an den DMA-Auslass angeschlossene Detektor ist i.d.R. ein „*Condensation Particle Counter*“ (*CPC*), der ähnlich einem OPS auf Lichtstreuung basiert. Hier müssen die zunächst sehr kleinen Partikel vergrößert werden, um genug Licht abzulenken. Die zugeführten Aerosole passieren zuerst einen erwärmten Bereich, in dem ein Lösungsmittel (z.B. BuOH oder $\text{H}_2\text{O}^{[j]}$) verdampft wird. Aerosole und Dampf gelangen dann in einen gekühlten Abschnitt. Durch die Temperaturreduktion ist die Gasphase folglich an BuOH übersättigt, sodass dieses auf die vorhandenen Aerosolkeime kondensiert und diese auf Größen von ca. $10 \mu\text{m}$ anwachsen lässt.^[74,75] Zuletzt erreicht der Gasfluss eine Zählkammer mit entsprechender Optik, in der ein Lichtstrahl abgelenkt wird und die resultierenden Lichtpulse erfasst werden. Gemäß Abbildung 4 wird am CPC zunächst eine zeitabhängige Funktion der Zählereignisse („*counts*“)

ⁱDetails zur Größenauflösung und der Einfluss von Diffusion werden als Teil der Charakterisierung beider hier verwendeten Geräte unter konkreten Betriebsparametern in Unterabschnitt 3.4.3 besprochen.

^jDie Wahl des Lösungsmittels ist anwendungsspezifisch.^[73] Wasser-basierte CPCs werden günstig betrieben und sind nicht-toxisch, sie werden aber schneller verunreinigt. Zudem ist die Zähleffizienz sehr abhängig von der chem. Zusammensetzung der Aerosole.^[74]

$C(t_{\text{scan}} + t_d)^{[k]}$ erhalten. Durch eine (vereinfacht) zweistufige Dateninversion wird das Signal zurück in die Durchmesser-Domäne überführt: Weil das zeitliche Spannungsprofil und damit gemäß Gleichung 2.11 auch das zeitliche Durchmesserprofil bekannt sind, ist die erforderliche Korrelation zwischen Detektionszeitpunkt und klassiertem Durchmesser möglich (oben/mitig in Abbildung 4) und liefert damit eine Größenverteilung. Diese entspricht noch nicht der Ausgangsverteilung, sodass in einem zweiten Schritt größenabhängige Effizienzen/Verluste einbezogen werden:^[70]

$$N_i = \frac{C_i}{Q_{\text{CPC}} \cdot t_{\text{bin},i}} \times \frac{\Phi}{f_{1,i} \cdot \eta_{\text{CPC},i} \cdot P_i} \times \frac{Z(D_{\text{min},i}) - Z(D_{\text{max},i})}{\Delta Z(D_{\text{mid},i})} \quad (2.12)$$

Der erste Term überführt die Zählereignisse C_i der Größenklasse i in eine Anzahl-Konzentration, also Teilchen pro Volumen. Das Produkt aus Zählkammer-Volumenstrom Q_{CPC} und Zählzeit in dieser Größenklasse $t_{\text{bin},i}$ ergibt das dabei beprobte Volumen. Eine eventuelle Verdünnung des Volumenstroms wird durch Φ korrigiert.

Die vorgestellte Klassierung über Elektromobilitäten erfordert geladene Spezies. Je nach Entstehungsgeschichte können die ursprünglichen Partikel jedoch unterschiedliche Ladungszustände aufweisen. Gemäß Gleichung 2.8 bzw. Gleichung 2.9 können also doppelt geladene Partikel die gleiche Mobilität besitzen wie kleinere einfach geladene Partikel. Daher wird dem DMA eine Zelle mit radioaktivem Material (^{85}Kr ,^[76] ^{241}Am ^[77]) oder Röntgenstrahlung^[78] vorgeschaltet, sodass Luftmoleküle ionisiert werden und durch Stöße mit den Ausgangspartikeln eine definierte Ladungsverteilung bilden.^[79] In Abbildung 3 passiert dies im *Neutralizer*. Es resultiert ein definierter Prozentsatz an einfach geladenen Partikeln,^[l] sodass über die Faktoren $f_{1,i}$ auf die ursprüngliche Verteilung geschlossen werden kann.^[81] $\eta_{\text{CPC},i}$, P_i und der dritte Term behandeln die Nachweiseffizienz der jeweiligen Partikelgröße sowie Verluste durch Diffusion innerhalb des DMAs und werden im Zuge der Charakterisierung der hier verwendeten Systeme in Unterabschnitt 3.4.3 eingehender analysiert. Es resultiert schließlich eine Partikelgrößenverteilung $N(D_P)$ (Abbildung 4 unten), deren statistische Auswertung weitere Erkenntnisse liefert.

2.1.3.2. Beschreibung und Auswertung von Partikelverteilungen

Partikelgrößenverteilungen (PGV) werden üblicherweise auf logarithmischer Skala des Durchmessers aufgetragen. Weil dies wie in Abbildung 4 (unten) annähernd zu einer Glockenkurve führt, ist die ursprüngliche Variable (D_P) logarithmisch normalverteilt.^{[39,82],[m]}

^kDer tatsächliche Zeitpunkt der Detektion ist gegenüber der Scanzeit um eine Verzögerungszeit t_d („d“ = „delay“) erhöht, während der das Aerosol vom DMA-Auslass in die CPC-Zählkammer transportiert wird.

^lErst ab $D_P \gtrsim 50\text{--}100\text{ nm}$ entstehen signifikante Anteile doppelt geladener Partikel.^[80] Dies wird dann bei der Dateninversion ebenfalls berücksichtigt.

^mEin Erklärungsansatz für diese Art der Größenverteilung ist die logarithmische Verteilung der diffusionskontrollierten Verweilzeiten, wenn sich Partikel in einer Wachstumszone befinden.^[82,83]

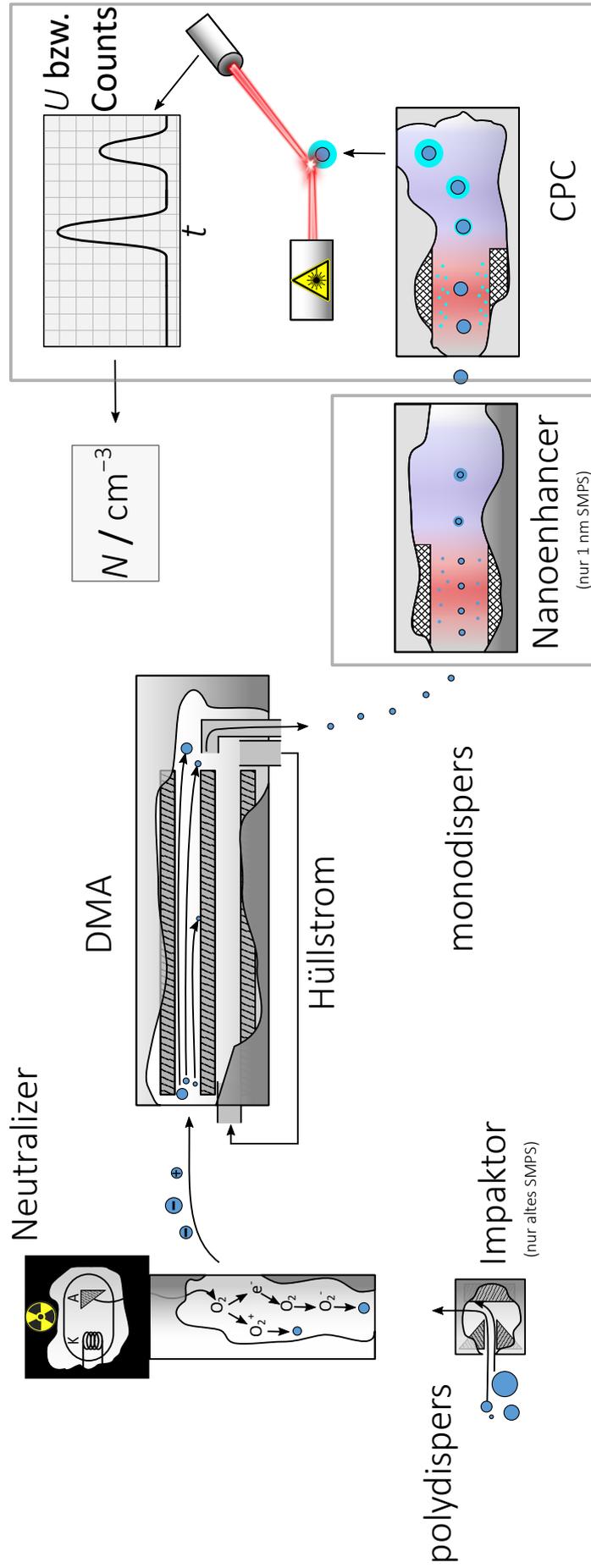


Abbildung 3: Schematische Darstellung der einzelnen Komponenten eines SMPS-Systems und deren Funktionsweise. Erläuterungen sind im Text von Unterabschnitt 2.1.3.1 und Unterabschnitt 3.4 zu finden.

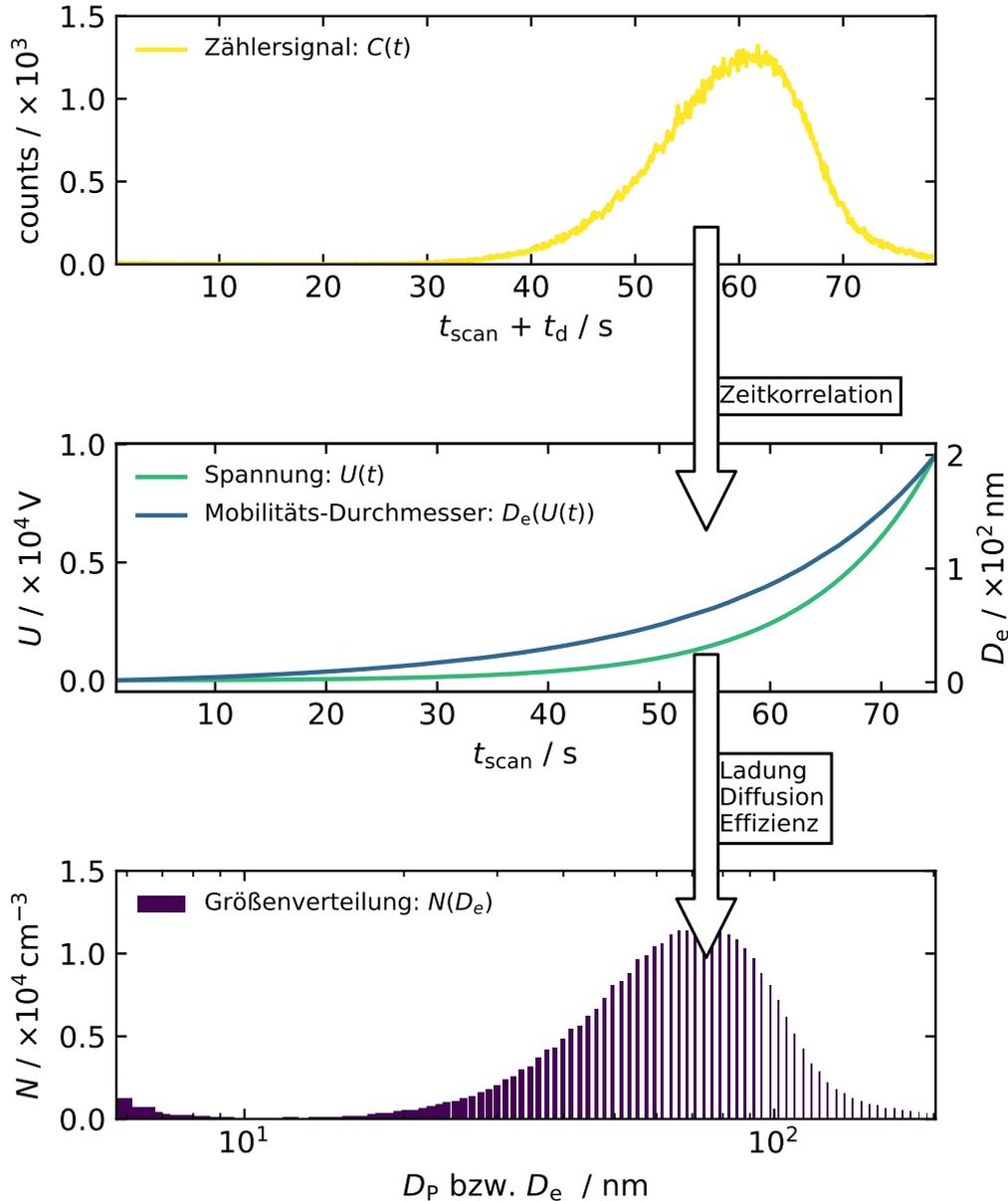


Abbildung 4: Schematische Darstellung der zweistufigen Dateninversion mit einem SMPS-System. Beispieldatensatz gemessen am 30.04.2020.

$$dN(D_P) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_g)} \exp\left(-\frac{(\ln(D_P) - \ln(CMD))^2}{2 \ln(\sigma_g)}\right) d \ln(D_P) \quad (2.13)$$

Die Charakterisierung der Funktion erfolgt über die sog. Momente CMD und σ_g . Ersteres ist der über die Anzahl gewichtete Median-Durchmesser ($CMD = „Count Median Diameter“$, D_{median}) und gibt die Lage der Verteilung auf der Abszisse an.^[39] Eng damit zusammen hängen der Mittel- sowie der Modalwert. Bei perfekter Symmetrie sind diese identisch, jedoch sind reale Verteilungen meist leicht asymmetrisch und es ergibt sich z.B. $D_{modal} < D_{median} < D_{mittel}$.^[39] Die geometrische Standardabweichung σ_g charakterisiert die Breite der Funktion. Bei weiter

2. Theoretischer Hintergrund

Streuung der Durchmesser ($\sigma_g \gtrsim 1.25$) wird deshalb von einer *polydispersen* Verteilung gesprochen. Liegen die Durchmesser eng zentriert ($\sigma_g \lesssim 1.25$), ist die Verteilung *monodispers*.^[84]

Ein besonderer Aspekt in der Darstellung von PGVs hängt mit der praktisch erzielbaren Auflösung zusammen: Wie zuvor angeführt, muss aus messtechnischer Sicht ein bestimmtes Volumen die Zählkammer passieren. Die Lichtpulse werden demnach getrennten Observationzeiträumen $t_{\text{bin},i}$ zugeordnet. Das korrespondierende Durchmesserintervall ist vom Gradienten \dot{U} zum Zeitpunkt der Detektion abhängig und führt gemäß Abbildung 4 dazu, dass die späteren Fraktionen wegen des schnellen Überstreichens großer Spannungsbereiche immer gröber eingeteilt werden. Die Angaben gemessener Partikelkonzentrationen hängen also von der Größenauflösung ab. Erfolgt eine Messung mit einem geringer auflösenden Gerät (z.B. *TSI Nanoscan 3910*^[85] mit 16 Kanälen pro Dekade, statt wie hier 64 Kanälen pro Dekade), so werden viele unterschiedliche Partikel aus benachbarten Fraktionen als eine gemeinsame Klasse mit entsprechend vervierfachtem Wert berechnet. Umgekehrt sinken die angezeigten Konzentrationen bei erhöhter Auflösung, weil die Partikel-Zählungen aus einem Größenkanal auf mehrere Unterkanäle aufgeteilt werden. Um dennoch Vergleichbarkeit zwischen Messungen unterschiedlicher SMPS-Systeme zu erzielen, kann die Anzahlkonzentration auf die Breite der Klassen normiert werden und erzeugt dann von der Auflösung unabhängige Ordinatenwerte $dN/d\log(D_P)$.^[84]

Eine weitere Auswertung der Verteilung liefert die Gesamtmasse aller Partikel $m_{P, \text{tot}}$, die, wie später diskutiert, ein Maß für die H_2SO_4 -Produktion im Experiment ist. Aus den Besetzungen aller Fraktionen und den zugehörigen Durchmessern ergibt sich zunächst das Gesamtpartikelvolumen $V_{P, \text{tot}}$ und durch Multiplikation mit der Dichte die Gesamtmasse. Wegen der Beziehung $m_P \propto V_P \propto D_P^3$ tragen große Teilchen übermäßig zur Gesamtmasse bei und zwei Fehlerquellen sind zu berücksichtigen. Erstens führen Messungen mit geringer Auflösung und damit dem Vereinigen von Fraktionen zu einer fälschlichen Besetzung von großen Nachbarklassen und erhöhen damit $m_{P, \text{tot}}$. Zur Vermeidung werden daher 64 Kanäle pro Dekade verwendet. Weiterhin können Falschzählungen etwa durch geringe Lecks im System und Hintergrundsignale die Masse verfälschen. Daher wurden die gemessenen Verteilungen gemäß Gleichung 2.13 mit der Bedingung $\lim_{D_P \rightarrow \infty} N(D_P) = 0$ angepasst, also das experimentelle Rauschen bei großen Durchmessern bewusst unterdrückt. Aus den Regressionsparametern und unter Beachtung der korrekten Auflösung konnte dann mit einer Dichte von 1.7 g cm^{-3} ^[58] eine realistischere Masse abgeschätzt werden, vgl. Abbildung 5: Die Anpassung der Anzahl schließt große Partikel auf Niveau des Rauschens aus und N_{tot} nimmt um ca. 7.5% ab. Diese Teilchen machten allerdings ca. 1/5 der ursprünglichen Gesamtmasse aus, welche ein starkes Rauschen aufweist (zweiter Graph). Durch Anpassung konnte eine um 20% geringere Gesamtmasse als glatte Funktion erhalten werden.

2.1.4. Kinetische Simulation der Partikelbildung

Als wichtiger Beitrag und Bindeglied zwischen Theorie und Experiment dient das kinetische Modell von CARLSSON,^[23–25] welches bereits detailliert beschrieben wurde und hier zusammengefasst wird. Zuerst werden mittels eines Kinetik-Solvers (*Logesoft V 1.02.013*^[86]) die gekoppel-

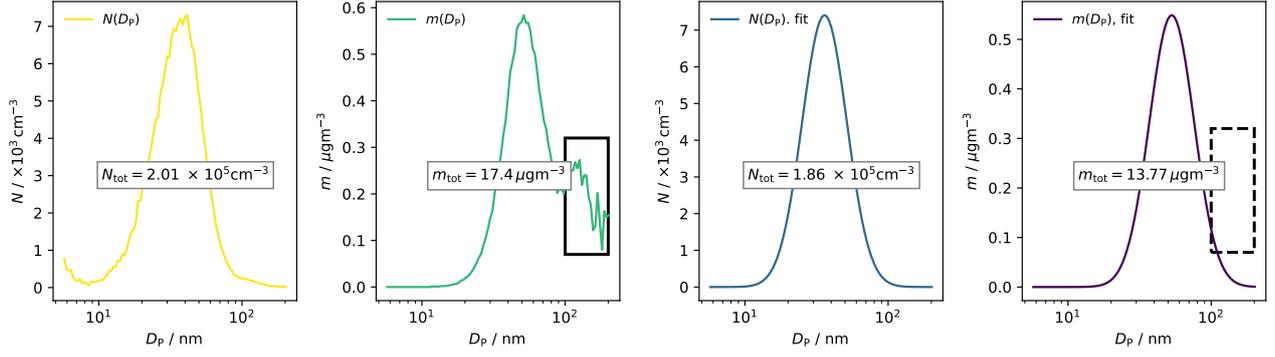


Abbildung 5: **Gelb:** Ausgangsverteilung der Anzahl, $D_P \gtrsim 100$ nm auf Rauschniveau; **Grün:** Ausgangsverteilung der Masse, wegen der kubischen Relation trägt das Rauschen hier signifikant bei (schwarzer Rahmen); **Blau:** Angepasste Anzahlverteilung mit Rauschunterdrückung; **Lila:** Daraus abgeleitete u. bereinigte Massenverteilung (gestrichelter Rahmen). Beispieldatensatz gemessen am 25.05.2020.

ten Differentialgleichungen der experimentell beteiligten Gasphasenreaktionen per Zeitschrittverfahren gelöst. Cluster ($(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2-5}$) werden darin ebenfalls der Gasphase zugeordnet. Ab dem Hexamer werden diese durch Überschreiten von $D_P > 1$ nm als Partikel betrachtet und nach

$$D_i = D_\alpha \times \left(\frac{D_\Omega}{D_\alpha} \right)^{\frac{i-1}{i_{\text{tot}}-1}} \quad (2.14)$$

in verschiedene Größensektionen verteilt. D_i entspricht dem Durchmesser der i -ten Sektion, $D_{\alpha/\Omega}$ entsprechen den kleinsten/größten betrachteten Durchmessern bei einer Gesamtsektionszahl von $i_{\text{tot}} = 193$. Daraus resultiert dieselbe Größenauflösung wie im Experiment (siehe Unterabschnitt A.2), was nach obiger Argumentation den Vergleich von simulierten und experimentellen Verteilungen in der Dimension von $N(D_P)$ überhaupt ermöglicht. Partikel können durch *Kondensation* und *Koagulation* einerseits und durch Verdampfen von Monomeren andererseits diese Größenklassen wechseln. Zur Vermeidung numerischer Massendiffusion beim Wechsel der Größensektion wird nach jedem Zeitschritt der durchschnittliche Durchmesser von Partikeln in einer Klasse berechnet. Wenn dieser den Grenzwert für die benachbarte Sektion überschreitet, werden alle Spezies aus Sektion i in Sektion $i + 1$ übertragen. Dies erhält die Gesamtmasse, führt aber zu gezackten Verteilungen,^[24] weshalb eine Glättung für Darstellungszwecke nötig ist.

Die im Modell benutzten Ratenkoeffizienten für Gasphasenspezies sind literaturbekannt oder wurden von CARLSSON bestimmt,^[25] die Beschreibung der Partikeldynamik ist ebenfalls etabliert (z.B. SEINFELD und PANDIS).^[87] Übrig bleiben daher nur die Zerfallsraten kleiner Schwefelsäurecluster, die bisher empirisch angepasst wurden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten, wie in Unterabschnitt 2.1.2 geschildert, jedoch erstmals aus Rechnungen abgeleitete Raten eingesetzt werden. Weil die Simulations-Ergebnisse gegenüber diesen Raten äußerst sensitiv sind,^[24,25] ist

2. Theoretischer Hintergrund

eine genaue Validierung möglich. Die Multiplikation der Ausgangswerte mit einem Skalierungsfaktor ist dazu nötig.^[n] Der Faktor, welcher zu einer Übereinstimmung zwischen simulierter und experimenteller PGV zum Referenzzeitpunkt $t = 460$ s führt, wird als **Bester Skalierungsfaktor (BSF)** bezeichnet und ist ein Maß für die Güte der theoretischen Vorhersage. Die Auswahl von 460 s beruht auf dem bisherigen Messablauf vor Umbau der Apparatur und war damals der frühest mögliche Zeitpunkt der Probennahme.

Die Neuerungen im Modell hinsichtlich Bewertungskriterien und Nutzung eines T -Profils werden in Unterabschnitt 4.1.4 diskutiert. Auch das in dieser Arbeit neu entwickelte und eigenständige Modell zur Evaporation von H_2O -Clustern wird eigenständig in Unterabschnitt 4.5.3 vorgestellt.

2.2. Erzeugung von Clustern und Aerosolen im Labor

Zur Erzeugung einer übersättigten Gasphase sind über ein Dutzend Techniken etabliert, von denen je nach Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz eine Auswahl anwendbar ist.^[88] Ansätze für Studien zur Schwefelsäure-Nukleation beruhen oft auf chemischer Reaktion oder dem Mischen von Gasströmen, Wasser-Nukleation wird hingegen durch Temperaturerniedrigung angestoßen. Für beide Substanzen werden nachfolgend die Techniken unserer Arbeitsgruppe skizziert und mit anderen Methoden verglichen.

2.2.1. Schwefelsäure

Für experimentelle Arbeiten zur H_2SO_4 -Nukleation werden Flussreaktoren und Nukleationskammern eingesetzt.^[89] Schwefelsäure kann dabei mittels eines Trägergasstroms von einem Reservoir eingebracht werden, allerdings führt diese sog. „*Liquid Injection*“ zu inhomogenen Konzentrationsprofilen und beeinflusst deshalb die Messungen.^[10,15,89,90] Eine homogenere Gasphase wird hingegen aus der Oxidation von SO_2 durch OH-Radikale erhalten, indem die Kammer mit UV-Licht bestrahlt wird. Stationäre Schwefelsäurekonzentrationen im Bereich $\approx 10^6$ – 10^9 cm^{-3} wurden so generiert und reichen damit an atmosphärische Bedingungen heran,^{[18,91,92],[o]} allerdings erzeugt das Arbeiten mit solch geringen Konzentrationen einige Probleme: Experimente bei niedriger H_2SO_4 -Dosierung erfordern Laufzeiten über mehrere Stunden. Daraus resultieren signifikante Verluste durch Wandablagerung, die nur durch große Kammern (einige m^3) mit geringem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen kompensiert werden können.^[11,89] Außerdem spielen Kontaminationen, wie z.B. NH_3 eine wichtige Rolle.^[96] Zuletzt führt die niedrige

ⁿInnerhalb einer Simulation wird derselbe Skalierungsfaktor auf alle Clusterzerfallsraten (Dimer bis maximal Pentamer) angewendet. Die Skalierung wird indirekt auch auf die Partikelevaporation angewendet, indem die aus der *CNT* extrapolierte Rate mit der quantenchemisch berechneten und skalierten Evaporation des Tetramers zur Deckung gebracht wird. Der Bezug auf das Tetramer geschah, weil hier die quantenchemischen Raten stets vorlagen. Für das größere und daher anspruchsvollere Pentamer wurden nicht immer Rechnungen seitens der Kooperationspartner durchgeführt.

^oAn abgeschiedenen und daher nicht kontaminierten Orten (z.B. Forschungsstationen in Hyytiälä^[10,93], Finnland oder Jungfrauoch^[94], Schweiz) wurden Konzentrationen von 10^5 – 10^6 cm^{-3} gemessen, in städtischen Umgebungen (z.B. Shanghai^[95], China) ergeben sich Werte um $\approx 10^7$ cm^{-3} .

Konzentration dazu, dass Partikelbildung nur bei Betriebstemperaturen zwischen 200–300 K möglich ist.^[19,90]

Solche Einflüsse können minimiert werden, indem die Startkonzentrationen von Schwefelsäure deutlich erhöht werden und damit aus kinetischer Sicht deren unäre Nukleation der dominierende Reaktionspfad wird. Eine deutlich schnellere Umsetzung des Ausgangsmaterials SO₂ ist dazu ebenfalls nötig, um die gewünschten hohen Konzentrationen aufzubauen. Dies kann durch die Reaktion mit stabilisierten Criegee-Intermediaten erfolgen, welche bei der Alken-Ozonolyse entstehen, wie nachfolgend erklärt wird.

2.2.1.1. Schwefelsäurebildung aus der Alken-Ozonolyse

In Abbildung 6 ist der vereinfachte Mechanismus der hier genutzten Alken-Ozonolyse dargestellt. Aus dem Primärozinod bilden sich zwei Konformere des angeregten Criegee-Intermediates, die durch eine hohe Rotationsbarriere als eigene Spezies zu betrachten sind.^[97,98] Das *syn*-Konformer zerfällt vorzugsweise über den Vinyl-Hydroperoxid-Kanal mit einer Barriere von 15 kcal mol⁻¹. Dem *anti*-Konformer steht nur der Dioxiran-Kanal mit der Barriere von 23 kcal mol⁻¹ zur Verfügung.^[97] Andererseits ist eine Stoßstabilisierung mit dem Badgas möglich, wovon aufgrund o.g. Barrieren hauptsächlich das *anti*-CI profitiert, während das *syn*-CI bereits zerfällt. Der entscheidende Schritt im Schema ist die barrierefreie Addition von SO₂,^[98] gefolgt von einer Dissoziation, welche die Oxidation abschließt. Erst im Jahr 2012 wurde der zugehörige Ratenkoeffizient direkt gemessen und übertraf die bis dahin gültigen Annahmen um mehrere Größenordnungen.^[20,21,98,99] Auch in Klimamodellierungen wurde dieser Pfad deshalb relevant.^[100] Insbesondere übertrifft diese Reaktionsgeschwindigkeit die von anderen Gruppen benutzte Oxidation über OH-Radikale. In Kombination mit hohen Startkonzentrationen an SO₂ können damit fast schlagartig H₂SO₄-Konzentrationen von $\gtrsim 10^{10}$ – 10^{11} cm⁻³ aufgebaut werden, was dem kinetisch kontrollierten Ansatz entspricht und potentielle Nachteile von Nukleationskammern umgeht. Die Steuerung externer Parameter (Temperatur, Druck, Anwesenheit von Wasser oder weiterer Spezies) beeinflusst im letzten Schritt von Abbildung 6 die Ausbildung der PGV. Die explizite Verwendung von 2-Buten ist ein weiterer wichtiger Aspekt: Ozonolyseprodukte anderer Alkene (z.B. β -Pinen) bilden wegen ihrer Schwerflüchtigkeit bereits ohne SO₂ rein organische Aerosole.^[22,101] Der Beitrag von Schwefelsäure auf die Partikelbildung wäre damit nicht isoliert zu betrachten. Für 2-Buten wird dies, begründet durch die einfache und symmetrische Struktur (geringes Produktspektrum, geringe Molmassen),^[24] zunächst nicht beobachtet.^[22] Erst bei deutlicher Erhöhung der Ozonmenge und damit hoher Konzentration an Reaktionsprodukten kann aber auch hier rein org. Nukleation erzwungen werden.^[102] Die Buten-Ozonolyse ist damit im Falle moderater Mengen O₃ zunächst ein reines Werkzeug zur Oxidation von Schwefeldioxid und Partikelentstehung kann weitgehend auf die Bildung von Schwefelsäure zurückgeführt werden. Die technische Umsetzung o.g. Schemas erfolgt durch Expandieren und turbulentes Mischen der Reaktanden. Die umfassende Modifikation des Reaktors betrifft auch diesen Schritt und wird in Unterabschnitt 3.2 unter methodischen Gesichtspunkten weiter diskutiert.

2. Theoretischer Hintergrund

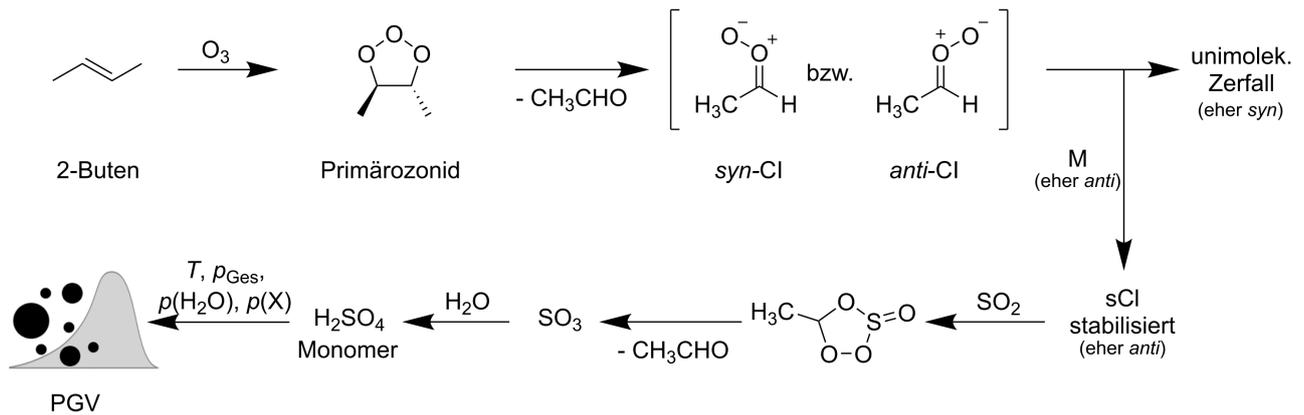


Abbildung 6: Vereinfachtes Reaktionsschema der 2-Buten-Ozonolyse und Bildung von Schwefelsäure über stabilisierte Criegee-Intermediate (sCI).

2.2.2. Wasser

Gemäß der Adiabatangleichung sind Volumen- und Temperaturänderung wie folgt gekoppelt:^[46]

$$T_1 = T_0 \left(\frac{V_0}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_0 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad \gamma > 1 \quad (2.15)$$

Sogenannte „*Expansion Cloud Chambers*“ sind eine Anwendung von Gleichung 2.15,^[46] bei der Volumendilatation durch Herausziehen eines Stempels ($V_0 \rightarrow V_1$) zur Abkühlung des Trägergases ($T_0 \rightarrow T_1$) führt. Ein anderes Beispiel für Temperatursenkung oder -erhöhung durch veränderten Druck in einzelnen Bereichen der Apparatur sind Stoßrohre. PETERS konnte auf der Hochdruckseite einer solchen Apparatur Abkühlungen von ca. $\Delta T = -50 \text{ K}$ und damit die homogene Nukleation von Wasser im Trägergas Ar beobachten.^[103] Tiefere Temperaturen werden in Überschallexpansionen erzielt, bei dem Gas vom Gleichgewichtszustand T_0, p_0, V_0 durch eine kleine Düse ins Vakuum expandiert wird. Durch die verjüngte Öffnung und der resultierenden Beschleunigung breitet sich das Gas dort mit Schallgeschwindigkeit aus und die sog. *Machzahl* M ist 1.^[p] Das Gas wird weiter beschleunigt und erreicht folglich die namensgebende Überschallgeschwindigkeit, bis der Lokaldruck auf den durch das Pumpensystem definierten Hintergrunddruck abgefallen ist. Im dadurch definierten Bereich mit $M > 1$ („*zone of silence*“) wird üblicherweise der gebildete Molekularstrahl durch eine Blende („*skimmer*“) extrahiert.^{[104],[q]} Wie in Abbildung 7 ebenfalls zu sehen ist, wird bei der Überschallexpansion Innere Energie (Temperatur) in Bewegungsenergie überführt. Mikroskopisch wird also die thermische Zufallsbewegung durch zu Beginn stattfindende Stöße gerichtet. Gleichzeitig erklärt

^p M = Ausbreitungsgeschwindigkeit/Schallgeschwindigkeit

^qNeben konischen Düsen und einfachen Lochdüsen können auch sog. *Laval*-Düsen genutzt werden. Durch eine zunächst konvergente und dann divergente Form ist die Machzahl am Ende der Düse konstant.^[105] Für Studien zur Nukleation von Wasser und anderer Substanzen werden diese beispielsweise von den Gruppen um WYSLOUZIL und SIGNORELL verwendet.^[106,107]

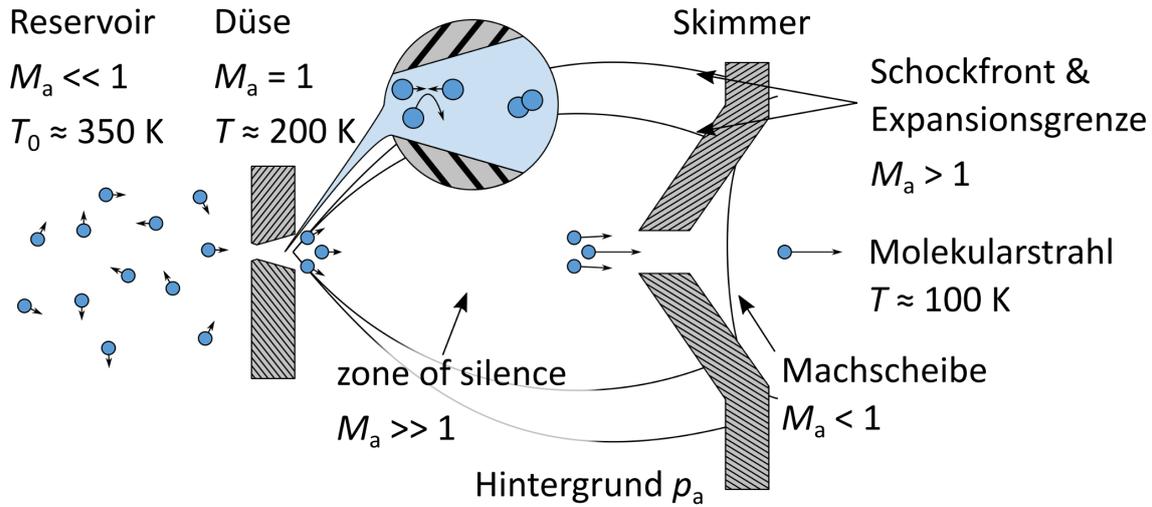


Abbildung 7: Charakteristisches Ausbreitungsprofil einer *freien Überschallexpansion* und schematische Cluster-Bildung (hier: Dimer) in der Kollisionszone. Einordnungen der lokalen Machzahlen ($a = \text{„ambient“}$) angelehnt an PAULY.^[108] Abschätzungen typischer Cluster-Temperaturen nach MOBERG *et al.* und der darin zitierten Literatur.^[35] Die Abstände sind nicht maßstabsgetreu.

dies die Möglichkeit zur Clusterbildung in Molekularstrahlen: Wird z.B. eine geringe Menge Wasserdampf mit einem Überschuss Argon expandiert, so kann im Bereich der Kollisionszone Bindungsenergie durch das Trägergas abgeführt werden und stabile H-Brücken können gebildet werden. Die in Abbildung 7 angedeutete Stoßrate und damit auch die Clustereigenschaften hängen von der Wahl externer Parameter, z.B. T_0 und insbesondere von p_0 ab. Der Einfluss einer experimentellen Größe auf die Clusterverteilung ist allgemein durch die von HAGEN A aufgestellten Skalierungsgesetze beschreibbar.^[109,110] So kann z.B. die mittlere Clustergröße einer Verteilung $\langle n \rangle$ über Gleichung 2.16 bis Gleichung 2.18 ausgedrückt werden.^[111,112] Die Exponenten a, q und der Faktor D können aus Experimenten angepasst werden.^[111,113] f und $s = (f - 2)/4$ sind über die molekularen Freiheitsgrade definiert^[111] und $r_{\text{ch}} = (m/\rho)^{1/3}$ sowie $T_{\text{ch}} = \Delta h_0^0/k_B$ sind substanzspezifische und daher als „charakteristisch“ bezeichnete Größen.^[110] Dabei können unterschiedliche Kombinationen experimenteller Variablen zum selben Wert für Γ und letztlich ähnlichen Größenverteilungen führen.^[114]

$$\langle n \rangle = D \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a \quad (2.16)$$

$$\Gamma^* = \Gamma/\Gamma_{\text{ch}} = \Gamma \cdot r_{\text{ch}}^{3-q} \cdot T_{\text{ch}}^{3-q} \quad (2.17)$$

$$\Gamma = n_0 \cdot d^q \cdot T_0^{sq-f/2}, \quad 0 < q \leq 1 \quad (2.18)$$

2. Theoretischer Hintergrund

Neben der mittleren Größe bestimmt die Wahl der Stagnationsbedingungen auch die inneren Cluster-Eigenschaften. Hohe Drücke erzeugen hohe Stoß- und damit Kühlraten. Das für die H₂O-Nukleation relevante Temperaturfenster wird dann in kurzen Zeiten überstrichen,^[114] sodass Cluster schnell ausfrieren und nur amorphe Strukturen annehmen können. Langsames Kühlen ermöglicht jedoch das Relaxieren der gebildeten Cluster. Durch eine Expansion mit geringem Argon-Druck von 1.25 ± 0.05 bar gelang auf diese Weise kürzlich das Erzeugen und der Nachweis erster kristalliner Strukturen für Wassercluster mit nur knapp 100 Monomeren.^[33-37] In einer anderen und im Rahmen dieser Arbeit erschienenen Publikation wurde aus den genannten Stagnationsbedingungen eine Cluster-Temperatur von etwa 150 K abgeleitet.^[115] Bei höherem Druck im Reservoir liegt die Schätzung bei etwa 70 K.^[115] Auch die Nachweismethode der Cluster durch IR-induzierte Wirkungsspektroskopie wird in der Studie nochmals beschrieben. Die dabei resultierende Evaporation wird als Teil dieser Arbeit in Unterabschnitt 4.5 erklärt.

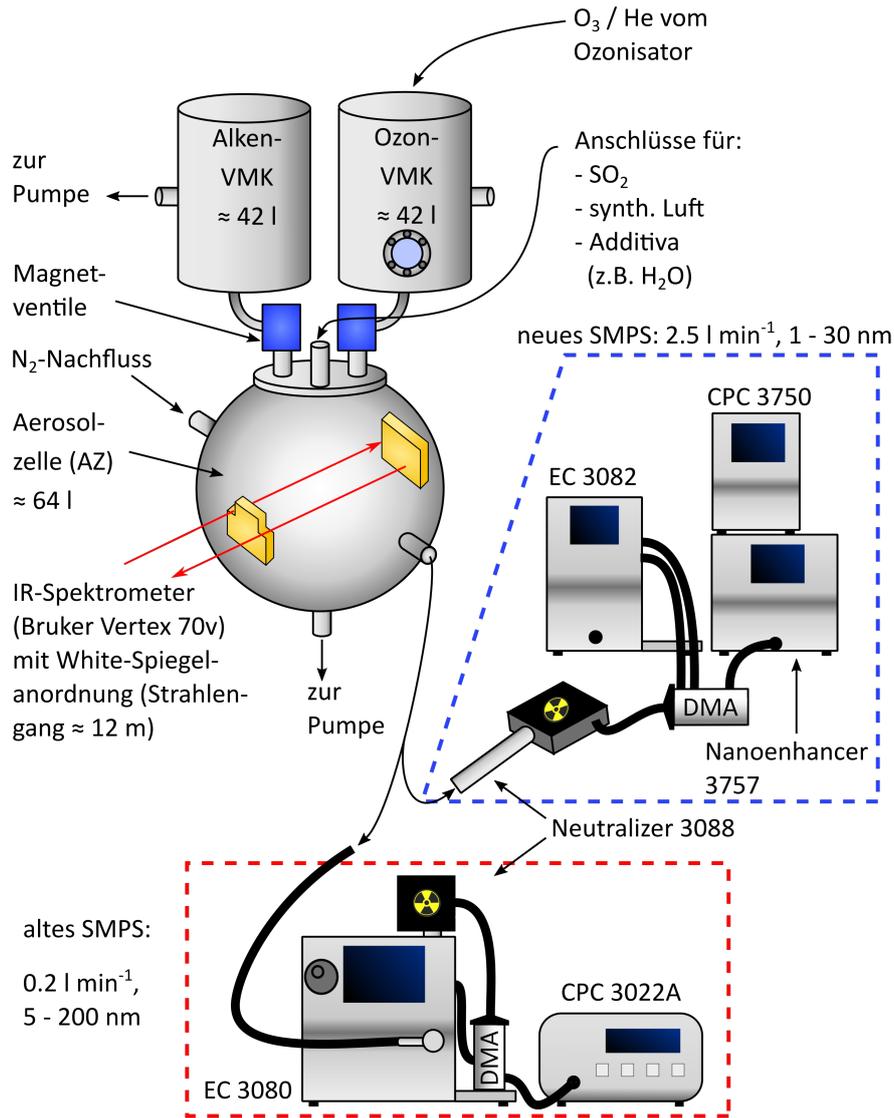
3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung

3.1. Zusammenfassung des bisherigen Experiments

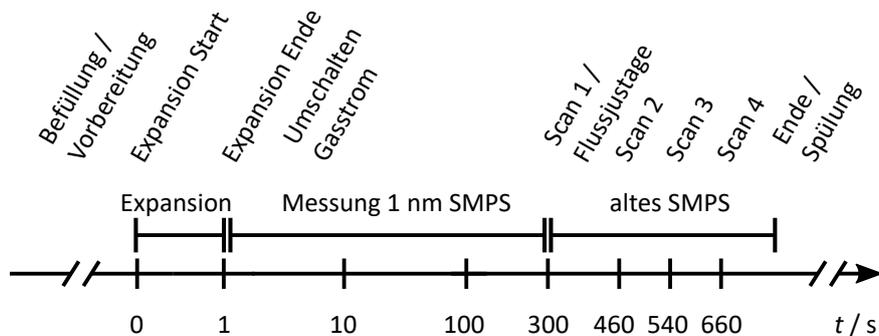
Der Aufbau einer neuen Forschungsapparatur geschah im Zuge der DFG-Projekte ZE890 3-1 und 3-2, bei denen die kinetische Untersuchung der Frühphase einer Alken-Ozonolyse samt daraus resultierender CI- und Schwefelsäurebildung fokussiert wird. Die ursprüngliche Version wurde um 2010 durch WOLF (und KEUNECKE) aufgebaut, um die Druckabhängigkeiten der Partikelbildung bei Ozonolysen großer Alkene zu studieren.^[11-13] Während meines Abteilungspraktikums 2017 fanden dann erste Testmessungen zur zeitaufgelösten Partikeldetektion statt,^[24] allerdings unter Einschränkungen. Zum Einstieg werden hier die damaligen Problematiken präzisiert und deren Lösungen in den folgenden Unterkapiteln und in Abschnitt A aufgezeigt. Die daraus hervorgegangene Apparatur ist schematisch in Abbildung 8 zu sehen und wurde kürzlich in kompakter Form vorgestellt.^[28] Auf unveränderte Teile und Prozeduren wird hier nicht näher eingegangen, sondern auf die o.g. Vorgängerarbeiten hingewiesen.

- **Problematik 1:** Das Vorbereiten der Gasmischungen mit den Reaktanden (*trans*-2-Buten, O₃) war nur bei 1 bar Gesamtdruck in den Vormischkammern möglich. Nach Expansion resultierten etwa 450 mbar in der Zelle. Für die *in situ*-Analytik mittels SMPS musste die Zelle über ein manuelles Ventil auf Umgebungsdruck gebracht werden. Die ersten 15-20 s waren daher unzugänglich. Zudem erzeugt das Auffüllen Inhomogenitäten.
- **Problematik 2:** Die Expansion erfolgte durch händisch bediente Eckventile (*Danfoss VV213H 16AL KF16 NC000*). Messungen konnten nicht in Einzelarbeit erfolgen. Zudem erzeugt das händische Schalten gegenüber einem automatisierten Ablauf tendenziell weitere Verzögerungszeiten und ist daher für zeitaufgelöste Experimente nachteilig.
- **Problematik 3:** Eine präzise Kenntnis der Umgebungstemperatur ist für Nukleationsstudien nötig. Bisher lagen nur unzureichende Daten vor. In Unterabschnitt 3.2.2 erfolgt daher eine neue Charakterisierung zur Einpflegung in das kinetische Modell.
- **Problematik 4:** Das bisherige SMPS zeigte einige Limitierungen hinsichtlich Detektionsbereich, Detektionseffizienz, Größenselektivität und Transportverhalten der Probe, sodass der Nachweis kleinster Aerosole im Größenbereich des kritischen Clusters nicht möglich war. Die Verbesserungen durch Implementierung eines neuen 1 nm-SMPS-Systems werden in Unterabschnitt 3.4.3 ausführlicher diskutiert.
- **Problematik 5:** Das bisher verwendete FTIR-Spektrometer (*Bruker IFS 60*) zeigte mehrere Defekte und musste daher ersetzt werden. Für einen direkten Nachweis von CIs, wie etwa durch AHRENS *et al.*,^[116] ist ein neues IR-Spektrometer mit möglichst hoher Scangeschwindigkeit nötig. Erste IR-basierte Testmessungen werden ebenfalls präsentiert.

3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung



- (a) Aerosolapparatur mit Systemen zur Partikeldetektion. Das FTIR-Spektrometer, die UV-Kalibrationsoptik und der Laborozonisator entfallen der Übersichtlichkeit halber und sind in anderen Arbeiten gezeigt.^[11,13] Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).



- (b) Zeitlicher Ablauf des neuen Messvorgangs in Experimenten mit H_2SO_4 -Partikelbildung.

Abbildung 8: Schematische Übersicht zur neuen Apparatur und zugehörigem Messablauf.

3.2. Vormischkammern, Aerosolzelle und Gasbefüllung

Die ursprüngliche Apparatur wurde bereits durch WOLF, KEUNECKE und CARLSSON detailliert beschrieben.^[11–13,24] Hier wird der Fokus daher auf Neuerungen gelegt, bei denen KHARRAZIADEH im Rahmen seiner Masterarbeit mitgewirkt hat.^[117]

Zentral ist die sphärische Aerosolzelle (AZ) mit einem Volumen von 64 l, welche auf Drücke von < 0.04 mbar evakuiert wird (Pumpe: *Leybold Trivac D16BCS*, Drucksensoren: *MKS Baratron 10* und *1000 mbar* (Präzision: 10^{-4} und 10^{-1} mbar)). Durch eine doppelte Wand und einen Kryostat (Lauda WK 500,^[r] Betriebsmittel: Ethylenglycol-Wasser-Mischung) wird diese temperiert und an vier verschiedenen Positionen durch Thermoelemente überwacht (näheres dazu in Unterabschnitt 3.2.2). Eine Teflon-Beschichtung sowie die Kugelform minimieren Wandablagerungen (Verlustrate ≈ 0.5 – 0.8% min^{-1}).^[11,12]

Maßgeblich für die sofortige Probennahme *via* SMPS ist das schnelle Erreichen von Atmosphärendruck. Neue Vormischkammern (VMK, $V_{\text{VMK}} = 42$ l, Edelstahl, *Fa. Holzner Druckbehälter*) wurden deshalb installiert und mit einem nun erhöhten Vordruck von 2.1 bar synthetischer Luft (*Air Liquide*, $\geq 99.999\%$) befüllt. Magnetisch gesteuerte Ventile (*VAT 21628-KE61-000*) mit einem Innendurchmesser von 24–25 mm erlaubten somit das direkte Füllen der Reaktorzelle auf 1 bar innerhalb von 1.15 s und beheben damit die Problematiken 1 & 2. Die entsprechenden Kalibrationsdaten für ihre Installation befinden sich in Unterabschnitt A.3. Die Kopplung der SMPS-Systeme nach Expansionsende erfolgt über ein Auslassventil mit Bypass-System (siehe Unterabschnitt A.11). Das während der Probenentnahme entnommene Gasvolumen wird zur Erhaltung des Druckes durch N_2 (*Air Liquide*, $\geq 99.999\%$) ersetzt (siehe Unterabschnitt A.10). Das Präparieren der Reaktanden erfolgt wie im ersten Schritt in Abbildung 8 (unten) im Vorfeld der Expansion. Das Edukt für Schwefelsäure ist SO_2 (*Messer*, $\geq 99.98\%$). Dieses muss zuvor mit N_2 (*Air Liquide*, $\geq 99.999\%$) in einem externen Kolben verdünnt und anschließend spektroskopisch hinsichtlich der tatsächlichen Konzentration kalibriert werden.^[13,101] Von diesem Vorrat werden dann gewünschte Mengen per Druckanstieg in den Reaktor (AZ) gefüllt.

trans-2-Buten (*abcr*, $\geq 99.0\%$) kann ebenfalls volumetrisch in die entsprechende Vormischkammer eingeleitet werden. Die letzte Komponente zur Bildung von H_2SO_4 über den CI-Mechanismus ist Ozon. Wegen seiner Unbeständigkeit wird es an jedem Messtag durch einen Laborozonisator hergestellt (*Sander 301.7*) und auf gekühltem Silica bei ca. 220–230 K gelagert. Von dort kann es mit Helium (*Linde*, $\geq 99.996\%$) in die entsprechende Ozon-Vormischkammer gebracht werden. Weil die genaue Zusammensetzung der O_3/He -Mischung täglich variiert, wird die tatsächliche Ozon-Konzentration photometrisch ermittelt (UV-Lampe: *NN 60/35XL*,^[13] Absorptionspfad: 36.7 cm,^[11] $\epsilon = 298.3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ [druckunabhängig,^[118] $\lambda = 253.7 \text{ nm}$,^[s] $T = 293$ – 298 K], [Schwankungen $\lesssim 1\%$ in diesem Temperaturbereich]^[119]).

^rNach Beendigung der Messungen zu dieser Arbeit wurde von Nachfolgern ein kühl- und heizbarer Thermostat (*Haake*, Gehäuse *Typ K* mit Steuerelement *Typ F*) eingebaut.^[102]

^sDer genannte Absorptionskoeffizient für diese Wellenlänge wurde von WOLF durch gaußförmige Gewichtung dreier benachbarter Absorptionsquerschnitte, entnommen aus SANDER *et al.*,^[118] berechnet.^[11]

Tabelle 1: Füllmengen an Spurengasen für die H₂SO₄-Partikelbildung.

Substanz	Befüllung VMK	tatsächliche Konzentration AZ
SO ₂	-	≈ 2–100 ppb (je nach Experiment)
2-Buten	69 ± 4 ppm	18 ± 1 ppm
O ₃	3.8 ± 0.4 ppm	0.9 ± 0.1 ppm

Die in Tabelle 1 genannten Mengen wurden in Anlehnung an Vorarbeiten und deren Erfahrungswerte gewählt. Weitere in dieser Arbeit genutzte Materialien sind in Tabelle A.1 gelistet. Ebenfalls zeigt sich dabei, dass nur etwa $26 \pm 1\%$ der in die VMK gefüllten nominellen Konzentrationen in die Reaktorzone gelangen.^[t] Dieser Transportfaktor ergibt sich aus den Volumenverhältnissen von AZ und VMK. Im Rahmen der neuen Charakterisierung (siehe Unterabschnitt A.4) wird dieser aus den Vorarbeiten bekannte Wert unabhängig bestätigt.

Neben den eigentlichen Partikelbildungs-Experimenten wurde die Zelle regelmäßig auf ihre Sauberkeit überprüft, indem Messungen ohne SO₂ stattfanden. Die Expansion von purer synth. Luft ist weitgehend partikelfrei (Rauschen des CPC 3022A bei $N_{\text{tot}} = 200\text{--}300 \text{ cm}^{-3}$). Auch die reine Buten-Ozonolyse bildet keine signifikanten Aerosolmengen ($N_{\text{tot}} < 1000 \text{ cm}^{-3}$). Experimente mit beteiligten Additiva (vgl. Unterabschnitt 4.3), langer Stillstand der Apparatur und das Einbauen neuer Teile (vor allem neue VMK in der ersten Zeit nach Installation) können das Hintergrundsignal erhöhen. Eine Konditionierung erfolgte dann durch langes Evakuieren und Spülen mit synth. Luft. Außerdem wurden die betroffenen Behälter mehrfach mit Ozon passiviert (mind. 30 min Einwirken, etwa halbe Skala des Ozonisators eingefüllt),^[11,13] was die Problematik beseitigte.

3.2.1. Charakterisierung der Gasphasen-Konzentration während der Expansion

Die homogene Verteilung von Reaktanden während der Expansion ist essentiell und wurde mittels zeitaufgelöster IR-Spektren und Zugabe einer Indikatorsubstanz („Tracer“) analysiert.^[u] Ozon bietet sich an, da die Schwingungsmoden (Bandenmaximum/Bandenzentrum) ν_3 ($1055/1042 \text{ cm}^{-1}$)^[120,121] und $\nu_3 + \nu_1$ ($2122.6/2110.9 \text{ cm}^{-1}$)^[120,121] nicht mit Signalen anderer hier vorliegender Spezies (z.B. Wasserbanden der Umgebungsluft, siehe Unterabschnitt A.5) überlagern und vor allem die ν_3 -Absorption sehr intensiv ist. Ferner wird O₃ standardmäßig im Experiment benutzt, wogegen das Verwenden fremder Kalibriersubstanzen potentiell zur Verunreinigung der Apparatur führen könnte.

In Abbildung 9 wurde die integrierte Ozon-Absorbanz ($970\text{--}1073 \text{ cm}^{-1}$, siehe Unterabschnitt A.5)

^tDie Angabe des Transportfaktors bezieht sich auf die Stoffmengenkonzentration in ppm und ist daher vom Referenzdruck abhängig. In Anlehnung an bisherige Ergebnisse wird $p_{\text{ref}} = 1 \text{ bar}$ gesetzt.

^uDie zeitaufgelöste IR-Messung wurde ebenfalls für das reaktive System 2-Buten/O₃ erprobt. Bei Verwendung verschiedener Startbedingungen, wie z.B. durch AHRENS *et al.*, kann damit die Gasphasen-Kinetik der Alken-Ozonolyse charakterisiert werden.^[116] Der Funktionstest ist in Unterabschnitt A.7 demonstriert. In dieser Arbeit ist der Fokus allerdings auf Partikelmessungen gerichtet, weshalb weitere und umfangreichere IR-Messungen dieser Art außerhalb des Zielrahmens liegen.

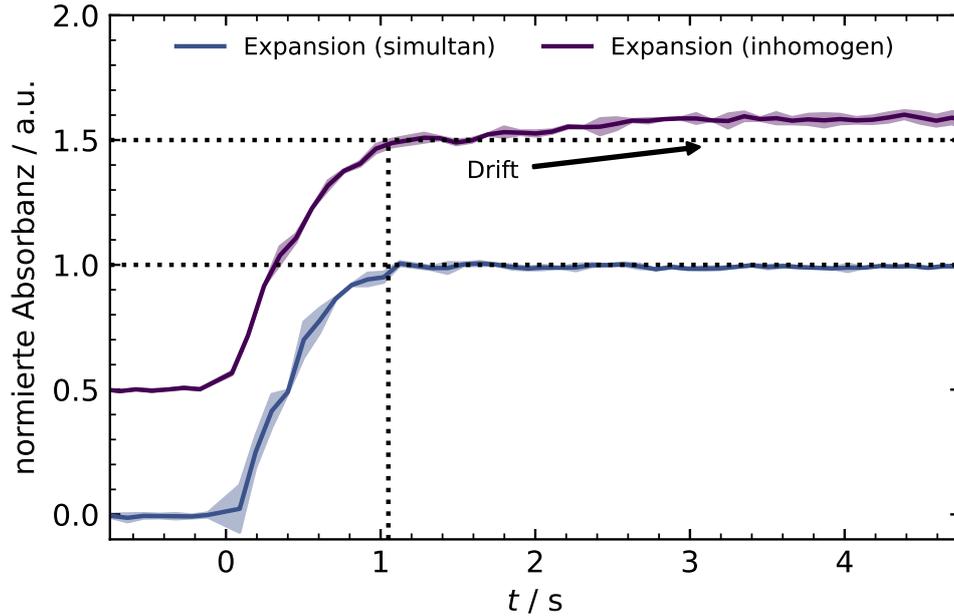


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf des Ozon-Signals für eine simultane Expansion und eine bewusst induzierte Inhomogenität. Vordruck $p_{\text{VMK}} = 2.1$ bar bzw. 1 bar mit nachträglichem Auffüllen, Ventiladapter $\varnothing = 24$ mm (90°), $[\text{O}_3] = 30$ und 50 ppm. Die hinterlegte Fläche markiert die Standardabweichung des Mittelwerts (1σ). Messung vom 05.07.2019 und 11.07.2019. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümer-Gesellschaften).

zeitaufgelöst aufgetragen. Die simultane Expansion von 2.1 bar synth. Luft mit 30 und 50 ppm Ozon liefert den Enddruck von 1.0 bar innerhalb von 1.15 s. Diese Zeitspanne ist als gestrichelte Vertikale eingezeichnet. Auch das zugehörige Signal erreicht mit Expansionsende unmittelbar ein konstantes Plateau. Das Kontrollexperiment geht von einem Vordruck von nur 1.0 bar aus, landet folglich nur bei einem Enddruck von 450 mbar und erfordert dann ein unmittelbares Auffüllen des Reaktors über eine manuell betätigte Druckluftleitung. Das Nachströmen reiner synthetischer Luft erzeugt eine räumlich inhomogene O_3 -Konzentration, welche sich als leichter Signaldrift wiederfindet. Der einsetzende Drift konnte auch zu späteren Zeitpunkten erzeugt werden, indem zwischen Expansionsende und manuellem Auffüllen einige Sekunden gewartet wurde. Da das Signal IR-spektroskopisch detektiert wurde, entspricht der Messort dem Strahlengang, also dem Zentrum der Zelle. Eine Erhöhung des Signals an dieser Position wäre denkbar, wenn das Auffüllen mit Luft zuvor mit O_3 belegte Bauteile frei spült. Die für ein gutes IR-Signal genutzten 50 ppm sind eine relativ große Menge, eine Belegung ist daher in diesem Einzelexperiment realistisch. Ein ähnlicher Spüleffekt wurde von WOLF an den Quarzfenstern der alten VMKs beobachtet.^[11] Der Umkehrschluss, also das Fehlen des Drifts im ersten Fall, legt nahe, dass die Gasphasenspezies bei einer simultanen Expansion aus beiden Kammern homogen verteilt sind. Ein mögliches und daher zu diskutierendes Gegenargument zu dieser Beob-

3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung

achtung wäre, dass der Signaldrift nicht auf räumlichen Konzentrationsunterschieden, sondern Druckabhängigkeiten der IR-Absorbanzen beruht. Tatsächlich ist die IR-Absorption von Ozon druckabhängig.^[11] Eine Analyse der transienten Einzelspektren (Verhältnis der Bandenzweige, Formen von Schultern) und ein Vergleich zur Literatur^[121] zeigen jedoch, dass der Reaktionsdruck von 450 mbar bereits dem Hochdruckgrenzfall entspricht. Das denkbare Gegenargument ist damit entkräftet und der beobachtete Drift während des manuellen Auffüllens tatsächlich auf geänderte räumliche Verteilungen von O₃ zurückzuführen.

Die Bedeutung einer sauber definierten Einfüllmethode gegenüber dem händischen Auffüllen zeigte sich ferner in Partikelmessungen, die noch mit dem ursprünglichem Aufbau und im Rahmen der Masterarbeit von KHARRAZIZADEH stattfanden.^[117] Die Zusammenfassung dieser Messungen ist in Unterabschnitt A.6 zu finden. Es wurden dabei PGVs nach 5 min gemessen, welche einerseits aus einer simultanen Expansion und andererseits aus einer inhomogenen Expansion (also mit sofortigem Auffüllen) hervorgingen. Dabei zeigte sich, dass Versuche mit wenig SO₂ unterschiedliche Endverteilungen in Abhängigkeit der Expansionsmethode lieferten, während bei hohen Mengen Schwefeldioxid der Einfluss verschwand. Erklärbar ist die gesteigerte Sensitivität bei geringen Mengen durch die Zeitspanne, in der sich die Partikeldynamiken abspielen. Bei niedriger SO₂-Konzentration finden weniger Stöße pro Sekunde statt, die Nukleations-/Wachstumsphase ist damit zeitlich erweitert und wird effektiv durch die lokalen Konzentrations-Fluktuationen beeinflusst. Wird hingegen viel Schwefeldioxid benutzt, wird die kritische Wachstumsphase schnell abgeschlossen und potentielle Verzerrungen durch Gasströme sind wenig effektiv. Durch verschieden gewählte Konzentrationen konnte in Abbildung A.6 gezeigt werden, dass diese Effekte bei SO₂-Konzentrationen unter etwa 30 ppb und damit bei einem Großteil der später durchgeführten Messungen relevant sind. Das bessere Verständnis und die Möglichkeit der direkten Füllung erlauben also, mögliche Artefakte zu umgehen und sind daher bedeutsam.

3.2.2. Charakterisierung des Temperaturprofils während der Gasexpansion

Wegen des Einflusses auf Evaporationsraten muss die Temperatur in Nukleationsstudien bekannt sein. Bei Kammern (z.B. CLOUD-Experiment am Forschungszentrum CERN) lassen sich Temperaturen durch Wärmetauscher präzise einstellen und durch eine Anordnung aus Thermoelementen überwachen.^[122] Für kleinere Aufbauten eignen sich hingegen Kühlmäntel, was bei unserer Apparatur in Form der doppelten Reaktorwand realisiert ist. Der Arbeitsbereich des hier gezeigten Reaktors unterscheidet sich jedoch deutlich von jenen anderer Gruppen.

Erstens wird die Zelle auf 296 ± 0.5 K temperiert, was dem oberen Grenzbereich von Nukleationskammern entspricht. Wegen deutlich geringerer H₂SO₄-Konzentrationen arbeiten diese meist zwischen Werten von 200-300 K.^[19,90] Diese Temperaturen sind, genau wie die Konzentrationen, über die Zeit konstant/stationär.

Zweitens variiert das hier beobachtete und in Abbildung 10 dargestellte Temperaturprofil über die Zeit und wird daher genauer diskutiert. Wie oben in Abbildung 10, **Teil a)** zu sehen

ist, wurden Messungen an vier verschiedenen Orten durchgeführt, indem Thermoelemente mit unterschiedlicher Einbautiefe verwendet wurden. So wurden Datensätze nahe der Wand und im Reaktorzentrum erhalten. Wichtig daran ist die Verwendung schnell ansprechender Thermoelemente, da sonst die Temperaturprofile verfälscht werden. Solche wurden eigens für die Charakterisierung angefertigt und sind in Unterabschnitt A.8 beschrieben. Das resultierende Temperaturprofil umfasst drei Bereiche: Zu Beginn ($t < 0$ s) und am Ende ($t > 80$ s) ist $T \approx 296$ K und entspricht damit der Kryostat-Einstellung. Der leichte Versatz der unteren Position ist vernachlässigbar und resultiert ggf. aus der Nähe der Messstelle zum Kühlmiteleinlass. Die Expansion verursacht hingegen Temperatursprünge von ca. 31.5 K (unten/seitlich/mittig) und 20.3 K (oben), die nach 35 s (unten) bzw. 70 s (andere Stellen) auf < 300 K abfallen. Wie bereits von WOLF vermutet, ähnelt diese Expansionscharakteristik einem Stoßrohr. Die Gasfront expandiert hierbei und führt zur Kompression am Boden der Zelle und erzeugt damit den Temperaturanstieg. Die reflektierte Stoßwelle erwärmt dann andere Teile des Reaktors, wobei wegen der Kugelgeometrie und möglicher Turbulenzen der Anstieg am oberen Messpunkt geringer ausfällt. Eine Reihe weiterer und neuer Messungen stützen die bisherige Annahme von WOLF über Stoßrohr-Eigenschaften der Apparatur:

- Die Expansion von Helium führt zu größeren T -Änderungen als bei Luft.^[11] Dies beruht auf der schnelleren Ausbreitung von He und der stärkeren Kompression.
- Der Temperatursprung nimmt mit höherem p_{VMK} zu (siehe Unterabschnitt A.9).
- Die Temperaturzunahme auf der Niederdruckseite ist mit einer Abnahme auf der Hochdruckseite eines Stoßrohrs verbunden. An der Apparatur konnte eine solche Temperaturerniedrigung in den VMKs gemessen werden.
- Kürzliche Messungen von WILSCH wurden mit einem heizbaren Kryostaten durchgeführt.^[102] Bei warmer Außenwand muss das Gas nach dem Stoß nicht so stark abgekühlt werden, also stellt sich das Gleichgewicht mit der Wand schneller ein. Umgekehrt gilt dies, wenn der Reaktor niedriger als Raumtemperatur gekühlt wird. Das Erreichen der Gleichgewichtstemperatur dauert dann etwas länger. Dies ist ein weiterer Beleg für die Erwärmung des Gases und dessen Interaktion mit der Temperatur-ausgleichenden Wand.

Die Messungen in der Mitte sind besonders wichtig, weil ihr Temperaturanstieg eine rein lokale Erwärmung an den Wänden ausschließt und somit für eine Durchmischung der Gase spricht. Leichte Unterschiede zwischen Wand und Zentrum sind dennoch zu beobachten. Der im unteren Teil von Abbildung 10 aufgetragene Gradient $\Delta T = T_{\text{mittig}} - T_i$ zeigt, dass das Zentrum nach der Expansion zunächst wärmer bleibt. Dies ist plausibel, weil das Kühlen durch die Doppelwand von außen nach innen erfolgt. Eine exaktere Beschreibung des Kühlvorgangs würde also den Reaktor in Kugelschalen einteilen, für die jeweils ein eigenes Profil aufgenommen wird. Für das Einpflegen in die Simulation ist eine solche Unterteilung nicht möglich, da das simulierte Volumen ($V = 0.64 \text{ cm}^3$)^[24] komplett homogen ist. Eine Mittelung zwischen den verfügbaren Profilen

3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung

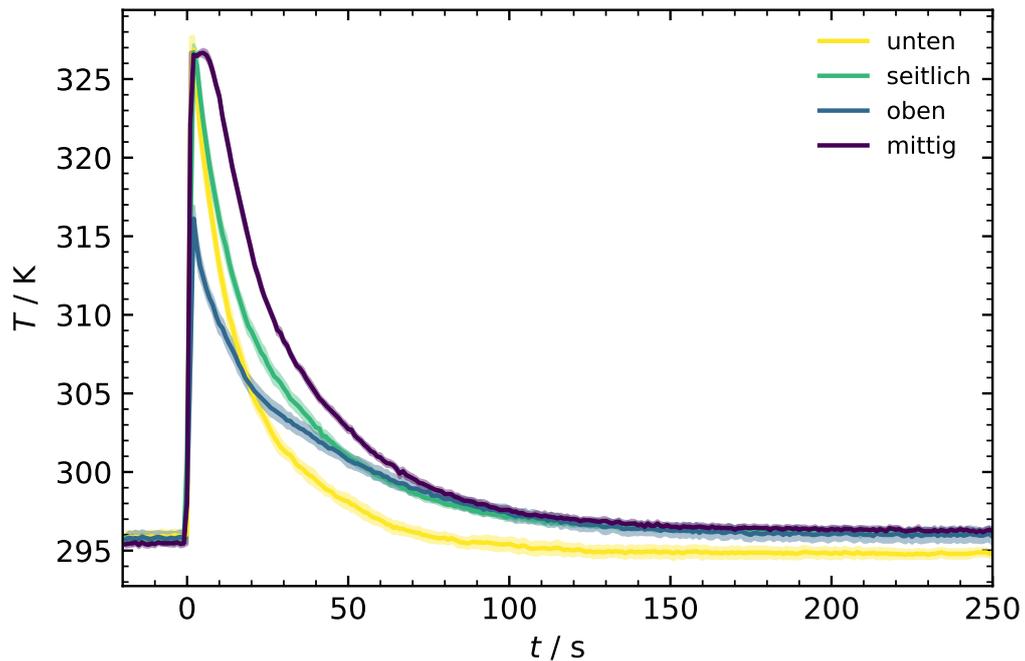
ist aufgrund der unklaren Gewichtungen ebenfalls schwierig. Folglich kann nur zwischen den Grenzfällen von Wand und Zentrum unterschieden werden. Letzterer ist dabei wegen des Verhältnisses Oberflächen/Volumen (= Wand/Mitte) repräsentativer für den gesamten Gasraum. Gleichzeitig führt das Verwenden eines eindeutigen Grenzfalles dazu, dass die daraus resultierenden Befunde klar als Obergrenzen für Temperatureinflüsse definiert sind.

Mit der hier gezeigten Temperaturcharakterisierung und deren Anwendung in Unterabschnitt 4.1.3 ist die dritte der in Unterabschnitt 3.1 benannten Problematiken gelöst. Gleichzeitig stellt die Apparatur mit ihren zwischenzeitlich erhöhten Temperaturen eine Erweiterung des für die Evaporation interessanten Temperaturbereichs dar, der nach dem mir aktuell bekannten Wissenstand in anderen Nukleationskammern und Flussreaktoren nicht realisierbar wäre.

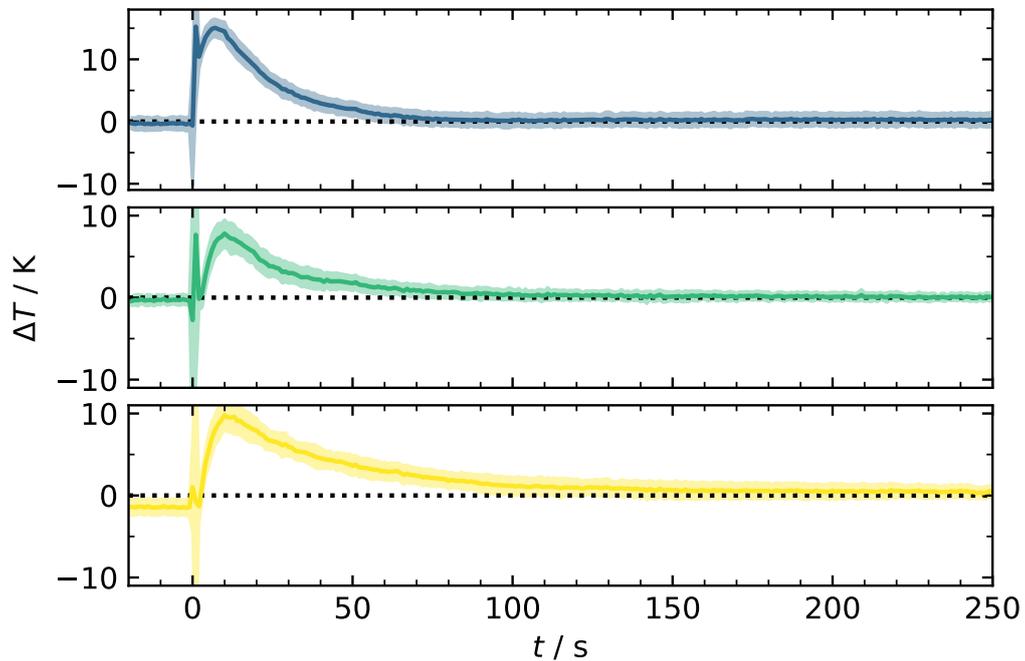
3.3. FTIR-Spektrometer

Die Aerosolzelle verfügt über zwei KBr-Fenster, über die ein neu angeschafftes IR-Spektrometer (*Bruker, Vertex 70v* mit *InfraRed Associates MCT 13.2*-Detektor) eingekoppelt werden kann. Zwei Gold-beschichtete Spiegel in *White*-Anordnung bilden zur Messung verdünnter Proben einen Strahlengang von 12 m Länge.^[11] Der Strahlengang außerhalb der Apparatur wird mit getrockneter Luft gespült. Wasserabsorptionen aus der Umgebungsluft werden somit minimiert. In der vorliegenden Arbeit wurde das IR-System zur Kalibration von verdünnten Gasmischungen (z.B. SO₂ in N₂) verwendet.^[101] Darüber hinaus und wie zuvor schon erwähnt, erlaubten zeitaufgelöste Spektren unter erhöhter O₃-Konzentration die Charakterisierung der Gasexpansion (Unterabschnitt 3.2.1) und sind auf diese Weise auch für IR-basierte Kinetikstudien einsetzbar (siehe Unterabschnitt A.7). Die dabei höchstmögliche Zeitauflösung liegt bei 0.1 s und resultiert aus einer Spiegelgeschwindigkeit von 160 kHz und einer Datenauflösung (Einstellung in Software) von 5 cm⁻¹.

In den eigentlichen Partikelexperimenten waren wegen der nochmals deutlich geringeren Konzentrationen keine IR-Spektren messbar, lediglich das im Spektrometer integrierte Triggermodul wurde hier zur Steuerung des zeitlichen Ablaufs und der Magnetventile genutzt.



(a) Temperaturverläufe nach simultaner Expansion ($p_{\text{VMK}} = 2.1 \text{ bar}$), gemessen an vier unterschiedlichen Positionen. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).



(b) Temperaturgradient ($\Delta T = T_{\text{mittig}} - T_i$) zwischen innerer und äußeren Positionen. Entnommen aus BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

Abbildung 10: Charakterisierung des experimentellen Temperaturprofils. Die gefärbten Flächen entsprechen der Standardabweichung des Mittelwertes (1σ). Die zeitliche Auflösung beträgt 1 s.

3.4. Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Ein weiterer zentraler Aspekt der angestrebten Methodenentwicklung ist das Implementieren eines neuen 1 nm-SMPS-Systems. Dessen Nachweisempfindlichkeit, Größentrennung sowie Ansprechverhalten sind gegenüber dem bisher verwendeten SMPS deutlich optimiert und erlauben daher die zeitabhängige Beobachtung der Partikelbildung in der Frühphase. Damit wird, wie im Folgenden gezeigt, Problem 4 aus Unterabschnitt 3.1 gelöst. Für die nachfolgenden Erörterungen wird nochmals auf die im Theorieteil gezeigte Abbildung 3 verwiesen.

3.4.1. 1 nm-SMPS (TSI 3938E57)

Das 1 nm-SMPS (*TSI*, Modell: 3938E57) besteht aus dem Elektrostatischen Klassierer 3082, der den 1 nm-DMA 3086 mit einem Umhüllungsfluss ($2\text{--}30\text{ l min}^{-1}$) und der Hochspannung ($10\text{--}10.000\text{ V}$, Polarität positiv oder negativ) versorgt.^[70] Zur Optimierung des Signals wurde stets mit positiver Spannung gearbeitet, sodass Partikel mit negativer Ladung geprobt werden. Sie entstehen in leicht höherer Ausbeute, da die benötigten negativen Ionen in der Gasphase beweglicher sind und mehr Stöße mit Partikeln erlauben.^{[76,80,123],[v]} Die für diesen Ladungsprozess nötigen Gasphasen-Ionen werden durch den Aerosolneutralisator 3088 erzeugt, indem dieser Luftmoleküle über weiche Röntgenstrahlung (W-Anode, $E_{\text{Beschl.}} < 9.5\text{ keV}$, $E_{L\alpha 1} = 8.4\text{ keV}$ ^[126]) ionisiert.

Die Detektion selektierter Aerosole erfolgt anschließend über den CPC 3750 (1-BuOH, $T_{\text{Saturator}} = 39.0^\circ\text{C}$, $T_{\text{Condenser}} = 18.0^\circ\text{C}$). Dem CPC wird der Nanoenhancer 3757 (DEG, $T_{\text{Saturator}} = 62.0^\circ\text{C}$, $T_{\text{Condenser}} = 12.0^\circ\text{C}$) vorgeschaltet, da Diethylenglykol (DEG) im Gegensatz zu BuOH aufgrund höherer Oberflächenspannung und niedrigeren Dampfdrucks auch kleinste Aerosolpartikel für den Nachweisprozess aktiviert.^[74] Wegen des geringen DEG-Dampfdrucks und damit verringerter Menge an Kondensationsmaterial in der Gasphase ist das Partikelwachstum zunächst auf $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$ begrenzt^[74,75] und benötigt zur eigentlichen Detektion auch das nachgeschaltete Wachstum *via* BuOH im CPC. Da solche Fluide bevorzugt auf negative Partikelkeime (gültig bis $\lesssim 4\text{ nm}$) kondensieren,^[127,128] führt auch in diesem Kontext die Auswahl positiver Hochspannung zu einem verbesserten Signal. Da das beschriebene Wachstum durch kontaminierte Betriebsflüssigkeiten (z.B. auskondensierte Luftfeuchtigkeit) vermindert wird, sorgt ein Mikropumpensystem für stetige Erneuerung in den Reservoiren („*Water Removal*“ & „*Autofill*“). Die beschriebenen Komponenten können je nach Einsatz auf verschiedene Weisen zu einem Mess-System kombiniert werden. Für geringe Transportzeiten und Diffusionsverluste wird ein kompakter Aufbau gewählt.^[129] Diese Konfiguration erlaubt nur eine feste Probenflussrate von

^vIonen-Mobilitäten in Luft werden oft als Mittelwert über alle beteiligten Spezies angegeben. Wegen unterschiedlicher Gasphasen-Zusammensetzung und Reaktionspfade positiver und negativer Ionen, ist das reale Spektrum an Mobilitäten breit.^[124] WIEDENSOHLER und FISSAN weisen darauf hin, dass freie Elektronen diesen Mittelwert erhöhen,^[80] was bei der um vier Größenordnungen höheren Mobilität von Elektronen gegenüber Molekülionen^[125] selbst bei Verhältnissen $N_e/N_{I^-} \approx 0.001$ ^[80] eine plausible Erklärung für die höhere Mobilität der negativen Spezies und damit der vermehrten Kollision mit Partikeln zu sein scheint.

2.51 min^{-1} und einen Umhüllungsfluss von 251 min^{-1} ,^[w] wodurch im zugehörigen 1 nm-DMA Partikeldurchmesser von 1.02–30.0 nm getrennt werden können. In einer anderen Konfiguration kann das System ohne Nanoenhancer und mit dem LDMA 3081 betrieben werden. Der Messbereich liegt dann bei etwa 21–700 nm, was die flexiblen Einsatzmöglichkeiten unterstreicht. Das kompakte System kann auf zwei Arten genutzt werden, um eine schnell veränderliche PGV zu charakterisieren. Wie in Abbildung 11 gezeigt, sind diese zueinander komplementär und entsprechen zwei Blickrichtungen im Phasenraum.

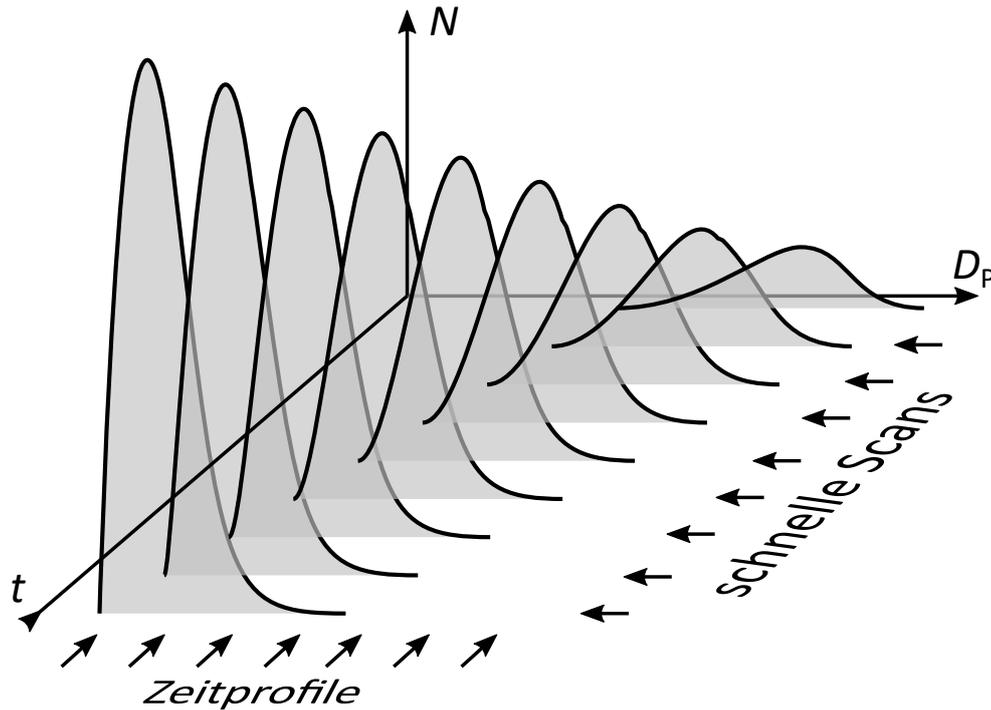


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer sich schnell entwickelnden PGV und prinzipielle Ansätze zur Verfolgung dieser Dynamik.

In Analogie zu Testmessungen^[24] wurden einerseits kontinuierliche Zeitprofile bei festen Partikeldurchmessern, also im Sinne eines DMPS, aufgezeichnet. Die nominellen Partikeldurchmesser und die jeweilige Auflösung sind später in Tabelle 3 gelistet und wurden so gewählt, dass der verfügbare Messbereich (1.02–30 nm) auf logarithmischer Skala gleichmäßig repräsentiert wird. Die Aufzeichnung der Konzentrations-Zeit-Profile der angewählten Partikelgröße erfolgt unmittelbar nach Beenden der Expansion und Schalten der Ventile zur Probenentnahme. Ein auf dem Messrechner ausgeführtes Skript überwacht dazu die Ankunft des entsprechenden Trigger-Signals und startet die Datenaufzeichnung am CPC 3750 (siehe Quellcode 3).

Andererseits können schnelle Scans zu definierten Zeiten durchgeführt werden. Die Scanzeit ist in der Steuerungssoftware *Aerosol Instrument Manager 10.3*^[131] frei wählbar und sollte

^w 2.51 min^{-1} entspricht der vollen Ansaugrate des Nanoenhancers,^[130] weil hier kein zusätzlicher Bypass zwischen DMA und Einlass des Nanoenhancers geschaltet wurde.

3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung

möglichst kurz sein. Zu kurze Zeiten (unter 10 s) können aber zu einer verzerrten Verteilung führen.^[131,132] Als Kompromiss wurden daher 12 s eingestellt, die sich zusammen mit dem Zurücksetzen der Spannung (3 s) und dem Spülen (15 s) zu einem Zyklus von 30 s und daher zu einer „glatten“ Probenaufzeichnung von 2 Scans pro Minute, also vier mal schneller als beim alten SMPS, addieren. Beliebige Startzeitpunkte nach der Expansion sind durch Einführen einer Verzögerungszeit Δt (siehe Quellcode 2) auswählbar. Die AIM-Software startet die Scanzyklen, sobald der Trigger am Messrechner eingeht und daraufhin eine definierte Textdatei überschrieben wird (siehe Quellcode 4). Konzeptionell liegt also ein *Pump-Probe*-Experiment vor, bei dem die Wiederholung der Expansion mit Messungen zu verschiedenen Startzeitpunkten ein Gesamtbild ergeben. Die transienten Daten, insbesondere Zeitprofile, dienen in Unterabschnitt 4.1.4 als neue und unabhängige Referenz zur Validierung des kinetischen Modells von CARLSSON.^[24,25] Weiterhin werden sie genutzt, um die beschleunigte Partikelbildung durch Additiva direkt zu verfolgen und zu beurteilen (siehe Unterabschnitt 4.2.3 und Unterabschnitt 4.3).

3.4.2. SMPS (TSI 3936)

Das bereits vorhandene und daher „alte“ SMPS (*TSI, Modell 3936*) setzt sich aus dem Elektrostatischen Klassierer 3080 (Hüllfluss = 0–20 l min⁻¹, Spannung = 10–10.000 V, nur negative Polarität)^[133] und dem CPC 3022A (1-BuOH, $T_{\text{Saturator}} = 35.0^\circ\text{C}$, $T_{\text{Condenser}} = 10.0^\circ\text{C}$) zusammen und wurde in der Vergangenheit zur Messung von Partikelverteilungen nach frühestens 5 min genutzt. Zu diesem Zeitpunkt liegt eine statische Partikelgrößenverteilung vor, bei der alle kleineren Spezies bereits verbraucht sind und die sich nur langsam durch Koagulation^[25] und Wandverluste (0.5–0.8% min⁻¹^[11,12]) ändert. Mit dem NDMA 3085, betrieben bei einem Probenfluss von 0.2 l min⁻¹ und Umhüllungsfluss von 2.0 l min⁻¹, werden Größen von 5.62–205.4 nm abgedeckt. Das System wurde regulär aufgebaut, d.h. die Probe wird zunächst über einen Impaktor eingebracht. Dessen Öffnung mit einem Durchmesser von 0.0457 cm dient einerseits der Abscheidung potentiell großer Spezies („*Cut-Off*“ bei 768 nm) und andererseits durch Messung des Druckgradienten vor und hinter der Öffnung der Justage des Probenflusses (0.2 ± 0.01 l min⁻¹).^[133] Von dort aus gelangt das polydisperse Aerosol zum Neutralisator. Der bisherige auf einer ⁸⁵Kr-Quelle beruhende Neutralisator (Modell 3077A, 370 MBq) wurde zu Beginn der vorliegenden Arbeit durch einen Röntgen-basierten Neutralizer 3088 ersetzt.^[x] Die Effizienz des Röntgen-basierten Ladungsprozesses ist leicht vermindert,^[134] weshalb dieser Unterschied durch Aktualisierung der entsprechenden Kalibrationsdaten in der Steuersoftware (*Aerosol Instrument Manager 8.1*) berücksichtigt wurde. Nach Umschalten der Bypass-Konstruktion erfolgt ein manueller Start der Messungen und der o.g. Größenbereich wird in der Zeit von 2 min (75 s Upscan und 45 s Downscan) abgefahren. Insgesamt wurden so vier späte Verteilungen pro Experiment aufgezeichnet, wobei die erste zum Nachjustieren des Probenflusses und Verdrängen von Restluft aus den Leitungen diente und daher verworfen wurde.

^xAus Sicht des Strahlenschutzrechts und daran gekoppelter Auflagen vereinfacht dieser Wechsel den Messbetrieb.

Diese zusätzliche Aufnahme von PGVs stellt zusammen mit den Daten des 1 nm-SMPS einen Tandem-Ansatz dar. Sie sind nicht mehr nur wie in der vorherigen Arbeit als Referenzen für die Simulation zu verstehen, sondern dienen auch der Vergleichbarkeit von einzelnen Expansionen: Transient gemessene und je nach Größe unterschiedlich wirkende Datensätze können nur dann kombiniert werden, wenn die späten PGVs in den Verteilungsparametern (vor allem Gesamtpartikelmasse) übereinstimmen. Durch starke Abweichungen können Fehlerquellen wie z.B. das Einfüllen von SO₂ oder eine verschmutzte Zelle erkannt werden, was mit dem FTIR-Spektrometer aufgrund zu geringer Konzentrationen nicht möglich wäre.

3.4.3. Weiterer Vergleich beider SMPS-Systeme

Nach einer generellen Vorstellung beider Geräte werden nun deren Unterschiede sowie die Bedeutung des 1 nm-SMPS für die neue und schnell messende Methodik detaillierter diskutiert.

Transportzeit und Ansprechverhalten: Der Transport von Partikeln von der Aerosolzelle zum CPC bestimmt den frühest möglichen Zeitpunkt zur Verfolgung des Experiments. Die Charakterisierung dieser Zeitspanne erfordert ein Tracer-Signal. Nutzbar ist dafür eine statische/konstante PGV, weil etwaige Änderungen im Signal nur auf den Transport und nicht auf Partikelbildungsprozesse zurückzuführen sind. Solch statische PGVs können z.B. durch Versprühen von NaCl-Lösung (z.B. *TSI Constant Output Atomizer*^[135]) oder wie hier durch Alterung einer Schwefelsäure-Partikelverteilung (bei Vernachlässigung o.g. Koagulation und Deposition) erhalten werden. Die Resultate dieser Charakterisierung sind in Abbildung 12 zu sehen, wobei die Rohsignale zur besseren Vergleichbarkeit normiert wurden. Zunächst weisen die Daten des SMPS 3936 eine Lücke bis zu etwa 23 s auf. Dies ist dadurch zu erklären, dass in den alten Experimenten noch das manuelle Auffüllen der Zelle auf Umgebungsdruck durchgeführt werden musste und folglich noch keine Probennahme und keine Detektion stattfinden konnte. Subtraktion dieser 23 s von den in Tabelle 2 aufgeführten Zeiten liefert als reine Transportzeiten $t'_{50\%}$ 8.5 s und 30 s für Flüsse von 0.6 und 0.21 min⁻¹ bezogen auf 50% der Signalhöhe. Dieses Verhältnis von ca. 1:3 findet sich in der Verdreifachung der Flussrate wieder und belegt einen reziproken Zusammenhang beider Größen. Selbiger Befund zeigt sich bei zusätzlichen Messungen mit dem 1 nm-SMPS^[9] bei 0.2 und 0.6 l min⁻¹, da das Verhältnis zwischen den $t_{50\%}$ -Zeiten etwa 2.5 (≈ 3) beträgt. Die mit Abstand kürzeste Verweildauer zeigt sich beim kompakten Aufbau mit der vom Nanoenhancer vorgegebenen Flussrate von 2.5 l min⁻¹. Die zugehörige Zeit von 5.5 s weicht wegen der veränderten Konfiguration leicht vom erwarteten Trend ab (eine Verzögerungszeit zwischen 3 s und 4 s wäre aufgrund der Flussverhältnisse zu erwarten). Als weitere flussabhängige Beobachtung zeigen Profile bei geringen Probenströmen einen flachen Anstieg, während bei 0.6 l min⁻¹ ein steiler Anstieg und bei 2.5 l min⁻¹ ein fast instantaner

⁹Das System wurde dazu regulär aufgebaut und das Aerosol über einen Impaktor eingeleitet. Der Nanoenhancer 3757 wurde nicht verwendet. Die Flusssteuerung erfolgte durch Zuschalten eines weiteren Bypass-Hahns direkt vor dem CPC-Einlass.

3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung

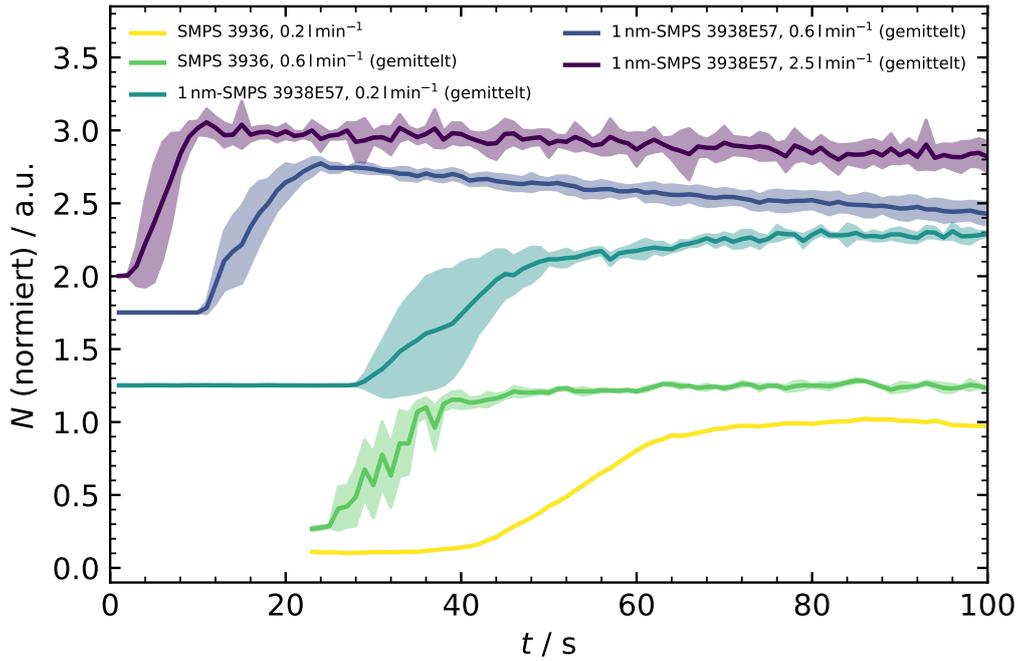


Abbildung 12: Charakterisierung der Transportzeiten anhand von Partikeln mit $D_P = 30$ nm aus einer gealterten PGV. Die farbige Fläche stellt die Standardabweichung (1σ) aus mehreren Wiederholungen dar. Die Daten zum alten SMPS entstammen Testmessungen in Zusammenarbeit mit CARLSSON.^[24] Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

Tabelle 2: Transportzeiten von Partikeln mit $D_P = 30$ nm vom Reaktor (AZ) zum CPC. $t_{50\%}$ entspricht der Zeit zu 50% der Signalhöhe. Im Falle des SMPS 3936 ist $t_{50\%}$ die Summe aus Transportzeit und der Auffüllzeit der Zelle ($t_{50\%} = t'_{50\%} + 23$ s). Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

SMPS	Aufbau	Flussrate / l min ⁻¹	$t_{50\%}$ / s
TSI 1 nm-SMPS 3938E57	kompakt ^[129]	2.5	5.5
TSI 1 nm-SMPS 3938E57	standard	0.6	16.0
TSI 1 nm-SMPS 3938E57	standard	0.2	39.5
TSI SMPS 3936	standard	0.6	31.5
TSI SMPS 3936	standard	0.2	53.0

Sprung vorliegen. Bei langsamerer Flussrate hat das am Schlaucheingang noch scharf definierte Konzentrationsprofil mehr Zeit, um durch axiale Diffusion verbreitert zu werden. Diese Interpretation wird durch eine Beschreibung von JOST gestützt, bei der ein Fluid mit scharf definiertem Profil in einem Zylinder diffundiert.^[136] Die Literaturstelle, bei der zu verschiedenen Zeiten das Konzentrationsprofil über die Schlauchposition aufgetragen ist, zeigt auch, dass die Stelle der halben Ausgangskonzentration invariant ist. Dies legt nahe, dass die Bestimmung von Transportzeiten bei 50% der Signalhöhe die tatsächlichen Werte gut widerspiegelt. Wäre hingegen bei z.B. $t_{90\%}$ abgelesen worden, so wären die wahren Zeiten um zusätzliche und vor allem flussab-

hängige Diffusionseffekte überschätzt worden. Zur Abklärung des Einflusses des beobachteten Durchmessers wurden die Experimente teilweise bei 10 und 20 nm wiederholt. Zwar war das gemessene Signal verrauschter, da durch die nötige Alterung und Wachstumsprozesse viele der kleinen Spezies verbraucht wurden, jedoch war die Transportcharakteristik identisch.

Nachweiseffizienz des CPC: Die in Unterabschnitt 3.4.1 erwähnten Eigenschaften der Arbeitsmittel (BuOH und DEG) spiegeln sich in Abbildung 13 als Gesamt-Nachweiseffizienz wider.^[131] Das neue System verschiebt die D_{50} -Nachweisgrenze^[z] von etwa 7 nm auf ca. 1.4 nm und damit in den interessanten Bereich, in dem die kontinuierliche Beschreibung von Aerosolen in jene diskreter Cluster ($n \lesssim 10-100$) übergeht. Die Trennung solch kleiner Spezies wird nachfolgend behandelt.

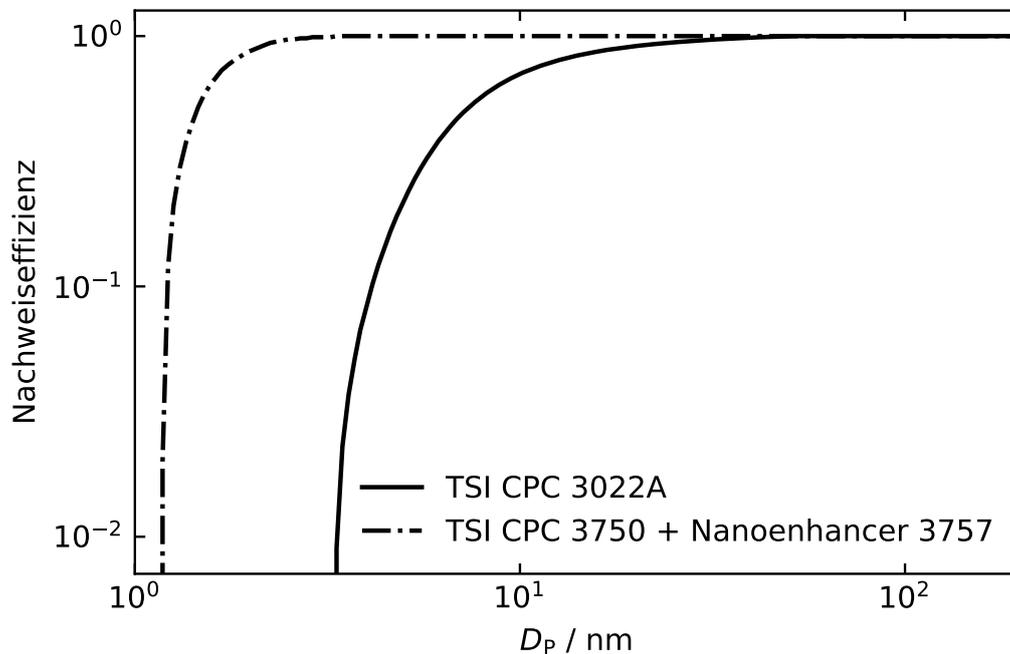


Abbildung 13: Nachweisempfindlichkeiten der verwendeten Partikelzähler in Abhängigkeit zur Partikelgröße. Auftragung und Wiedergabe erfolgt nach Herstellerangaben^[131] und mit dessen freundlicher Erlaubnis.

Größenselektion: Grundlagen zur Größenselektion ultrafeiner Partikel über deren Elektromobilität wurden in Unterabschnitt 2.1.3 besprochen und werden zur Herausarbeitung weiterer Unterschiede nachfolgend vertieft.

In Abbildung 2 wurden bereits schematische Strömungsprofile von Partikeln entlang der Trennstrecke eines DMA gezeigt. Darin ist die angelegte Spannung konstant, sodass die nachfolgende Betrachtung dem Aufzeichnen von Zeitprofilen bei konstant gewählter Partikelgröße entspricht. Wie darin angedeutet, besitzen die Einlass- und Auslassöffnung eine endliche Breite, weshalb

^zDer Index „50“ kennzeichnet den Durchmesser, bei dem der CPC die Hälfte der ihm angebotenen Partikel einer Größe erkennt.

3. Charakterisierung der Aerosolapparatur und SMPS-Implementierung

Partikel mit einer elektrischen Mobilität im Intervall ΔZ_P^* den DMA passieren können. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsfunktion wird als „*transfer function*“ Ω bezeichnet. Unter Vernachlässigung von Diffusion und im Falle von $\delta = 0$ ^[aa] zeigten KNUTSON und WHITBY, dass Ω_{nd} ^[ab] eine dreieckige Gestalt annimmt. ^[69] Ihre Darstellung erfolgt üblicherweise in der dimensionslosen Elektromobilität $\tilde{Z}_P = Z_P/Z_P^*$, also der Normierung der tatsächlichen Elektromobilität auf die der zu untersuchenden Spezies. Gleichung 3.1 beschreibt die Lösung in Abhängigkeit der Strömungsparameter β ^[ac] und δ : ^[137]

$$\Omega_{nd}(\tilde{Z}_P, \beta, \delta) = \frac{1}{2\beta(1-\delta)} \times \left[|\tilde{Z}_P - (1+\beta)| + |\tilde{Z}_P - (1-\beta)| - |\tilde{Z}_P - (1+\beta\delta)| - |\tilde{Z}_P - (1-\beta\delta)| \right] \quad (3.1)$$

Für kleine Partikel im einstelligen nm-Bereich sind nun aber Diffusionseffekte zu berücksichtigen und führen zu abweichenden Trajektorien entlang der DMA-Trennstrecke: Einerseits können Partikel mit „passender“ Elektromobilität ihre Bahn verlassen und erreichen damit nicht mehr den Auslass. Andererseits können Partikel außerhalb des Intervalls ΔZ_P^* durch zufälligen Bahnwechsel den DMA ungewollt passieren. ^[138] Die Funktion Ω_d ist daher gegenüber dem Idealfall verbreitert. Da deren Halbwertsbreite die Auflösung eines DMA definiert, ^[139–141] sinkt die Trennleistung ab. Alternativ zur ursprünglichen Arbeit von STOLZENBURG ^[138] wird hier die in Gleichung 3.2 gezeigte logarithmische Normalverteilung zur Näherung von Ω_d verwendet, welche eine gute Übereinstimmung zur exakten Lösung zeigt und Rechnungen vereinfacht: ^[137]

$$\Omega_d(\tilde{Z}_P, \beta, \delta) = \beta(1+\delta) \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln^2 \sigma_{Zg}}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{(\ln \tilde{Z}_P - \ln \tilde{Z}_{Pg})^2}{\ln^2 \sigma_{Zg}} \right) \quad (3.2)$$

Unter Verwendung o.g. Gleichung 3.2 kann die Trennleistung der hier verwendeten DMAs mit den eingestellten Flussparametern berechnet werden. Es gelten dabei folgende Beziehungen: ^[137]

$$\ln \tilde{Z}_{Pg} = \sigma^{*2} \quad (3.3)$$

$$\ln^2 \sigma_{Zg} = \beta^2(1+\delta^2)/6 + \sigma^{*2}(1+2\sigma^{*2}) \quad (3.4)$$

σ^* ist ein dimensionsloser Diffusionsparameter, der neben dem Diffusionskoeffizienten D^* (D_P^*) zum betrachteten Partikeldurchmesser D_P^* auch die Abmessungen des DMA und dessen Flusseinstellungen berücksichtigt. ^[137] Er wird in Gleichung 3.5 definiert. Die Geometriefaktoren für

^{aa} $\delta \equiv (Q_s - Q_a) / (Q_s + Q_a)$; $Q_a \equiv$ Probenfluss (Einlass), $Q_s \equiv$ Probenfluss (Auslass); Im Falle ungleicher Flüsse ($\delta \neq 0$) nimmt die Ω -Funktion eine trapezoide Form an. ^[137]

^{ab} der Index „nd“ steht für „*non diffusing*“, während „d“ für „*diffusing*“ steht.

^{ac} $\beta \equiv (Q_s + Q_a) / (Q_m + Q_c)$; $Q_c \equiv$ Umhüllungsfluss (Einlass), $Q_m \equiv$ Umhüllungsfluss (Auslass)

die in dieser Arbeit verwendenden Analysatoren werden in der Literatur mit $G_{\text{DMA3085},\beta=0.1} = 3.067$ und $G_{\text{DMA3086},\beta=0.1} = 3.372$ angegeben^[142] und die charakteristischen Längen $L_{\text{DMA3085}} = 4.987$ cm und $L_{\text{DMA3086}} = 2.0$ cm können den Bedienungsanleitungen des Herstellers oder ebenfalls der Arbeit von STOLZENBURG entnommen werden.^[70,142]

$$\sigma = \sqrt{G_{\text{DMA}} \tilde{D}} \quad \Rightarrow \quad \sigma^{*2} = G_{\text{DMA}} \frac{2\pi L_{\text{DMA}} D^*}{Q_c} \quad (3.5)$$

Bei bekannten Abmessungen und Flussparametern ($Q_c = 2$ bzw. 25 l min^{-1} , $Q_a = 0.2$ bzw. 2.5 l min^{-1} , $\beta = 0.1$ für beide Systeme) ist Gleichung 3.2 vollständig parametrisiert und Ω_d kann gegen die dimensionslose Elektromobilität \tilde{Z}_P als verbleibende Variable aufgetragen werden, wie in Abbildung 14 gezeigt. Die Charakteristik des neu implementierten 1 nm-DMA reicht bei der vorgegebenen und für die hier durchgeführten Messungen typischen Partikelgröße von 4 nm nahe an den Idealfall heran. Eine leichte Asymmetrie ist der Verwendung der Näherungsfunktion geschuldet und ist auch in der Original-Literaturquelle zu erkennen.^[137] Dass das neu angeschaffte System hinsichtlich der Trennleistung eine signifikante Verbesserung ist, zeigen die Vergleichskurven des DMA 3085 (aus dem alten SMPS): Hier ist im *high flow*-Modus bereits die Verbreiterung zu sehen. Bei weiterer Reduktion der Strömungsrate nimmt dieser Effekt wegen der längeren Transportzeit, also auch längerer Diffusionszeit, noch einmal deutlich zu.^[ad] Mit wachsendem Partikeldurchmesser und damit abnehmendem Diffusionskoeffizienten nähern sich jedoch auch die Transfer-Kurven des DMA 3085 dem Idealfall ohne Diffusion an. Dies tritt ab etwa 10–15 nm (*high flow*) bzw. 20 nm (*low flow*) ein (Daten nicht gezeigt).

Aus der im Text genannten Definition von \tilde{Z}_P und dem reziproken Zusammenhang $Z_P \propto 1/D_P$ ^[137] können die bei den Halbwertsbreiten abgelesenen Elektromobilitäten in die für diese Arbeit relevanten Partikeldurchmesser umgerechnet werden, siehe Gleichung 3.6, Gleichung 3.7 und Tabelle 3. Eine direkte Berechnung von Ω in der Dimension des Durchmessers wäre nach STOLZENBURG auch möglich gewesen.^[137] Der Umweg über die Darstellung in der Elektromobilität wurde hier jedoch bewusst gewählt, um Zwischenergebnisse mit der Literatur abgleichen zu können.

$$\tilde{Z}_{P, \max} = \frac{D_P^*}{D_{P, \min}} \Rightarrow D_{P, \min} = \frac{D_P^*}{\tilde{Z}_{P, \max}} \quad (3.6)$$

$$\tilde{Z}_{P, \min} = \frac{D_P^*}{D_{P, \max}} \Rightarrow D_{P, \max} = \frac{D_P^*}{\tilde{Z}_{P, \min}} \quad (3.7)$$

^{ad}Diese Rechnung für 4 nm ist beim *low-flow*-Modus des CPC 3022A hypothetisch, da mit diesen Flusseinstellungen der Messbereich des 3085 NDMA erst ab etwa 5 nm beginnt.

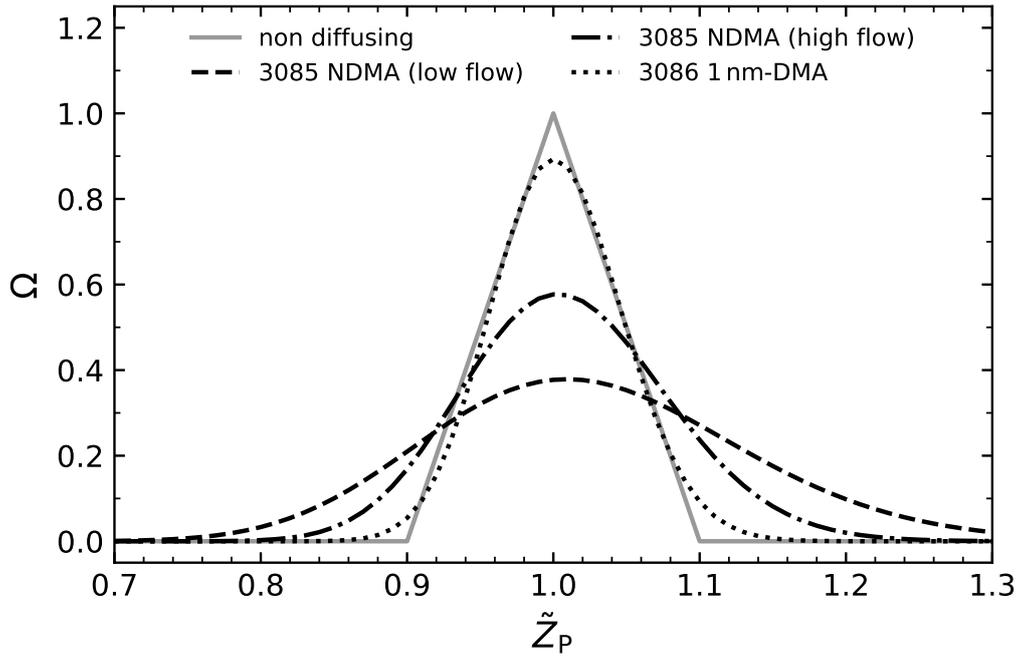


Abbildung 14: Berechnung der Transfer-Funktionen verschiedener DMAs für einen Partikeldurchmesser von $D_P = 4$ nm unter Berücksichtigung von Diffusionsverbreiterung entlang der Trennstrecke mit Teilangaben nach STOLZENBURG.^[137,142]

Tabelle 3: Abgelesene Grenzmobilitäten zur Definition der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{Z}_P$ und daraus resultierende Durchmesser für die selektierten Partikel während der Aufnahme von Zeitprofilen. Die Werte zum DMA 3086 gehören zu den hier durchgeführten Messungen, die Werte zum DMA 3085 entsprechen vorausgegangenen Testmessungen,^[24] welche in dieser Arbeit rückwirkend berechnet wurden. Teilweise adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

	D_P^* / nm	$\tilde{Z}_{P, \text{max}}$	$\tilde{Z}_{P, \text{min}}$	$D_{P, \text{min}} / \text{nm}$	$D_{P, \text{max}} / \text{nm}$
DMA 3086	2.5	1.0616	0.9436	2.35	2.65
	3.0	1.0581	0.9462	2.84	3.17
	4.0	1.0544	0.9490	3.79	4.21
	6.0	1.0516	0.9512	5.71	6.31
	10.0	1.0501	0.9523	9.52	10.5
	25.0	1.0494	0.9529	23.8	26.2
DMA 3085 (<i>high flow</i>)	5.0	1.0760	0.9307	4.65	5.36
	10.0	1.0570	0.9470	9.46	10.6
	15.0	1.0529	0.9503	14.2	15.8
	20.0	1.0513	0.9514	19.0	21.0
	30.0	1.0502	0.9523	28.6	31.5
	50.0	1.0496	0.9527	47.6	52.5
	70.0	1.0495	0.9529	66.7	73.5

3.4.4. Datenaufbereitung

Die Aufbereitung von SMPS-Daten erfolgt je nach Gerät und Messmodus auf zwei verschiedene Weisen. Daten zu reproduzierten Experimenten werden dabei gemittelt.

Zeitprofile (1 nm-SMPS): Für die zeitliche Auswertung einer bestimmten Partikelgröße sind vor allem die Bildungszeiten der jeweiligen Spezies sowie die Form des weiteren Profils (abklingender oder sigmoidaler Verlauf) und daher weniger die absoluten Konzentrationen von Interesse. Sofern Partikel mit stark unterschiedlicher Häufigkeit gebildet werden, würde eine Auftragung absoluter Zahlen die Sichtbarkeit wenig abundanter Spezies sogar vermindern. Ein weiteres Problem besteht in der Messtechnik: Weil Partikel pro Zeitintervall gezählt werden, sind die Ordinatenwerte abhängig vom Zeitinkrement. Die Rohdaten werden mit 50 Hz aufgezeichnet, können aber mit 1 s^{-1} und 1 min^{-1} exportiert werden. Da die vergleichende Simulation variable Zeitschritte verwendet,^[24] ist eine Übereinstimmung in absoluten Zahlen auch hier schwierig und die Normierung der Profile ergibt deutlich mehr Sinn. Zur weiteren Verbesserung der Übersichtlichkeit wurde in der Arbeit von HEITLAND^[143] ein *Savitsky-Golay*-Filter zur Glättung der Rohdaten eingeführt, was insbesondere Zeitprofile mit schwachem Signal verbessert. Artefakte zu Beginn der Zeitspur, die gelegentlich infolge eines zu schnellen Koppeln des SMPS an die Apparatur auftraten, wurden nicht berücksichtigt (siehe Unterabschnitt A.11). Die so bereinigten Profile wurden abschließend um die in Tabelle 2 bestimmte Transportzeit korrigiert.

Dynamische Scans (1 nm-SMPS) und Endverteilungen (Tandem-SMPS): PGVs liefern anders als Zeitprofile Größen, welche von absoluten Zahlen abhängen. Um hier korrekte Werte zu erhalten, müssen vor allem für kleine Spezies Diffusionsverluste einbezogen werden: Allgemein gelangt nur eine Fraktion einer bestimmten Partikelgröße mit der Wahrscheinlichkeit $P_{\text{tot}} \leq 1$ zum Detektor, die sich multiplikativ aus den Verlusten an einzelnen Elementen des Strömungspfades zusammensetzt.^[131] Die Faktoren in den Kompartimenten des SMPS sind bereits in der Steuersoftware enthalten (altes SMPS) oder werden für den kompakten Aufbau des 1 nm-SMPS vom Hersteller bereitgestellt.^[131] Die Berechnung von Verlusten in den Verbindungsschläuchen zwischen Apparatur (AZ) und Geräten erfolgt nach SODERHOLM:^[144]

$$P_{\text{tube}} = 1.0 - 5.499\mu_T^{2/3} + 3.770\mu_T + 0.8132\mu_T^{4/3}, \quad \mu_T < 7.22 \times 10^{-3} \quad (3.8)$$

$$= 0.81905 \exp(-11.488\mu_T) + 0.09753 \exp(-70.072\mu_T) \quad (3.9)$$

$$+ 0.03250 \exp(-178.95\mu_T) + 0.01544 \exp(-338.10\mu_T), \quad \mu_T > 7.22 \times 10^{-3}$$

$$\mu_T = \frac{DL}{Q}, \quad D = \frac{k_B T C_C}{3\pi\mu_{\text{Luft}} D_P} \quad (3.10)$$

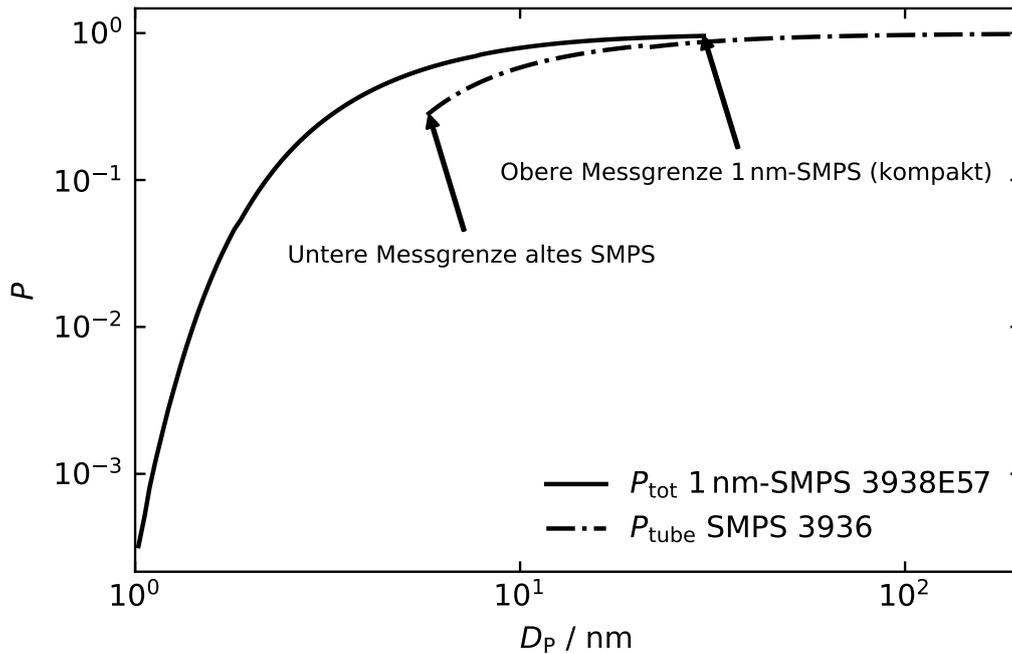


Abbildung 15: Berechnete Penetrationsfaktoren P für beide SMPS-Systeme als Funktion des Partikeldurchmessers D_p . Für 1 nm-SMPS-Daten muss die Gesamtkorrektur (Produkt aus Herstellerangaben^[131] und eigenen Rechnungen für Schlauch-Verluste) vorgenommen werden,^[129] beim alten SMPS werden geräteinterne Verluste in der Software berücksichtigt und nur Korrekturen bzgl. der Verbindungsschläuche sind vorzunehmen. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

Tabelle 4 enthält die dafür nötigen Angaben. Die gemessenen PGVs werden abschließend durch die in Abbildung 15 gezeigten Faktoren dividiert, wobei erneut die kleinsten Partikel von Diffusion betroffen sind. Sie liefern damit die tatsächliche Verteilung, anhand derer weitere Statistiken ableitbar sind. Der Gesamtpartikelmasse kommt dabei besondere Bedeutung zu, da sie, wie bereits erwähnt, als Maß zur Vergleichbarkeit einzelner Experimente dient. Unterabschnitt 2.1.3.2 folgend wird die korrigierte Verteilung durch eine logarithmische Normalverteilung angepasst. Wie gezeigt, kann das bei großen Partikeln auftretende Rauschen wegen der kubischen Beziehung $m_p \propto D_p^3$ die Massenverteilung übermäßig verfälschen. Rekonstruktion der Verteilung nach Anpassung und die Verwendung von $\rho = 1.7 \text{ g cm}^{-3}$ ergeben verlässlichere Gesamtmassen.

Tabelle 4: Größen zur Berechnung von Diffusionsverlusten in Schläuchen, P_{tube} . Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

Parameter	Bedeutung	Wert
C_C	Schlupfkorrektur nach Cunningham	216 – 2.85 (interpoliert aus SEINFELD & PANDIS ^[87])
D_P	geometrischer Partikeldurchmesser	1.02 – 201.7 nm
μ_{Luft}	Viskosität von Luft	$18.5 \cdot 10^{-5}$ Pa s
L_{tube}	Schlauchlänge	0.2 m (zum 1 nm-SMPS) 2.0 m (zum alten SMPS)
Q	Probenflussrate	2.5 l min^{-1} (1 nm-SMPS) 0.2 l min^{-1} (altes SMPS)
T	Temperatur	298 K

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Befunde dieser Arbeit sind entsprechend der stofflichen Zusammensetzung der Systeme gegliedert. Ausgehend vom unären H_2SO_4 -System werden Mischungen – vor allem mit Wasser – betrachtet. Die in der Einleitung erwähnte Brücke zum zweiten Forschungszweig unserer Gruppe wird durch die Evaporation von reinen H_2O -Clustern (+ Na als Chromophor) gebaut. Einige Resultate zu den jeweiligen Komponenten sind in kompakter Form in BECKER *et al.* 2022,^[28] CARLSSON *et al.* 2020^[26] und BECKER *et al.* 2021^[115] erschienen.

4.1. Partikelbildung im H_2SO_4 -System

4.1.1. Kenntnisstand und Vorarbeiten

Abbildung 16 skizziert die Ausgangslage des ersten Teilprojektes: Durch die vorgestellte Gasphasen-Chemie und die erhöhten Mengen an Edukten werden Schwefelsäure-Partikel auf einer Sekunden- bis Minutenskala gebildet. Dabei sind die eingesetzten Konzentrationen bekannt und Teile der Kinetik wurden IR-spektroskopisch untersucht^[24,116] bzw. der Literatur entnommen. Am anderen Ende der Zeitachse stehen Referenzmessungen von Partikelverteilungen bei $t = 460$ s.

Ein solches Experiment, welches die Informationen über Start und Ende liefert, entspricht konzeptionell einer auf Produktanalyse basierenden Kinetik: Durch Untersuchung der Verteilung von Reaktionsprodukten, also hier den Parametern der PGV, kann rückwirkend auf die Geschwindigkeitskoeffizienten in der Frühphase geschlossen werden. Die Raten des Cluster-Zerfalls sind im Modell die einzig unbekanntes Größen. Sie wurden bisher empirisch angepasst, um die experimentellen PGVs gut zu reproduzieren.^[24,25]

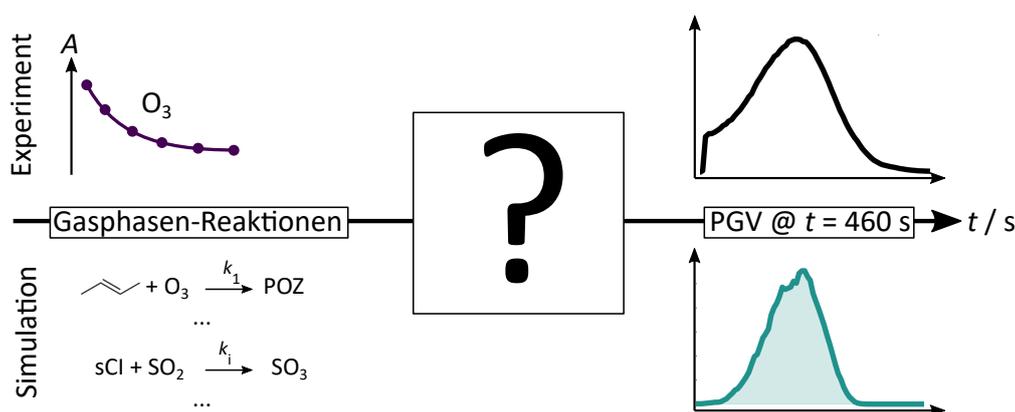


Abbildung 16: Schematische Darstellung der bisherigen experimentellen und theoretischen Datenlage und des Forschungsziels zur Vermessung der Frühphase.

Anders als Produktanalysen ergeben Zeitprofile ein direktes Bild der ablaufenden Dynamiken. Wie oben angedeutet, sind sie das fehlende Glied, um den bisher an zwei Zeitpunkten validierten Mechanismus abzusichern. Die nachstehenden Kapitel zeigen hierzu zentrale Ergebnisse, welche erst mit der modifizierten Apparatur messbar waren.

4.1.2. Anwendung von Echtzeitmessungen der Partikeldynamik unter variablen SO₂-Anfangskonzentrationen

Zu Beginn der neuen Messmethode muss deren Anwendung hinsichtlich des Konzentrationsrahmens an SO₂ abgesteckt werden. Als einer der beiden potentiellen Messmodi werden zunächst kontinuierliche Zeitprofile bestimmter Größenklassen analysiert. Abbildung 17 zeigt diese bei unterschiedlichen Startkonzentrationen des reaktionsbestimmenden Edukts SO₂.

Ausschnitt a) stellt hierbei die untere Schwelle an Schwefeldioxid dar, bei der noch Partikel detektiert werden (siehe auch Unterabschnitt 4.1.3). Dementsprechend besitzt das Signal trotz Glättung ein stärkeres Rauschen als in den anderen Fällen. Alle betrachteten Messkanäle weisen einen sigmoidalen Verlauf auf. Partikel werden also erst nach einer gewissen Induktionszeit gebildet und wachsen dann langsam an. Die $t_{5\%}$ -Detektionszeitpunkte^[ae] liegen bei etwa 50 s (2.2 nm), 70 s (3 nm) und 100 s für die größeren Fraktionen. Wie von LEHTIPALO *et al.* beschrieben, kann aus den unterschiedlichen Nachweiszeiten verschiedener Größenkanäle die Wachstumsrate („*Growth Rate*“, *GR*) bestimmt werden,^[145] da diese als

$$GR = \frac{\Delta D_P}{\Delta t} = \frac{D_{P,i+1} - D_{P,i}}{t_{i+1} - t_i} \quad (4.1)$$

beschreibbar ist. Das Wachstum ist bei Größen um 2–3 nm hier zunächst langsamer, da die Signalspuren klar getrennt sind. Bei größeren Partikeln tauchen die Signale schnell hintereinander auf, was für beschleunigtes Wachstum spricht. Selbst die kleinsten Wachstumsraten sind mit $GR_{5\%} = (3.0 - 2.2) \text{ nm}/(70 - 49) \text{ s} = 137 \text{ nm h}^{-1}$ und $GR_{50\%} = (3.0 - 2.2) \text{ nm}/(126 - 96) \text{ s} = 96 \text{ nm h}^{-1}$ gegenüber Beobachtungen des CLOUD-Experiments deutlich erhöht.^[145] Auch die Größenabhängigkeit ist dort umgekehrt.^[18] Diese Unterschiede lassen sich mit den deutlich anderen Rahmenbedingungen erklären. In einer Nukleationskammer liegen vergleichsweise niedrige und stationäre Konzentrationen an Schwefelsäure vor. In unserem Reaktor hingegen herrschen selbst bei geringen Mengen Schwefeldioxid relativ große H₂SO₄-Konzentrationen. Diese sind allerdings wegen der einmaligen Expansion pro Experiment und damit dem Ausbleiben von Nachschub nicht konstant, sondern ändern sich mit der Zeit. Die zeitliche Variation kann aber starken Einfluss auf die Wachstumsrate haben. Dies wurde am Beispiel organischer Nukleation durch TRÖSTL *et al.* demonstriert.^[146] Zwei weitere Faktoren müssen zur Erklärung der Unterschiede berücksichtigt werden. Einerseits betrifft dies die Luftfeuchtigkeit (*RH*, „*relative humidity*“),^[147,148] welche in der Kammer bei 60% liegt,^[18] während in den hier präsentierten Daten die Restfeuchtigkeit der synth. Luft vom Hersteller mit < 3 ppm angegeben wird.^[af]

^{ae}LEHTIPALO *et al.* definieren vier Arten von Detektionszeitpunkten. Diese entsprechen 5% oder 50% der Maximalkonzentration.^[145] Entweder ist diese maximale Konzentration bezogen auf alle Partikel bis zu einem bestimmten Durchmesser-Cutoff oder sie bezieht sich auf einen einzelnen Größenkanal. Für Zeitprofile bei einer festen Größenklasse ist also in dieser Arbeit letztere Definition sinnvoll.

^{af}Potentielle Lecks könnten diesen Wert erhöhen. Selbst konservativ geschätzt, sollte $p_{\text{H}_2\text{O}} < 10 \text{ ppm}$ gelten. Die Restfeuchtigkeit ist dennoch ausreichend, um SO₃ gemäß Abbildung 6 zu Schwefelsäure umzusetzen.^[101]

4. Ergebnisse und Diskussion

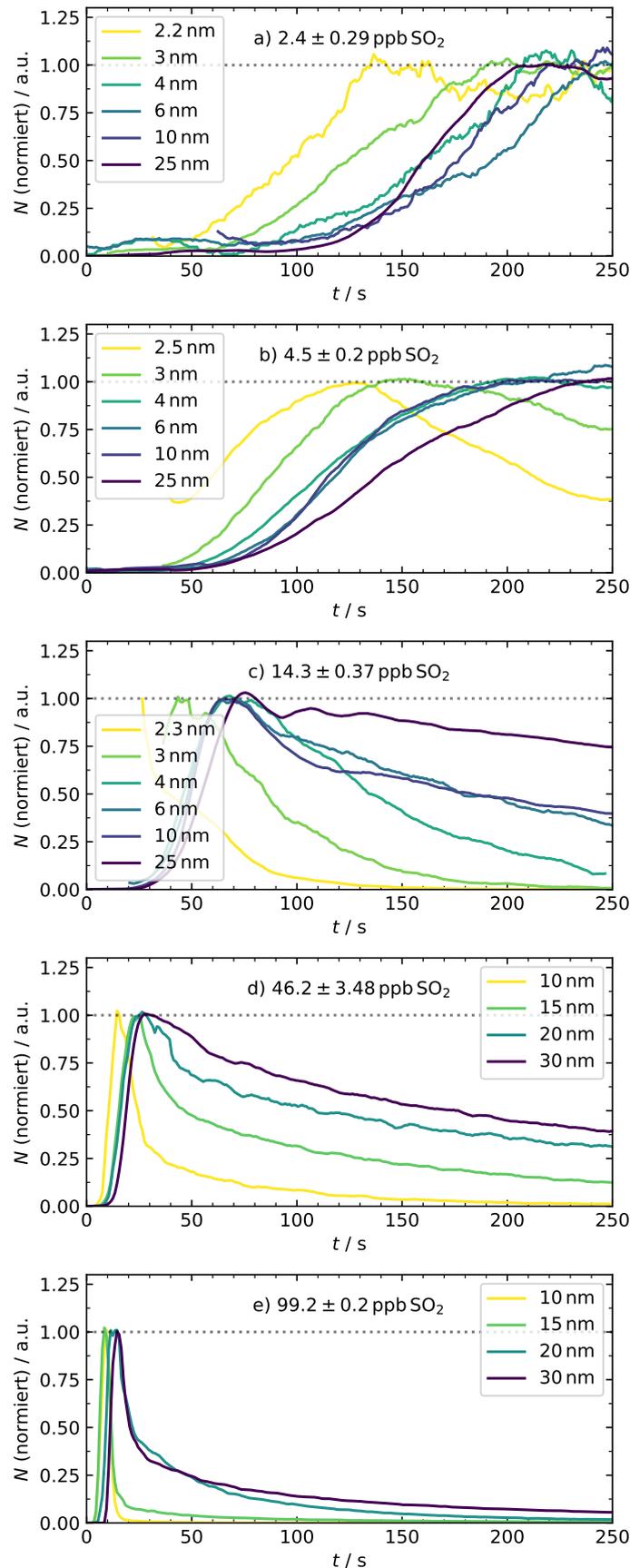


Abbildung 17: Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel unterschiedl. D_P in Abhängigkeit d. initialen SO_2 -Konzentration und damit unterschiedl. Wachstums-Szenarien. Datensätze wurden ggf. gemittelt/geglättet. Lücken sind den bereits genannten Druckartefakten geschuldet. Fehlerbalken wurden zwecks Anschaulichkeit entfernt. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeinschaften).

Andererseits spielt die Temperatur eine Rolle, die wie in Unterabschnitt 3.2.2 geschildert, hier ebenfalls variabel und höher ist. Alle aus den Zeitprofilen gewonnenen Detektionszeiten sind in Unterabschnitt C.1 zusammengefasst. Im nächsten **Ausschnitt b)** sind die Experimente unter doppelter Ausgangskonzentration von SO_2 abgebildet. Prinzipiell sind alle Nachweiszeiten nach vorn verlagert. Die größten überwachten Spezies tauchen nach etwa 50–70 s auf und haben erneut ein sigmoidales Profil. Kleinere Partikel entstehen bereits früher. Spannend ist zudem die veränderte Form des Zeitprofils: Besonders bei der kleinsten Spezies ist erkennbar, dass diese zunächst ansteigt und um $t \approx 110$ s quasi-stationär ist, bevor das Signal dann langsam abfällt. Die Aerosole mit einem Durchmesser von 2.5–3 nm repräsentieren also in diesem speziellen Szenario einen Übergangszustand des Systems. Dieser Befund ist insofern wichtig, da ein solcher Zustand sensibel bezüglich Änderungen der Bedingungen sein sollte und damit als potentieller Indikator dienen kann. Dies wird in Unterabschnitt 4.2.3 und Unterabschnitt 4.3 ausgenutzt.

Ausschnitt c) deutet bereits eine solche Änderung an: Bei weiterer Erhöhung der Eduktmenge findet Partikelbildung nochmals deutlich früher statt. Die entsprechenden Profile kleiner Spezies weisen nun ein ausgeprägtes Maximum auf. Im folgenden Verlauf werden diese Partikel durch weiteres Wachstum verbraucht, weshalb das Signal abnimmt. Analog zum gestaffelten Auftauchen ist hierbei das sukzessive Verschwinden einzelner Größenfraktionen erkennbar.

In den letzten beiden Fällen (**Ausschnitt d)** und **Ausschnitt e)**) wird die Verschiebung zu früheren Detektionszeiten fortgesetzt. Ebenso folgt die Veränderung der Signalform den bereits erkannten Trends. Abweichend zu den bisher gezeigten Messungen wurden in den letzten beiden Fällen andere Größenkanäle überwacht. Dies liegt daran, dass bei dem offenbar sehr schnell stattfindenden Wachstum das Signal in kleinen Klassen nicht mehr eindeutig von möglichen Artefakten der beginnenden Probenahme zu unterscheiden wäre. Gleichzeitig bedeutet diese beginnende Konvergenz einzelner Signale sowie das quasi-instantane Auftreten von Teilchen, dass eine weitere Erhöhung von $[\text{SO}_2]$ bzw. $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ nicht zielführend ist. Damit steht auch die obere Konzentrationsgrenze für den Arbeitsbereich der neuen Methode fest. Mit insgesamt ≈ 2 –100 ppb $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$ umfasst dieser etwa zwei Größenordnungen. Hinsichtlich einer Überprüfung des kinetischen Modells ist besonders vorteilhaft, dass die Charakteristika des transienten Signals, also der relative Verlauf und das Einsetzen, gezielt durch Vorgabe der Startkonzentration eingestellt werden können. Es werden damit sowohl Szenarien schnellen Wachstums als auch verzögerter Partikelbildung abgedeckt. Ferner erlaubt das gezielte Präparieren Einblicke in die zugrunde liegenden Nukleationsmechanismen: Beispielsweise wurde für die Szenarien **a)** bis **c)** Partikelbildung erst beobachtet, nachdem die mittige Reaktortemperatur bereits abgekühlt war. Es muss also gefragt werden, ob die gemessene Verzögerung schlicht auf die bei geringer Konzentration verminderte Stoßrate zurückzuführen ist, oder ob die gesteigerte Temperatur Nukleation während der Frühphase aktiv hemmt. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt unter Zuhilfenahme eines modifizierten Modells in Unterabschnitt 4.1.4.

Der zweite zuvor benannte Messmodus umfasst die schnelle Aufnahme kontinuierlicher Größenverteilungen. Am Beispiel der mittleren Konzentration von ca. 14 ppb SO_2 sind die Ergebnisse

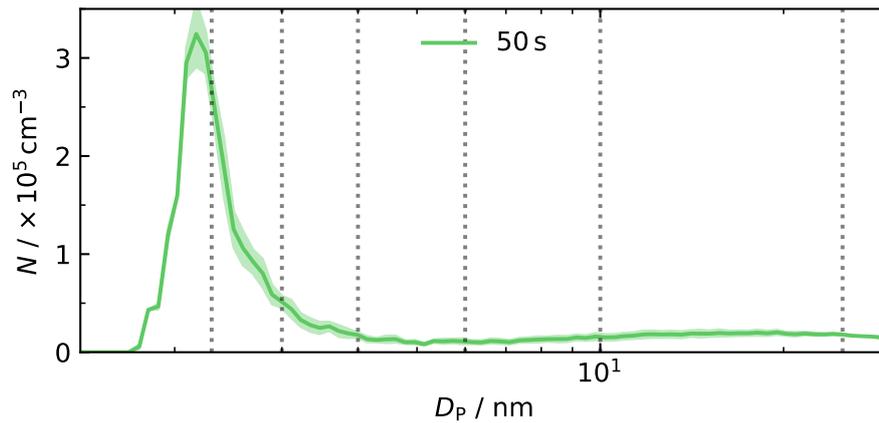
4. Ergebnisse und Diskussion

dieses Ansatzes in Abbildung 18 zusammengefasst. **Teil a)** zeigt einen beispielhaften Einzelscan, der 50 s nach Expansionsbeginn startete. Die Effizienzen und Verluste wurden entsprechend der Datenbearbeitung berücksichtigt. Zu dieser Zeit ist eine ausgeprägte Mode im Größenbereich um 2 nm zu beobachten, jedoch liegen auch erste Partikel mit größerem Durchmesser vor. Die Kombination solcher Scans zu 60 unterschiedlichen Zeiten liefert das **linke Bild in Abschnitt b)**. Es wurden hierfür 14 Wiederholungen des Experimentes durchgeführt, wobei die initiale Verzögerung zwischen 4 und 28 s mit einem Versatz von $\Delta t = 2$ s gesetzt wurde (gelb schraffierte Verteilungen). Die weiteren Datenpakete (grün, hellblau, dunkelblau, lila) sind die zweiten bis fünften Scans und die entsprechenden Startzeitpunkte ergeben sich als $t_{\text{Start},i} = t_{\text{Delay}} + i \cdot 30$ s, ($i = 0, 1, 2, 3, 4$). Innerhalb dieser Messungen nimmt die ursprüngliche Mode ab, während neue Partikel bei größeren Durchmessern entstehen. Ab etwa 100 s sind alle kleinen Spezies verbraucht. Die dann vorherrschende Verteilung ist im Mittel so weit angewachsen, dass der Modalwert außerhalb der Messgrenze liegt. Die **rechte Unterabbildung b)** zeigt ergänzend das Konturdiagramm der Daten, wobei zur Veranschaulichung die Konzentrationen logarithmiert wurden. Ausgehend von vielen kleinen Partikeln werden mit der Zeit sukzessiv größere Aerosole gebildet, was aus der gekrümmten Kurvenform hervorgeht. Dieser umgangssprachlich als „banana“ bezeichnete Verlauf ist typisch für Nukleationsereignisse. In einigen der bereits genannten Quellen – sowohl Feldbeobachtungen^[10,94] als auch experimentellen Arbeiten^[18] – sind ähnliche Auftragungen gezeigt, wobei die Zeitachse dort wegen geringerer Konzentrationen auf mehrere Stunden ausgedehnt ist. Zusätzliche Messungen dieser Art sind in Unterabschnitt C.2 aufgetragen. In Abhängigkeit der Startbedingungen ist die Kurvenkrümmung unterschiedlich ausgeprägt. Die Sensitivität der ersten Methode (Zeitprofile) hinsichtlich $[\text{SO}_2]$ ist damit über ein zweites Verfahren abgesichert.

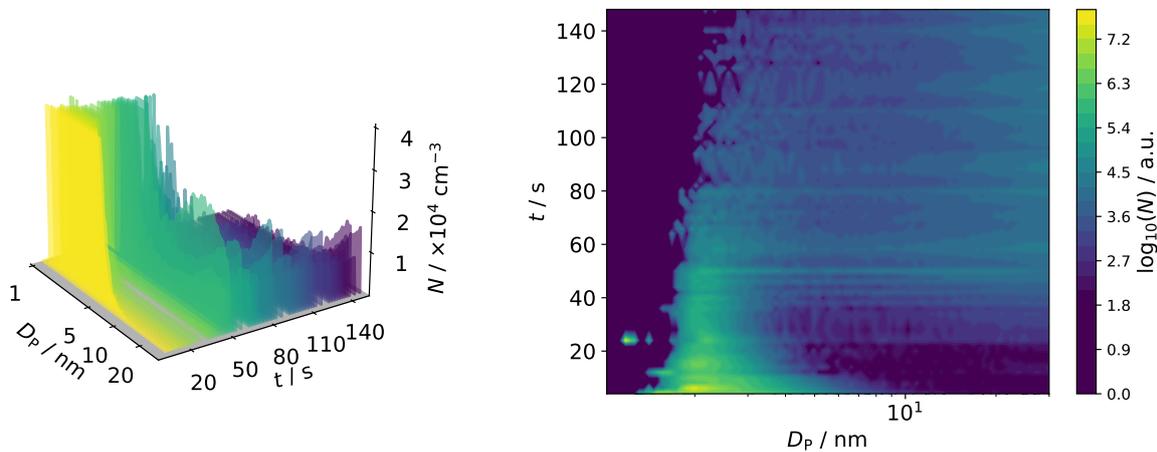
Wird nochmals die **linke Abbildung b)** betrachtet, so gleicht diese dem vorgestellten Konzept aus Abbildung 11. Weil beide Messmodi danach komplementär sind, sollten Scandaten in Zeitprofile (und umgekehrt) transformierbar sein und sich so gegenseitig bestätigen. Dies ist in **Ausschnitt c)** von Abbildung 18 gezeigt. Zu den entsprechenden Größenklassen wurde aus jedem Scan die absolute Anzahlkonzentration aufgetragen und zur Vergleichbarkeit geglättet und normiert. Prinzipiell erscheinen diese Zeitprofile verrauschter, da nur eine Zeitauflösung von 2 s vorliegt und die Daten aus mehreren Expansionen kombiniert wurden. Bemerkenswert ist dennoch die Übereinstimmung zum mittleren **Teil c)** von Abbildung 17. Sowohl die Nachweiszeiten als auch der relative Verlauf der Profile mit den für diese Konzentration ausgeprägten Maxima und den nach und nach auslaufenden Signalen sind im Rahmen der Genauigkeit reproduziert. Für die Methodik ist die Übereinstimmung beider Befunde bedeutend, da die transienten Daten unabhängig bestätigt wurden und daher als verlässliche Referenzen genutzt werden können.

4.1.3. Referenzmessungen von statischen Partikel-Endverteilungen

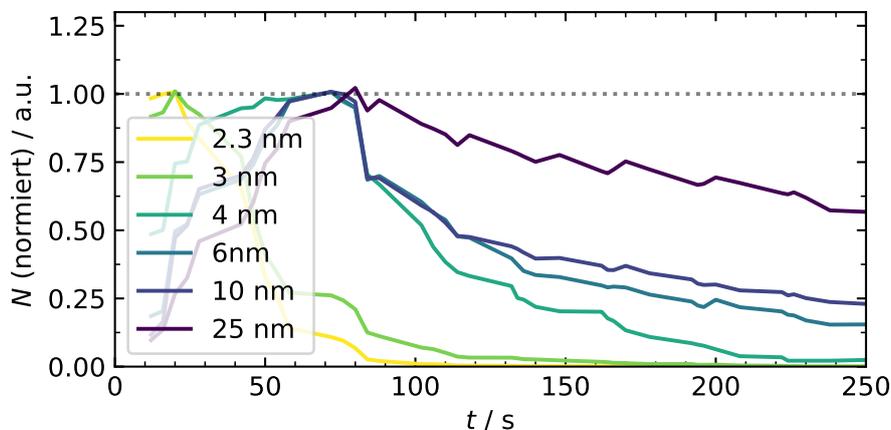
Im Anschluss an die Messung schneller Partikeldynamiken wurden in Anlehnung an Vorarbeiten Verteilungen bei $t = 460$ s mit dem SMPS 3936-System aufgezeichnet. Zunächst steht dabei



(a) Einzelscan bei 50 s. Die Vertikalen entsprechen den überwachten Größen im Zeitprofil-Modus. An diesen Stellen werden aus jedem Scan die Konzentrationen abgelesen, um Teil c) zu generieren.



(b) Zusammenführung aller Einzelscans zu verschiedenen Startzeiten. **Links:** Dreidimensionale Ansicht der Evolution einer Größenverteilung über die Zeit (vgl. Abbildung 11). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die z-Achse bei $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ abgeschnitten. **Rechts:** Zugehöriges Konturdiagramm mit logarithmierter Konzentrationskala.



(c) Normierte Konzentrationsverläufe, extrahiert aus den zu verschiedenen Zeiten durchgeführten Scans. Vgl. mit Abbildung 17 c).

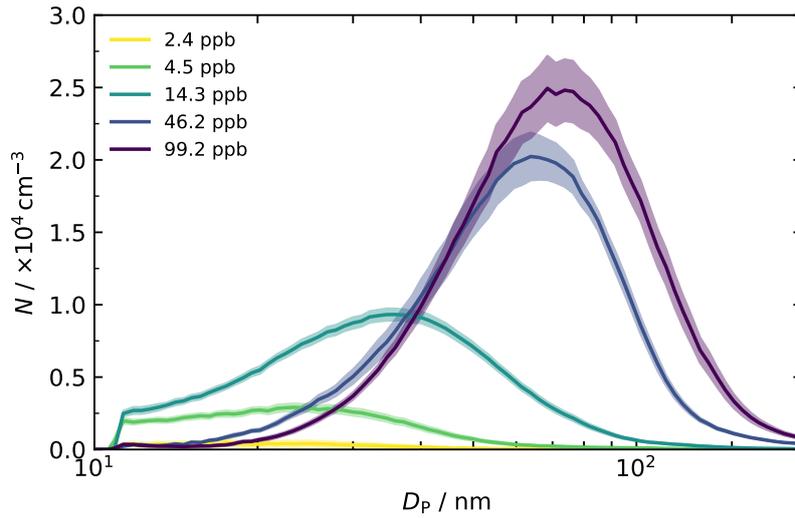
Abbildung 18: Zusammengefasste dynamische Scans der transienten Größenverteilungen bei einer SO_2 -Konzentration von $14.6 \pm 0.3 \text{ ppb}$. Messungen aus 05.2020.

4. Ergebnisse und Diskussion

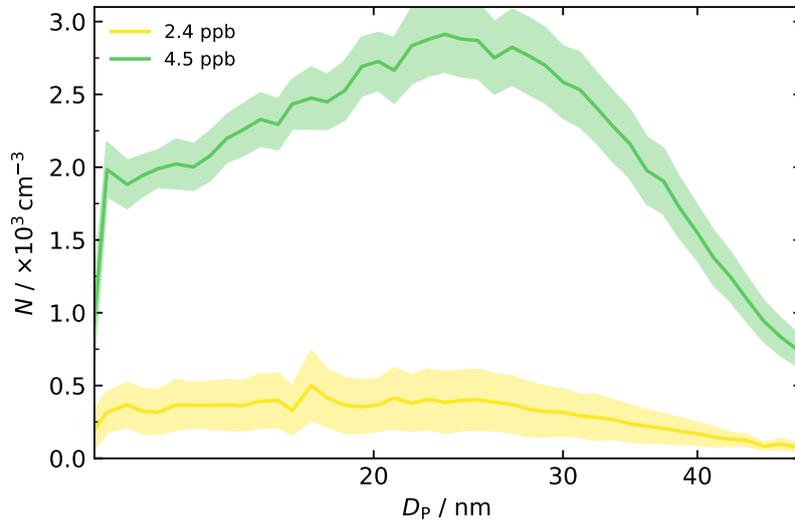
erneut der Gedanke einer Absicherung der Daten im Raum. In **Teil a)** von Abbildung 19 wurden Messungen bis zu 19 mal wiederholt. Sie zeigen eine moderate Standardabweichung des Mittelwertes auf und belegen damit die Reproduzierbarkeit des Ansatzes. Die Kombination transienter Daten aus einzelnen Expansionen ist somit gerechtfertigt. Für die in **Teil b)** vergrößerte Darstellung ist die relative Schwankung für die kleinste Konzentration dennoch größer als bei hohen SO_2 -Mengen. Dies liegt an der starken Sensitivität des Systems. Sie ist selbst bei niedrigen experimentellen Schwankungen wie etwa dem manuellem Füllen von Schwefeldioxid mit Abweichungen von nur ± 0.3 ppb vorhanden. In manchen Durchgängen lagen die Endverteilungen daher knapp über dem Hintergrund, in anderen Fällen waren sie hingegen deutlicher ausgeprägt. Positiv ist daran zu beurteilen, dass damit offensichtlich die untere Arbeitsgrenze von 2 ppb erneut und unabhängig bestätigt ist, weil auch in den vorherigen Zeitprofilen die Signalstärke bei ca. 2 ppb abnahm. Die prinzipielle Verwendung statischer Endverteilungen als weitere Referenz zeigt sich in der Abhängigkeit ihrer Parameter von den eingesetzten Konzentrationen. Infolgedessen nehmen die Modalwerte und Anzahlkonzentrationen zu und scheinen bei den höchsten Konzentrationen zu konvergieren. Dies entspricht genau den bisherigen Beobachtungen und zeigt die Sinnhaftigkeit des Tandem-SMPS-Ansatzes hinsichtlich der Datenqualität.

Weitere Informationen können aus der Anpassung der Verteilung nach Gleichung 2.13 extrahiert werden. Dies betrifft für diese Arbeit die Gesamtpartikelmasse m_{tot} und Gesamtanzahl N_{tot} .^[ag] Erstere ist in **Ausschnitt c)** dargestellt. Vergleichend ist die Partikelmasse aufgetragen, die bei vollständiger Umsetzung des SO_2 , komplettem Übergang in die Partikelphase, Ausschluss von Verlusten und Nachweis sämtlicher Aerosole maximal erwartbar ist (blaue Linie). Die prinzipielle Übereinstimmung beider Geraden unterstützt die in Unterabschnitt 2.2.1.1 getroffene Annahme einer weitgehend Schwefelsäure dominierten Partikelbildung. Abweichungen von dieser Linearität wurden hingegen in älteren Arbeiten beobachtet: Bei sehr hohen Konzentrationen um 1 ppm ist nicht mehr SO_2 das limitierende Edukt, sondern das während der Ozonolyse gebildete sCI. Entsprechend flachte die Kurve dort ab.^[22] Allerdings wurde kein konstantes Plateau erreicht, sondern die Gesamtmasse nahm trotz sCI-Limitierung weiter leicht zu. Die bei diesen Bedingungen durch CARLSSON gefundene Überschätzung der Massenkonzentration ist anhand von Simulationen mit einsetzender Kondensation organischer Nebenprodukte erklärbar.^[24] Auch kürzlich durchgeführte Messungen mit vervielfachter Menge an O_3 und damit einem deutlicheren Überschuss an Ozonolyseprodukten konnten die Gesamtmasse beeinflussen.^[102] Ebenso lassen neue Messungen von WILSCH vermuten, dass organische Kondensation bei tiefen Temperaturen die Masse nochmals deutlich mehr verfälscht.^[102] Die Beobachtung aus Abbildung 19, **Teil c)**, nach der eine Überschätzung nur bei 100 ppb auftritt, ist außerdem über die Eigenschaften der hier relativ großen Kondensationskeime (H_2SO_4 -Partikel mit $D_p \approx 100$ nm) erklärbar. Dabei erhöht der große Durchmesser den Stoßquerschnitt mit den Gasmolekülen.^[24]

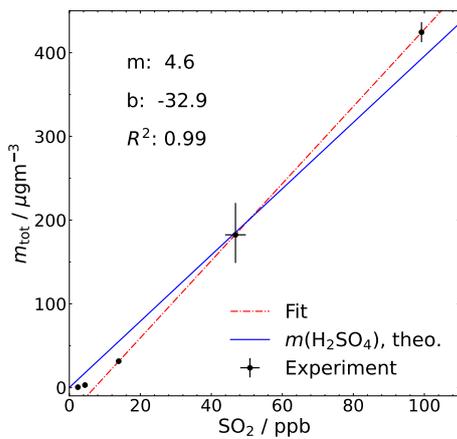
^{ag}Andere Größen wie Partikeloberfläche, -volumen und deren Verhältnis können ebenfalls entnommen werden und sind z.B im Kontext heterogener Reaktionen interessant.^[149]



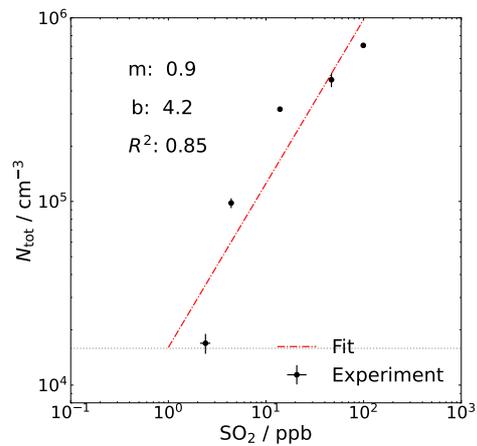
(a) PGVs bei den aus Abbildung 17 benannten SO_2 -Mengen.



(b) Vergrößerte Ansicht der beiden geringsten Konzentrationen.



(c) Aus der Anpassung extrahierte Gesamtmasse.



(d) Aus der Anpassung extrahierte Gesamtanzahl.

Abbildung 19: Gemessene PGVs bei 460s in Abhängigkeit der initialen SO_2 -Konzentration. Zwischen 6 und 19 Datensätze wurden pro Bedingung gemittelt, die schraffierte Fläche entspricht der Standardabweichung des Mittelwertes (1σ). Teilweise adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

Organische Kondensation geschieht demnach leichter. Der aus der Anpassung^[ah] erhaltene Achsenabschnitt ist zunächst mit einer negativen Masse unphysikalisch und resultiert aus der Verkippung der Funktion durch die zu hohen Massen bei 100 ppb. Er ist damit ein Maß für die genannte Co-Kondensation. Ausgehend von dieser leichten Überschätzung wird bei etwa 50 ppb die aus reiner Schwefelsäure zu erwartende Masse reproduziert. Leichte Einflüsse org. Kondensation sollten hier geringer, aber dennoch leicht vorhanden sein, da die volle Erfassung unwahrscheinlich ist. Die weitere Reduktion des Startmaterials unterschätzt die theoretische Maximalmasse. Mit fallender Partikelzahl und abnehmender Monomerkonzentration finden nicht genug Stöße zur vollständigen Überführung der Gasphase statt.

In **Teil d)** sind zur weiteren Untermauerung die Gesamtzahlen doppelt logarithmisch aufgetragen und ergeben über den kompletten Bereich gemittelt eine Steigung nahe 1. Gemäß des Nukleationstheorems bedeutet dies eine Aktivierung vorhandener Partikel/Cluster.^[17,150] Dies könnte also darauf hinweisen, dass sich wegen relativ hoher Konzentrationen genügend Cluster vorbilden, die dann nur noch anwachsen müssen. Ebenso könnte eine Aktivierung von Hintergrund-Aerosolen, also weiterer Spezies, dazu beitragen. Der sich ergebende y-Achsenabschnitt der Funktion $\log(N) = m \cdot \log([\text{H}_2\text{SO}_4]) + b$ ist mit $\log(N)(0) = m \cdot \log(1 \text{ ppb}) + b = 10^{4.2}$ vergleichbar zu den Partikeln, welche bei 1 ppb SO_2 gebildet würden. Der Wert entspricht also dem Übergang zum Hintergrundrauschen. Dies passt daher auch zu der vorherigen Beobachtung, dass in manchen Fällen mit etwa 2 ppb Schwefeldioxid die Verteilung nur knapp über dem Hintergrund-Niveau lag. Wird die Anpassung hingegen nur auf die kleinsten Konzentrationen angewendet, ist die Steigung erhöht. Dies wäre nach dem Nukleationstheorem ebenfalls erwartbar und spiegelt die Anzahl der H_2SO_4 -Moleküle im kritischen Cluster wider. Weitere Messungen wären hier also lohnenswert.

4.1.4. Kinetische Simulation zeitaufgelöster Partikelbildung und Einfluss der Badgastemperatur

Die Bedeutung der Temperatur für die Entstehung von Aerosolen wurde an verschiedenen Systemen, wie z.B. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ^[90,151,152] oder im Beisein von Ammoniak^[153,154] verdeutlicht und soll mit der aus Unterabschnitt 3.2.2 gewonnen Erkenntnis nun in das bestehende Modell aufgenommen werden. Über Stöße ist die Cluster-/Partikeltemperatur stets an das Badgas gekoppelt und die erforderliche Implementierung des gemessenen T -Profils ist in Abschnitt D dokumentiert. Die Temperaturabhängigkeiten der Partikeldynamiken werden damit berücksichtigt, indem durch eine aktualisierte Simulations-Temperatur alle Raten neu berechnet werden. Auf der Seite der Gasphasenspezies ist zunächst eine Betrachtung der Temperaturabhängig-

^{ah}Bei der Masseninterpolation wurden nur die drei letzten Datenpunkte berücksichtigt, da die Massen bei kleinen SO_2 -Mengen stark schwanken. Auftragungen mit entsprechender Berücksichtigung ergaben jedoch ähnliche Werte für die Fitparameter. Bei der Interpolation der Anzahl wurden zunächst alle verfügbaren Daten genutzt (weitere Informationen im Text).

Tabelle 5: (Interpolierte) Zerfallsraten des C_2 -Criegee-Intermediates.

Quelle	Methodik	Konformer	$k(298\text{ K}) / \text{s}^{-1}$
KUWATA <i>et al.</i> ^[155]	TST-Rechnung	<i>anti</i>	67.2
FENSKE <i>et al.</i> ^[97]	Flussreaktor	keine Angabe	76
YIN <i>et al.</i> ^[156]	TST-Rechnung	<i>anti</i>	72.6

keiten sinnvoll, um die wichtigsten Änderungen zu identifizieren. Einerseits ist der Zerfall des CI-Intermediates relevant. Dieses wird gegenüber Schwefeldioxid zwar vielfach gebildet, jedoch kann der gebildete Überschuss bei gesteigertem Zerfall schnell abnehmen. Weil gemäß Unterabschnitt 2.2.1.1 die *syn*-Konformere bevorzugt zerfallen, bleiben für den eigentlichen Oxidationsprozess hauptsächlich *anti*-CI über. Die Ratenbeschreibung sollte demnach explizit für dieses Konformer geschehen, was mit der Interpolation theoretischer Daten von KUWATA *et al.* gelang.^{[155],[ai]} Diese Reaktion kann unimolekular als $1.4 \times 10^{13} \exp(-64.6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ implementiert werden. Tabelle 5 zeigt eine Übereinstimmung mit dem bisherigen (festen) Wert von FENSKE *et al.*, der experimentell bei Raumtemperatur bestimmt wurde. Eine neuere Studie von YIN und TAKAHASHI sichert die verwendete Anpassung zusätzlich ab.^[156] Das Hauptaugenmerk liegt im Rahmen der Forschungsfrage jedoch auf den Clusterreaktionen. Die Assoziationsrate ist im hier relevanten Bereich zwischen 296 und 325 K nur wenig temperaturabhängig ($\beta \propto \sqrt{T} \rightarrow \beta_{325\text{ K}}/\beta_{296\text{ K}} = \sqrt{325/296} \approx 1.05$), die Evaporation wird hingegen stark beeinflusst. Nach Unterabschnitt 2.1.2 wurde die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{\text{reak.}}$ für $(H_2SO_4)_{2-5}$ -Cluster zunächst quantenchemisch berechnet. Dieser Schritt wurde durch den Kooperationspartner ELM ausgeführt. Die Geometrieoptimierung geschah dabei zunächst auf DFT-Niveau ($\omega\text{B97X-D/6-31++G(d,p)}$), bevor dann die Energien *per* DLPNO-CCSD(T_0)/aug-cc-pVTZ bestimmt wurden.^[28] Näherungsweise wird angenommen, dass die Werte von Enthalpie und Entropie im untersuchten Temperaturintervall konstant sind. Über

$$\Delta G_{\text{reak.}} = \Delta G_{i+j} - \Delta G_i - \Delta G_j \quad (4.2)$$

$$= (\Delta H_{i+j} - T\Delta S_{i+j}) - (\Delta H_i - T\Delta S_i) - (\Delta H_j - T\Delta S_j) \quad (4.3)$$

lässt sich die für Gleichung 2.4 nötige Bildungsenthalpie berechnen.^[53] Die weiteren Rechengrößen wurden von OLENIUS bereitgestellt.^[157] Weil der Gasphasensolver jedoch Arrhenius-artige Eingaben erfordert, wurden die Raten nach Gleichung 4.4 angepasst, wobei der Entropieterm (nach Kürzung mit T) in den Vorfaktor geschrieben werden kann:^[28]

$$\gamma_i(i+j) = k(T) = A \times T^{-0.5} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{reak.}}}{RT}\right), \quad (\Delta H_{\text{reak.}} \hat{=} -E_a) \quad (4.4)$$

^{ai}Dies gilt auch für weitere Konformer-abhängige Raten, die im Nachgang an die Arbeit von CELIK eingepflegt wurden und in Tabelle 8 gelistet sind.

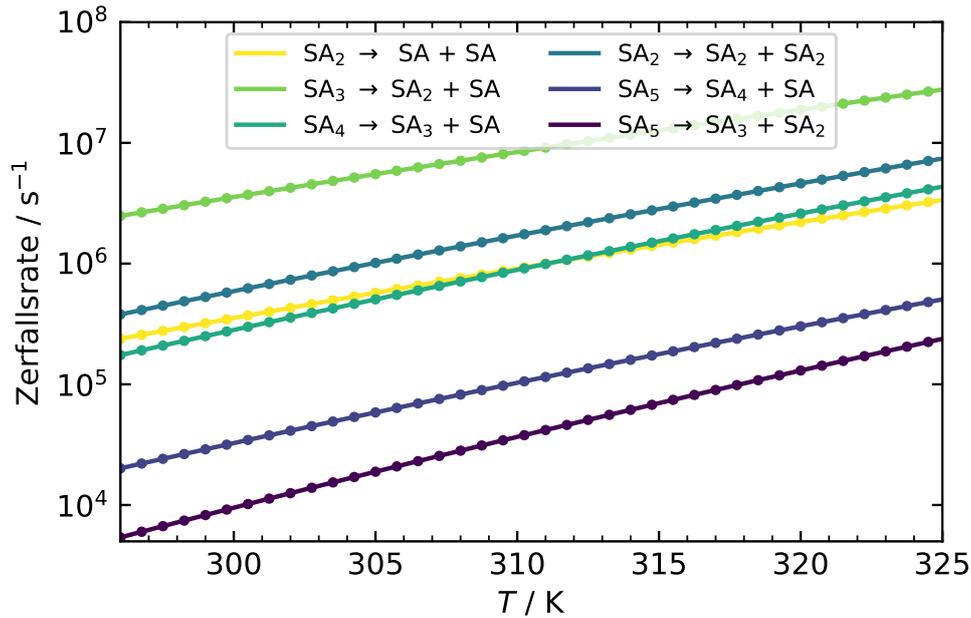


Abbildung 20: Anpassung der temperaturabhängigen Zerfallsraten initialer Cluster. Rohdaten bereitgestellt durch OLENIUS.^[157] SA = Sulfuric Acid, H₂SO₄.

Tabelle 6: Arrhenius-Parametrisierung der Clusterzerfallsraten von Schwefelsäure. SA = Sulfuric Acid, H₂SO₄. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümer-Gesellschaften).

Reaktion	A/s^{-1}	$\Delta H_{\text{reak.}}/ \text{kJ mol}^{-1}$
SA ₂ → 2 SA	5.39×10^{19}	-74.3
SA ₃ → SA ₂ + SA	3.85×10^{19}	-67.7
SA ₄ → SA ₃ + SA	2.21×10^{22}	-89.9
SA ₄ → 2 SA ₂	3.28×10^{21}	-83.3
SA ₅ → SA ₄ + SA	2.84×10^{21}	-90.2
SA ₅ → SA ₃ + SA ₂	4.25×10^{23}	-105.8

Tabelle 6 und Abbildung 20 zeigen die resultierenden Parameter. Dabei wurde berücksichtigt, dass für größere Cluster wie das Pentamer verschiedene Zerfallskanäle möglich sind. Am instabilsten ist demnach das Trimer, die stärkste Temperaturabhängigkeit (stärkste Steigung auf logarithmischer Skala) zeigt die Reaktion (SA)₅ → (SA)₃ + (SA)₂. Unter Verwendung von zuvor erwähnten Skalierungsfaktoren, die multiplikativ in A eingehen, werden nun die in Tabelle 7 zusammengefassten Simulationsbefunde diskutiert. Zunächst werden die Endverteilungen aus der beispielhaften Abbildung 21 betrachtet. Eine Übereinstimmung zum Experiment konnte hier mit einem besten Skalierungsfaktor $\text{BSF} = 0.011$ (hellgrüne Linie) erzielt werden. Die Tatsache, dass der Faktor < 1 ist, bedeutet eine Überschätzung der Evaporation seitens der theoretischen Vorhersage.^[a7] Dies gilt für alle hier untersuchten Konzentrationen, allerdings

^{a7}Die ursächliche Unterschätzung der Bindungsenergie ist für die DLPNO-Methode allerdings bekannt und konsistent zur Literatur.^[57] Es sei angemerkt, dass andere Methoden wie die im nächsten Abschnitt benutzen

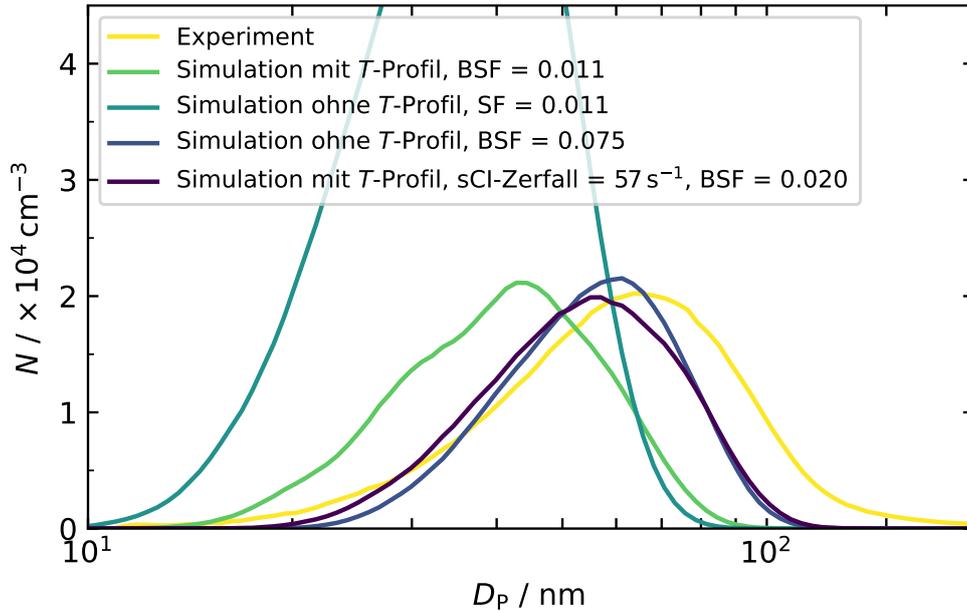


Abbildung 21: PGVs der temperaturabhängigen Simulation bei $t = 460$ s für 46.8 ppb SO_2 . Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/ gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

nimmt der BSF mit geringen Mengen SO_2 nochmals ab. Dies deutet auf eine zusätzlich benötigte Stabilisierung hin und stützt damit die o.g. Vermutung zur Beteiligung organischer Verbindungen. Neben der temperaturabhängigen Simulation sind eine Reihe von Kontrollen aufgetragen, die erst das Ausmaß der korrekten Verwendung der in Unterabschnitt 3.2.2 gemessenen Badgas-Temperaturprofile verdeutlichen. So wurde bei der hellblauen Kurve zu $SF = 0.011$ („ohne T -Profil“) eine konstante Temperatur von 296 K eingestellt, was die Verteilung deutlich verschiebt. Durch die gesenkte Zerfallsrate bei reduziertem T überwinden mehr Teilchen die Cluster-Phase. Folglich konkurrieren diese im anschließenden Wachstumsprozess um das verbleibende Monomer, weshalb bei mehr Partikelkernen die mittlere Größe abnimmt. Die zweite Kontrollsimulation mit $BSF = 0.075$ (dunkelblau) wurde ebenfalls bei einer konstant angenommenen Temperatur durchgeführt, allerdings wurde durch veränderte Skalierungen die Evaporation wieder erhöht und führt zu erneuter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Wenn also die Einbeziehung der Temperatur einerseits oder das künstliche Erhöhen der Faktoren andererseits zu ähnlichen Verteilungen führen, erlaubt dies eine quantitative Abschätzung des Temperatureinflusses. So wurden die Simulationen mit und ohne Temperaturprofil und den entsprechenden Skalierungen für alle SO_2 -Konzentrationen durchgeführt. Aus Tabelle 7 wird deutlich, dass bei der geringsten Konzentration die Einbeziehung oder Vernachlässigung der Temperatur Unterschiede von 254% in den BSFs und damit der Validierung der Raten bewirkt. Mit zunehmender Konzentration steigt das Verhältnis der BSFs an, bei 99.2 ppb

RICC2-Rechnungen gegenteilige Tendenzen haben.^[26] Die Ratensteigerung durch Temperatur würde deren Skalierungsfaktoren also näher auf 1 bringen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Beste Skalierungsfaktoren (BSF) für die Einbindung der theoretisch vorhergesagten Evaporationsraten nicht hydratisierter Schwefelsäure-Cluster. BSF_1 bezieht sich auf Simulationen mit dem experimentell gefundenen Temperaturprofil. BSF_2 sind Gegenproben bei konstanten 296 K. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

$[SO_2]$ / ppb	BSF_1 (mit T -Profil)	BSF_2 ($T = 296$ K)	BSF_2/BSF_1 / %
2.0	0.0026	0.0066	254
4.0	0.004	0.0115	288
14.2	0.008	0.034	425
46.8	0.011	0.075	682
99.2	0.015	0.115	767

sind die Unterschiede mit 767%, also fast einer Größenordnung, dramatisch. Der Grund für die gesteigerte Temperatur-Sensitivität bei hohen Mengen SO_2 -Mengen kann mit der zeitlichen Korrelation aus erhöhter Badgastemperatur und dem Vorliegen der betroffenen Cluster-Spezies erklärt werden. Die in Abbildung C.4 gezeigten Profile verdeutlichen, dass die Konzentrationsmaxima von Schwefelsäure und ihrer Cluster bei hohen Startmengen genau zu Zeiten der erhöhten Temperatur vorliegen. Daher kann diese hier effektiv auf die Evaporationsdynamik einwirken und die größte Sensitivität verursachen. Im Falle von nur 2 ppb SO_2 wird die Schwefelsäure langsamer gebildet. Großteile der frühen Clusterdynamik finden zeitlich erst nach dem Temperaturmaximum der Expansion statt und der Einfluss ist deshalb weniger deutlich. Für die zuvor gestellte Frage zu den Nachweiszeiten, welche für niedrige Konzentrationen erst spät auftraten, muss hier von einem gemischten Mechanismus ausgegangen werden: Das späte Auftauchen ist, wie eben genannt, einerseits mit den verminderten Stoßzahlen zu begründen. Der Temperatureinfluss ist in diesem konkreten Fall zwar geringer als in den hoch konzentrierten Szenarien um 100 ppb, allerdings mit einer Vervielfachung von ca. 2.5 in den Raten immer noch signifikant. Jüngst durchgeführte Messungen von WILSCH bestätigen die Vermutung über eine Abhängigkeit der Temperatur in diesem Konzentrationsbereich. Es konnte gezeigt werden, dass bei variierender Kryostat-Temperatur und damit der Veränderung des experimentellen Temperaturprofils auch bei kleinen und mittleren Mengen von SO_2 die Partikelbildung gehemmt oder beschleunigt werden kann.^[102] Wieder dienten als Indikator die neu eingeführten Zeitprofile, welche sich hinsichtlich Nachweiszeit und relativem Verlauf unterscheiden und variieren ließen. Die letzte Kontrolle in Abbildung 21 überprüft die Tatsache, dass die grüne Verteilung („mit T -Profil“, $BSF = 0.011$) etwas zu weit links liegt und damit zu wenig Masse besitzt. Der Grund für eine Unterschätzung ist in diesem Fall der gesteigerte Abbau des sCI und damit der nicht vollständige Umsatz von SO_2 zu H_2SO_4 . Diese Reaktion kann durch Festlegung auf den Zerfall bei 296 K entkoppelt werden. Infolgedessen ist eine leichte Erhöhung des ursprünglichen BSF von 0.011 auf 0.02 nötig, jedoch nicht eine Versiebenfachung von 0.011 auf 0.075, wie bei der Simulation bei konstant angenommener Temperatur. Daraus kann gefolgert werden, dass die Behandlung der temperaturabhängigen Clusterdynamik tatsächlich die wichtigste Änderung im

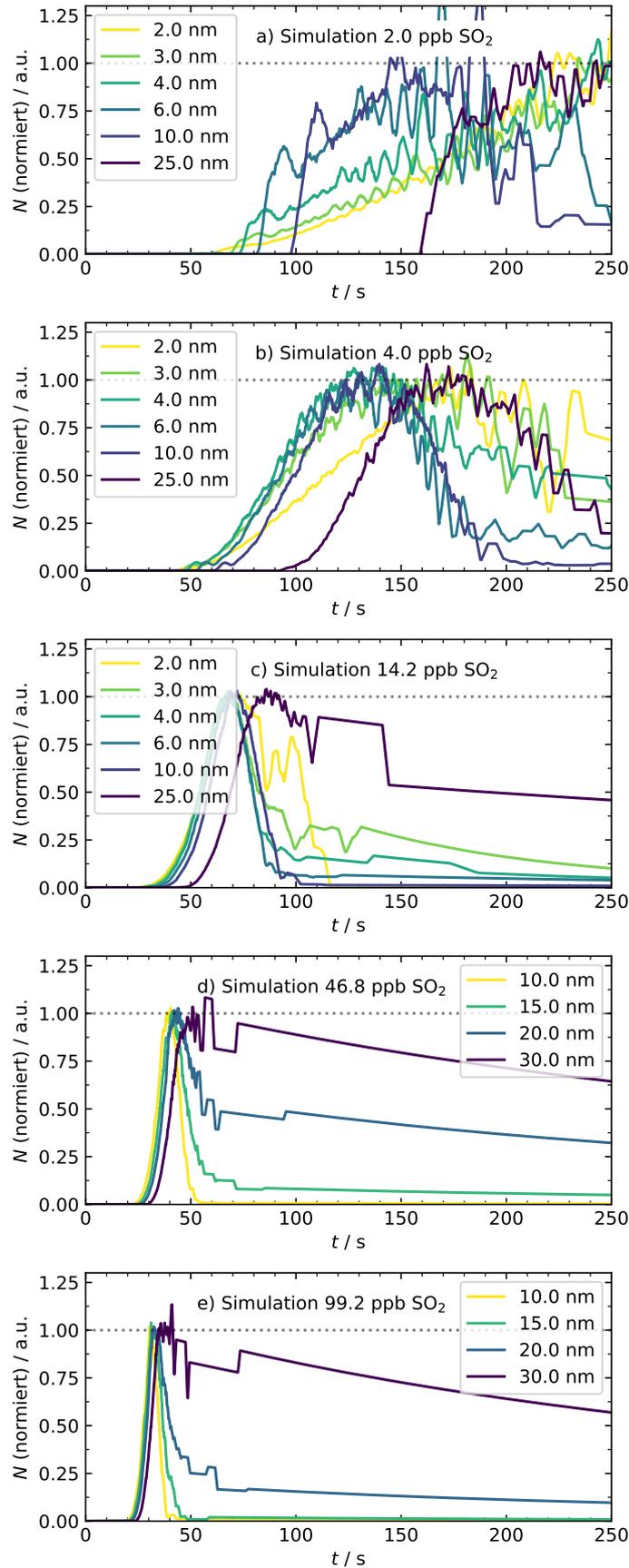


Abbildung 22: Simulierte Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel unterschiedlicher Durchmesser in Abhängigkeit der initialen SO_2 -Konzentration und damit unterschiedlicher Wachstums-Szenarien. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

4. Ergebnisse und Diskussion

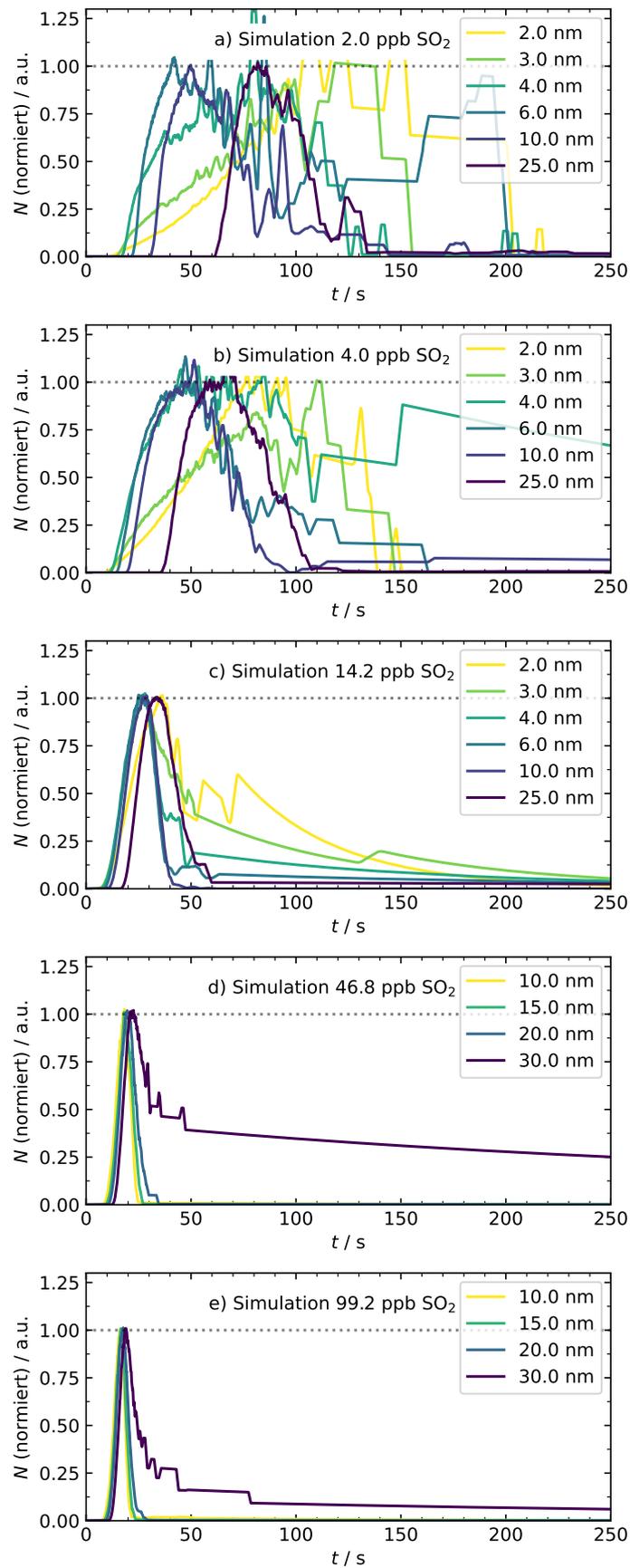


Abbildung 23: Zeitprofile der Kontrollsimulationen bei $T = 296 \text{ K} = \text{const.}$ und erhöhten Skalierungsfaktoren BSF_2 .

Modell ist. Weitere Modifikationen wie das zusätzliche Kondensieren und die Rückgewinnung von Masse können das Ergebnis tendenziell aber noch leicht verbessern.

Die soeben anhand der späten Verteilungen herausgearbeiteten Ergebnisse sollen nun durch den Vergleich mit transienten Zeitprofilen in Abbildung 22 überprüft werden. Diese zeigen verglichen zu den experimentellen Daten (Abbildung 17) deutliche Übereinstimmungen in den generellen Trends. So ist z.B. in **Ausschnitt a)** das Signal ebenfalls sehr verrauscht, was die für Partikelbildung erforderliche Mindestmenge an SO_2 bestätigt. Die gezackte Signalform in den anderen Teilabbildungen ist davon abzugrenzen, da in diesen Fällen aufgrund des sektionalen Ansatzes bestimmte Größenklassen zu gewissen Zeiten (de)populiert werden.^[25] Ferner stimmen die Nachweiszeiten um 100s in vielen Fällen überein. Ausnahme ist hier die Spur bei 25 nm, was allerdings auf leichten Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Endverteilungen beruht. **Teil b)** folgt dem Trend vorverlagerter Detektionszeiten. Auch wird hier bereits der Übergang der sigmoidalen Profile angedeutet, welcher sich im nächsten Konzentrationsfall (**Ausschnitt c)**) fortsetzt und damit konsistent zum Experiment ist. Letztlich werden auch die Befunde der letzten beiden Fälle, also ausgeprägte Maxima und Signalkonvergenz, reproduziert. Abgesehen von Feinheiten beschreibt die Simulation in allen Fällen die transienten Daten. Die Wichtigkeit dieser zusätzlichen Referenz und der Berücksichtigung von Temperaturen zeigt sich zuletzt in den Zeitprofilen der Kontrollsimulationen, siehe Abbildung 23. Die Badtemperatur wurde bei dieser Gegenprobe erneut konstant gehalten. Obwohl die Endverteilungen durch Anwenden künstlich erhöhter Skalierungen BSF_2 zur Übereinstimmung mit den Experimenten gebracht werden konnten, trifft dies für die zugehörigen Zeitprofile dann nicht zu. Vor allem in den ersten drei Fällen findet Partikelbildung deutlich zu früh statt. Einerseits ist dies an den deutlich kleineren Nachweiszeiten zu erkennen, andererseits stimmen die Formen zugehöriger Profile nicht überein: Statt eines langsamen Anwachsens der Partikelzahlen wird der Prozess früher und schneller abgeschlossen.

Bzgl. der in Abbildung 16 definierten Zielsetzung zeigt sich hier der Mehrwert verbesserter exp. Referenzen: Nur bei Verwendung des Temperaturprofils und der neuen Beschreibung von Zerfallsraten werden konsistente Ergebnisse sowohl in der Früh- als auch der Spätphase erhalten.

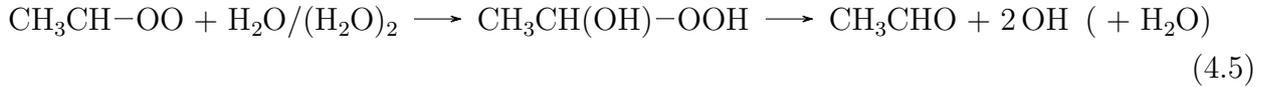
4.2. Aktivierte Partikelbildung im H_2SO_4 - H_2O -System

4.2.1. Kenntnisstand und Vorarbeiten

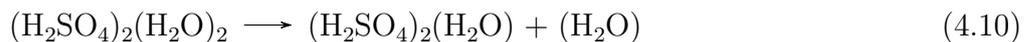
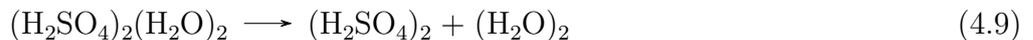
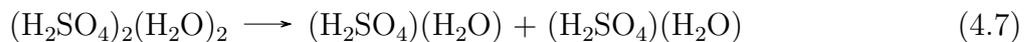
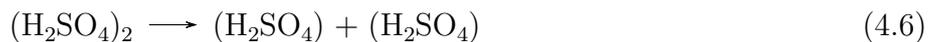
Die große Menge an atmosphärischem Wasser (schätzungsweise 13.000 km^3 als Flüssigkeitsvolumenäquivalent^[87]) begründet dessen Rolle bei der Partikelbildung und motiviert daher Studien zur binären Nukleation im H_2SO_4 - H_2O -System. Auch an der beschriebenen Apparatur fanden hierzu Messungen statt, die wie folgt zu gruppieren sind: Ältere Experimente wurden mit deutlichem Überschuss an SO_2 (1 ppm) durchgeführt und eine Abnahme der Partikelmasse m_{tot} und des mittleren Partikeldurchmessers bei steigendem Wassergehalt wurde beobachtet.^[13,101,158–161] Dies ist zunächst ein Beleg dafür, dass auch im binären System Parti-

4. Ergebnisse und Diskussion

kel hauptsächlich aus H_2SO_4 bestehen. Würde signifikant Wasser kondensieren oder sogar dominieren, müsste die detektierte Gesamtmasse nämlich deutlich ansteigen statt abnehmen.^[ak] Die verminderte Produktion von Schwefelsäure als offensichtlicher Grund der Massenabnahme kann in diesem Fall durch die Abfang-Reaktion des sCI mit Wasser erklärt werden.^[26,27,163]



Die Tatsache, dass diese Reaktion trotz der laut Tabelle 8 geringeren Rate konkurrenzfähig gegenüber der Oxidation von SO_2 ist, liegt an den hohen eingesetzten Wassermengen von 5 bis zu 20 mbar. Neuere Messreihen fanden in Kooperation mit CELIK^[27] statt und bilden die zweite Gruppe der Messkampagnen. Durch Einsatz von geringer bis mittlerer Menge SO_2 ist dieses nun die limitierende Substanz und der Massenverlust durch Abfangen der sCI spielt nicht mehr die alleinige Hauptrolle, auch wenn er noch leicht ausgeprägt ist. Es konnte hier als wichtiger Befund eine Verschiebung der finalen PGVs hin zu mehr Partikeln, dafür aber mit geringeren Durchmessern beobachtet werden. Ein solches Beispiel wird später in Abbildung 24 im Zusammenhang mit Simulationsresultaten gezeigt. Wie in Unterabschnitt 4.1.4 angemerkt, spricht eine solche Umverteilung bei annähernd konstanter Gesamtmasse für die Stabilisierung initialer Cluster, für die dann weniger Monomer pro Wachstumskeim übrig ist. Plausible Mechanismen für eine Aktivierung von H_2SO_4 -Clustern durch Beteiligung von Wasser wurden von KURTÉN *et al.* diskutiert.^[164] Einerseits eröffnet die Bindung von H_2O neue Moden zur Dissipation von Überschussenergie, andererseits erhöht sich mit Wasser die Anzahl möglicher Dissoziationskanäle von 1 auf 4, wie am Beispiel des Schwefelsäure-Dimers gezeigt wird (Gleichung 4.6 bis Gleichung 4.10).



^{ak}Die prinzipiell zur Verfügung stehende Wassermenge ist mit ca. $5\text{-}15 \text{ gm}^{-3}$ (je nach Temperatur T und relativer Luftfeuchtigkeit RH)^[87] zunächst 10^4 bis 10^6 mal größer als jene, die man gemäß Abbildung 19, Teil c) bei der Umsetzung einiger ppb SO_2 zu Schwefelsäure erwarten kann (dort lag die Massenkonzentration im $\mu\text{g m}^{-3}$ -Bereich). Ob letztlich Nukleation/Kondensation möglich ist, hängt jedoch von den Stoffeigenschaften wie Dichte und Oberflächenspannung ab. Für Wasser ergibt sich erst ab einer Luftfeuchtigkeit von ca. $> 80\%$ eine ausreichende Sättigung, um auf verschiedene Sulfatkeime mit $D_P \approx 100 \text{ nm}$ zu kondensieren.^[162] Werden kleinere Startkeime vorgelegt, so müsste aufgrund der stärkeren Oberflächenkrümmung die H_2O -Sättigung sogar weiter erhöht werden. Solche hohen Werte liegen außerhalb des an der AZ einstellbaren Bereichs der Luftfeuchtigkeit, weshalb hier signifikantes Wachstum durch H_2O -Kondensation sehr wahrscheinlich verhindert wird.

Die beiden letzten Reaktionen laufen wegen der schwächeren Bindung von H_2O - H_2SO_4 gegenüber H_2SO_4 - H_2SO_4 bevorzugt ab und entfernen mit dem Wasser-Fragment überschüssige Energie.^[164] Weil bei atmosphärischen Bedingungen etwa 10^8 Stöße pro Sekunde zwischen beiden Stoffen stattfinden,^[164] wird ein Cluster stetig durch Wasser thermalisiert. D.h., der gezeigte Mechanismus kann auch beim nächsten Wachstumsschritt, z.B. für das Trimer, wiederholt werden. Die sich daraus ergebenden und deutlich verminderten Evaporationsraten sowie der Einfluss auf die Simulationsergebnisse werden im nächsten Abschnitt genauer vorgestellt.

4.2.2. Beeinflussung von Partikel-Endverteilungen unter erhöhter Luftfeuchtigkeit und Vergleich zu kinetischer Simulation

Die hier vorgestellten Ergebnisse basieren einerseits auf den grundlegenden Simulationen von CELIK,^[27] einige Feinheiten im Modell wurden aber später nachjustiert. Analog zum vorherigen Unterabschnitt 4.1.4 ist zunächst eine Aktualisierung der von Feuchtigkeit betroffenen Raten sinnvoll.

Beginnend mit der Gasphase ist der o.g. Abbau von Criegee-Intermediaten durch Wasser wichtig und zugehörige Literaturwerte sind in Tabelle 8 gelistet. Zwei klare Trends können entnommen werden: *anti*-Konformere reagieren schneller als *syn*-CIs und die Reaktion mit dem Wasser-Dimer ist deutlich schneller als mit dem Monomer. Grundlage dieser Abstufung ist die Fähigkeit zur Ausbildung eines zyklischen Adduktes, bei dem ein Protonentransfer vom Wasser zum Sauerstoff der Carbonyloxid-Gruppe stattfindet. Die Energie dieses Übergangszustands wird dabei durch die Zugänglichkeit des C_α -Atoms (*syn/anti*) und die Ringspannung ($H_2O/(H_2O)_2$) bestimmt.^[163,165,166] Die Verwendung der *anti*-Raten ist hier erneut sinnvoll, weil nach vorheriger Argumentation dieses Konformer bevorzugt vorliegen sollte, aber gleichzeitig in Anwesenheit von Wasser schnell verbraucht wird und damit die Massenverluste erklärt. Hinsichtlich der sehr schnellen Reaktion mit $(H_2O)_2$ und der daraus folgenden Bedeutung muss der Dimer-Anteil als Funktion des nominell eingefüllten Wasser-Partialdrucks bekannt sein. Hier wurde anders als in der Vorarbeit von CELIK ein mit der Wasser-Gesamtmenge quadratisch anwachsender $(H_2O)_2$ -Anteil nach CHAO *et al.* verwendet (vgl. Abbildung C.5), da Literaturwerte für k_{obs} ebenfalls quadratisch von RH anhängen.^[167,168] Aus den zusammengetragenen Literaturwerten geht eine bestimmte Streuung hervor und eine Anpassung der Vorhersagen ist daher im Sinne eines Skalierungsfaktors für die Reaktionen mit Wasser abermals ein wichtiger Zwischenschritt. Es wurden daher Simulationen mit unterschiedlichem Faktor SF_{H_2O} durchgeführt und bei jeder Skalierung die relative Massenabweichung zum Experiment berechnet (siehe Unterabschnitt C.5). Aus den Analysen bei allen Luftfeuchtigkeiten kann so der Skalierungsfaktor für die Abbaureaktion bestimmt werden, der das globale Minimum der Abweichungen repräsentiert und damit in allen Szenarien den zusätzlichen sCI-Verbrauch in Anwesenheit von Wasser mit der gleichen Gewichtung beschreibt. Es ergaben sich daraus die Raten $k(sCI + H_2O) = 1.84 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k(sCI + (H_2O)_2) = 8.67 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, welche 9% ($BSF_{H_2O} = 0.09$) der Werte von LIN *et al.* entsprechen.

Tabelle 8: Bimolekulare Reaktionsraten der C₂-Criegee-Intermediate.

Quelle	Methodik	Konformer	$k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
sCI + H ₂ O			
ANGLADA <i>et al.</i> ^[163]	TST-Rechnung	<i>anti</i>	$1.53 \cdot 10^9$ [<i>al</i>]
ANGLADA <i>et al.</i> ^[163]	TST-Rechnung	<i>syn</i>	$2.55 \cdot 10^4$
TAATJES <i>et al.</i> ^[21]	Photoionisations-TOF-MS	<i>anti</i>	$6.02 \cdot 10^9$
LIN <i>et al.</i> ^[165]	TST-Rechnung	<i>anti</i>	$2.05 \cdot 10^{10}$
LIN <i>et al.</i> ^[165]	TST-Rechnung	<i>syn</i>	$1.19 \cdot 10^5$
SHEPS <i>et al.</i> ^[166]	Transiente UV-Absorption	<i>anti</i>	$1.45 \cdot 10^{10}$
SHEPS <i>et al.</i> ^[166]	Transiente UV-Absorption	<i>syn</i>	$1.20 \cdot 10^8$
CELIK ^[27]	Kinetische Simulation	<i>anti</i>	$3.00 \cdot 10^8$ [<i>am</i>]
Diese Arbeit, CARLSSON <i>et al.</i> ^[26]	Kinetische Simulation	<i>anti</i>	$1.84 \cdot 10^9$ [<i>an</i>]
sCI + (H ₂ O) ₂			
CHAO <i>et al.</i> ^[167]	Transiente UV-Absorption	[<i>ao</i>]	$3.91 \cdot 10^{12}$
LIN <i>et al.</i> ^[165]	TST-Rechnung	<i>anti</i>	$9.64 \cdot 10^{12}$
LIN <i>et al.</i> ^[165]	TST-Rechnung	<i>syn</i>	$1.54 \cdot 10^{10}$
CELIK ^[27]	Kinetische Simulation	<i>anti</i>	$7.80 \cdot 10^{11}$
Diese Arbeit, CARLSSON <i>et al.</i> ^[26]	Kinetische Simulation	<i>anti</i>	$8.67 \cdot 10^{11}$
sCI + SO ₂			
TAATJES <i>et al.</i> ^[21]	Photoionisations-TOF-MS	<i>anti</i>	$4.03 \cdot 10^{13}$
TAATJES <i>et al.</i> ^[21]	Photoionisations-TOF-MS	<i>syn</i>	$1.45 \cdot 10^{13}$
SHEPS <i>et al.</i> ^[166]	Transiente UV-Absorption	<i>anti</i>	$1.32 \cdot 10^{14}$
SHEPS <i>et al.</i> ^[166]	Transiente UV-Absorption	<i>syn</i>	$1.75 \cdot 10^{13}$
sCI + CH ₃ CHO			
CARLSSON ^[24]	FTIR	<i>anti</i>	$2.01 \cdot 10^{12}$ [<i>ap</i>]
CARLSSON ^[24]	FTIR	<i>syn</i>	$7.22 \cdot 10^{11}$

Ausgehend von diesem Zwischenergebnis wird nun der Zerfall hydratisierter Schwefelsäure-Cluster der Form (H₂SO₄)_{i+j}(H₂O)_{n+m} betrachtet. Wie bereits erklärt, werden über die Cluster-

^{al}In der Quelle wurden zwei Zerfallskanäle angegeben, es wurde nur der schnellere genutzt. Gilt auch für das *syn*-Konformer.

^{am}Skalierung der Werte von ANGLADA *et al.* (Monomer) und CHAO *et al.* (Dimer) jeweils auf 20%.

^{an}Skalierung der Werte von LIN *et al.* auf 9%. Gilt auch für Reaktion mit (H₂O)₂.

^{ao}Dieser Wert wurde für das C₁-CI ermittelt, für das keine *syn-anti*-Einteilung existiert. Der Wert wird eingeführt, da er in der Arbeit von CELIK verwendet wurde.^[27]

^{ap}Basierend auf dem o.g. Wert von TAATJES *et al.* und aus relativkinetischen Messungen bestimmten Verhältnis $k_{\text{SO}_2}/k_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 20$.^[24] Gilt ebenso für das *syn*-Konformer.

Tabelle 9: Effektive Zerfallsraten ($\gamma_{i+j \rightarrow i,j}^{\text{eff}}$) für hydratisierte H_2SO_4 -Cluster bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit (RH) und basierend auf zwei unterschiedlichen quantenchemischen Näherungsmethoden. Zugehörige Skalierungsfaktoren (BSF) sind jene, bei denen die beste Übereinstimmung mit experimentellen Partikelverteilungen bei $t = 460$ s erzielt wurde. SA = Sulfuric Acid, H_2SO_4 . Adaptiert nach CARLSSON *et al.*^[26] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis nach *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 10, 4239–4244. © 2020 American Chemical Society).

Method	Reaktion	$p_{H_2O, \text{tot}}$ $RH_{295\text{K}}$	10 ppm <0.01%	5 mbar 18.9%	10 mbar 37.8%	15 mbar 56.7%	20 mbar 75.6%
RICC2	$SA_2 \longrightarrow 2 SA$		$5.15 \cdot 10^3$	$2.42 \cdot 10^3$	$1.45 \cdot 10^3$	$1.00 \cdot 10^3$	$7.61 \cdot 10^2$
	$SA_3 \longrightarrow SA_2 + SA$		$1.37 \cdot 10^5$	$6.21 \cdot 10^2$	$2.35 \cdot 10^2$	$1.71 \cdot 10^2$	$1.52 \cdot 10^2$
	$SA_4 \longrightarrow SA_3 + A$		$4.66 \cdot 10^3$	$2.91 \cdot 10^3$	$6.49 \cdot 10^3$	$1.15 \cdot 10^4$	$1.79 \cdot 10^4$
	$SA_4 \longrightarrow 2 SA_2$		$2.58 \cdot 10^4$	$1.50 \cdot 10^2$	$1.90 \cdot 10^2$	$3.00 \cdot 10^2$	$4.00 \cdot 10^2$
	$SA_5 \longrightarrow SA_4 + SA^{[aq]}$		$4.91 \cdot 10^4$	$2.11 \cdot 10^3$	$4.60 \cdot 10^3$	$8.14 \cdot 10^3$	$1.27 \cdot 10^4$
	$SA_5 \longrightarrow SA_3 + SA_2^{[ar]}$		$1.63 \cdot 10^4$	–	–	–	–
	BSF, 100 ppb SO_2		3	8.5	7.5	6.25	5
BSF, 10 ppb SO_2		0.525	0.90	0.70	0.60	0.50	
DLPNO	$SA_2 \longrightarrow 2 SA$		$1.48 \cdot 10^5$	$1.46 \cdot 10^5$	$1.35 \cdot 10^5$	$1.22 \cdot 10^5$	$1.11 \cdot 10^5$
	$SA_3 \longrightarrow SA_2 + SA$		$4.90 \cdot 10^6$	$4.85 \cdot 10^6$	$3.79 \cdot 10^6$	$2.44 \cdot 10^6$	$1.58 \cdot 10^6$
	$SA_4 \longrightarrow SA_3 + SA$		$2.90 \cdot 10^4$	$3.30 \cdot 10^4$	$5.13 \cdot 10^4$	$9.34 \cdot 10^4$	$1.60 \cdot 10^5$
	$SA_4 \longrightarrow 2 SA_2$		$1.99 \cdot 10^5$	$2.27 \cdot 10^5$	$2.92 \cdot 10^5$	$3.74 \cdot 10^5$	$4.60 \cdot 10^5$
	$SA_5 \longrightarrow SA_4 + SA$		$1.78 \cdot 10^4$	$1.79 \cdot 10^5$	$2.37 \cdot 10^5$	$3.22 \cdot 10^5$	$3.22 \cdot 10^5$
	$SA_5 \longrightarrow SA_3 + SA_2$		$1.27 \cdot 10^3$	–	–	–	–
	BSF, 100 ppb SO_2		0.25	0.065	0.0285	0.016	0.01
BSF, 10 ppb SO_2		0.04	0.006	0.0028	0.0015	0.001	

Strukturen die thermochemischen Daten extrahiert und in Evaporationsraten konvertiert. Es muss angemerkt werden, dass das hier besprochene Teilprojekt zeitlich zu Beginn der Promotion und damit vor dem Umbau der Apparatur und der Temperaturcharakterisierung bearbeitet wurde. Ferner ist eine einfache Arrhenius-Parametrisierung zur Temperaturabhängigkeit hydratisierter Spezies deutlich schwieriger als für trockene, da sich mit der Temperatur die Luftfeuchte und damit die zwischenzeitliche Hydratpopulation ändern würde.^[51] Die in Tabelle 9 gezeigten Befunde gelten daher nur für 295 K und stellen somit einen Grenzwert dar: Die in diesem Abschnitt besprochenen BSFs unter Beteiligung von Wasser sind infolgedessen qualitativ zu groß.

^{aq}Für das Pentamer lagen nur Raten für trockene Bedingungen vor. Die Werte bei Zugabe von Wasser wurden erhalten, indem die aus der CNT berechnete Verdampfungsrate auf die quantenchemische Tetramer-Rate angepasst wurde. Diese Interpolation lieferte dann die Pentamer-Rate.

^{ar}Dieser Zerfallskanal konnte nicht wie eben beschrieben durch Interpolation aufgefüllt werden, da im klassischen Bild nur Monomerevaporation angenommen wurde.

4. Ergebnisse und Diskussion

Würden die temperaturabhängigen Daten tatsächlich vorliegen, würde die Evaporation in der Frühphase angehoben und die wahren Skalierungsfaktoren müssten zur Kompensation reduziert werden. Die genannten Raten sind außerdem doppelt in Tabelle 9 gelistet, da seitens der Kooperationspartner ELM und OLENIUS in diesem Projekt zwei Datensätze zur Verfügung standen. Einerseits wurden ältere Strukturen gemäß des RICC2/aug-cc-pV(T+d)Z//B3LYP/CBSB7-Schemas zuerst auf DFT-Niveau voroptimiert, bevor dann mit der RICC2-Methode die Cluster-Energien ermittelt wurden.^[169] Ein neuerer Datensatz basiert auf der Nachoptimierung der Ausgangsstrukturen und anschließender Einzelrechnung auf dem hohen DLPNO-CCSD(T)-Niveau (DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97X-D/6-31++G(d,p)).^[26] Wie außerdem zu erkennen ist, wird nicht für jedes Hydrat eine separate Evaporationsrate angegeben, sondern für jedes Schwefelsäure-Oligomer wird ein Einzelwert als effektive Zerfallsrate $\gamma_{i+j \rightarrow i,j}^{\text{eff}}$ bestimmt. Dies gelingt, indem die Einzelraten jedes Clusters entsprechend der bei einer bestimmten RH vorliegenden Hydratpopulation gemäß Gleichung 4.11 gewichtet werden:^[26,54,169]

$$\gamma_{i+j \rightarrow i,j}^{\text{eff}} = \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} \sum_{m=0}^{n_{\text{max}}-n} \gamma_{i+j,n+m \rightarrow i,n;j,m} f_{i+j,n+m}. \quad (4.11)$$

$\gamma_{i+j,n+m \rightarrow i,n;j,m}$ entspricht den einzelnen Raten zu den Zerfallskanälen $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{i+j}(\text{H}_2\text{O})_{n+m} \longrightarrow (\text{H}_2\text{SO}_4)_i(\text{H}_2\text{O})_n + (\text{H}_2\text{SO}_4)_j(\text{H}_2\text{O})_m$, deren Gewichtung über $f_{i+j,n+m}$ geschieht. Gemäß den von HENSCHERL *et al.* bestimmten Hydratpopulationen sind z.B. bei $RH < 0.01\%$ fast alle Cluster unhydratisiert,^[54] während mit steigender Feuchtigkeit die mittlere Anzahl an gebundenen Wassermolekülen hier maximal auf 5 steigt. In einer neueren Arbeit von RASMUSSEN *et al.* wird diese Verschiebung der Population qualitativ reproduziert, allerdings gehen die Autoren auf Grundlage ihrer Hydratverteilung davon aus, dass möglicherweise mehr als fünf Wassermoleküle in Schwefelsäure-Trimeren und -Tetrameren gebunden werden könnten.^[170] Mit dem gehäuftem Vorkommen hydratisierter Spezies bei hoher RH steigt auch die entsprechende Gewichtung der Strukturen und zugehörigen Raten. Es lassen sich dabei prinzipiell zwei unterschiedliche Trends erkennen: In beiden Datensätzen wird im trockenen Fall dem Trimer die mit Abstand höchste Zerfallsrate zugeordnet, sodass dieser Schritt für die Partikelbildung reaktionsbestimmend wird. Die aus RICC2-Rechnungen vorhergesagte Reduktion ist bereits bei 5 mbar dramatisch und ändert sich dann nur noch langsam. Die DLPNO-basierte Vorhersage weist prinzipiell höhere Raten auf und die Abnahme der Trimer-Evaporation ist hier moderat. Der Effekt, dass DLPNO-Rechnungen zu hohe Evaporationsraten liefern, beruht, wie schon erwähnt, auf der Unterschätzung der Bindungsenergie und ist ein literaturbekanntes Problem.^[53,55,57] Speziell für größere Cluster summiert sich dieser systematische Effekt/Fehler, sodass er die Raten größerer Schwefelsäurecluster bei hoher RH (viele gebundene H_2O) ansteigen lässt. Entsprechend zeigen die in Tabelle 9 ebenfalls angegebenen besten Skalierungsfaktoren (BSF) für Schwefelsäurezerfallsraten einen systematischen Trend, der die Überschätzung der Vorhersage zu kompensieren versucht. Die Ableitung dieser BSFs basiert wie im vorherigen Abschnitt auf der bestmög-

chen Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Endverteilung bei $t = 460$ s. Ein exemplarischer Fall ist für 100 ppb Schwefeldioxid in Abbildung 24 gezeigt. Die gemessenen und simulierten Daten stimmen darin auf einem quantitativen Niveau überein. Neben der genannten Massenabnahme ist vor allem die Verschiebung zu höheren Gesamtpartikelzahlen spannend. Sie kann durch den Vergleich mit der Simulation und o.g. Zerfallsraten molekular als Stabilisierung durch Bindung von Wasser an Schwefelsäure gedeutet werden. Demnach verdeutlicht auch dieses Projekt den Mehrwert quantenchemisch abgeleiteter Raten gegenüber einer rein empirischen Parametrisierung. Für weitere Vergleiche dieser Art (zwischen 3 und 1000 ppb SO_2) wird an dieser Stelle auf die Arbeit von CELIK verwiesen.^[27]

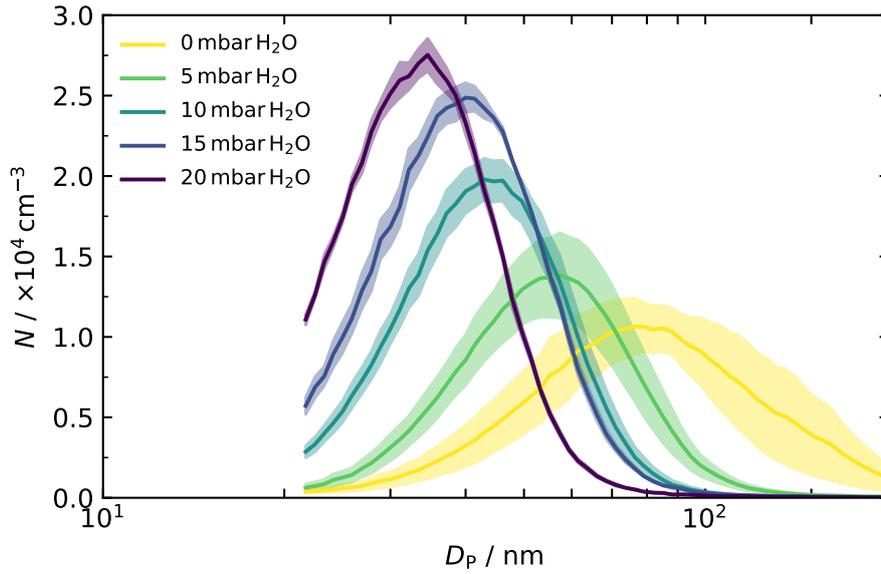
Weiterhin ist für die RICC2-Methode der umgekehrte Trend, also das Überschätzen von Bindungsenergien und folglich unterschätzte Evaporation, bekannt und zeigt sich auch hier in den gefundenen Werten mit BSF nahe 1 oder maximal einer Größenordnung darüber. Die Abweichung einer Größenordnung ist dabei im Rahmen der zu erwartenden Fehlertoleranz, die sich aus typischen Abweichungen der Energierechnungen im Bereich um ungefähr 1 kcal mol^{-1} ergibt.^[26,54] Diese relativ geringe Abweichung von $BSF = 1$ ist überraschend, da RICC2 eigentlich die einfachere/weniger rechenintensive Methode ist und daher eine Fehlerkompensation für die vermeintlich besseren Vorhersagen verantwortlich sein könnte. Hinweise für diese Vermutung liefern die bei den jeweiligen Simulationen eingesetzten Sättigungsdampfdrücke, die mit den BSF in Zusammenhang stehen. Wie in Unterabschnitt C.6 ausführlicher geschildert, folgen diese im Falle der DLPNO-basierten Simulationen dem literaturbekannten Trend, während die Dampfdrücke der RICC2-Simulationen einen abweichenden Verlauf zeigen.^[26]

4.2.3. Anwendung von Echtzeitmessungen der Partikeldynamik unter erhöhter Luftfeuchtigkeit

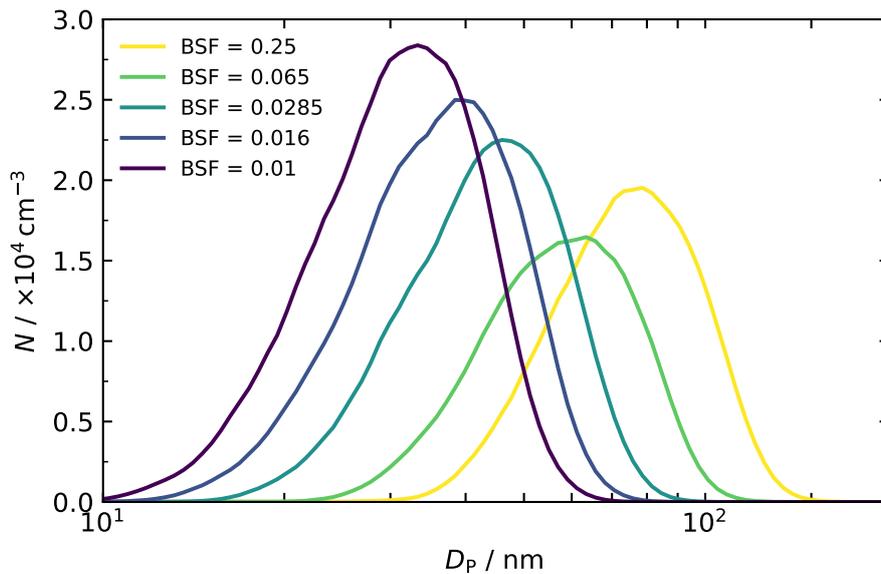
Zur Absicherung der ursprünglichen Befunde wurden nach dem Umbau der Apparatur Konzentrations-Zeitprofile unter erhöhter rel. Luftfeuchtigkeit gemessen. Teile dieser Daten wurden in Kooperation mit HEITLAND und TÖDTER erhoben.^[143,171] Besonders in der erstgenannten Arbeit finden sich weitere Datensätze (z.B. Profile bei zusätzlichen Durchmessern).

Wie in Unterabschnitt 4.1.2 erwähnt, eignen sich langsam wachsende Systeme mit nur wenig SO_2 , um eine Aktivierung der Nukleation/Partikelbildung anzuzeigen. Abbildung 25 enthält beispielhafte Profile für Partikel des Durchmessers $D_P = 4 \text{ nm}$ bei einer Ausgangskonzentration von etwa 4 ppb Schwefeldioxid. Als potentielle Indikatoren kommen solche Durchmesser in Frage, die sensitiv auf mögliche Änderungen des Systems reagieren. Spezies von 2–3 nm wären hier eine weitere Option. Aus verschiedenen Gründen wurde allerdings die nächstgrößere Fraktion bei 4 nm ausgewählt. Einerseits erreicht der Detektor hier die volle Nachweiseffizienz, andererseits ist bei diesem Durchmesser der Verlauf ohne Wasserzugabe klar sigmoidal und sehr gut reproduzierbar. Es muss auch berücksichtigt werden, ob die Signalentstehung, also die Vergrößerung von Keimen durch das Arbeitsfluid, von der Feuchtigkeit abhängt. Für sehr kleine Partikel ($D_P \lesssim 2 \text{ nm}$) ist dies tatsächlich der Fall.^[172] Auch deshalb ist die Auswahl von

4. Ergebnisse und Diskussion



(a) Experimentelle PGVs, gemessen bei $t = 460$ s. Alte Datensätze aus 2015 gemessen von BAEHR^[161] und als Referenz benutzt in der Arbeit von CELIK^[27] und in CARLSSON *et al.*^[26] Werte zu $D_p \lesssim 21$ nm sind nicht aufgetragen, da sie außerhalb des Messbereiches des hier benutzen LDMA 3081 lagen.



(b) Zugehörige Simulation (Farbe entspricht der Wassermenge aus Teil a)) mit den in Tabelle 9 angegebenen Evaporationsraten hydratisierter Cluster und zugehörigen BSF (DLPNO-Datensatz).

Abbildung 24: Verschiebung einer Partikelgrößenverteilung bei erhöhter RH und damit zunehmender Cluster-Stabilisierung. Beispieldatensatz für 100 ppb SO_2 , für weitere Auftragungen siehe Masterarbeit von CELIK.^[27]

4 nm als nächst größere Spezies gerechtfertigt und garantiert somit einen verlässlichen Verlauf, der auf realen Partikeldynamiken und nicht auf möglichen Artefakten beruht.

Für die ersten/trockenen Szenarien werden die zuvor gemachten Beobachtungen reproduziert.

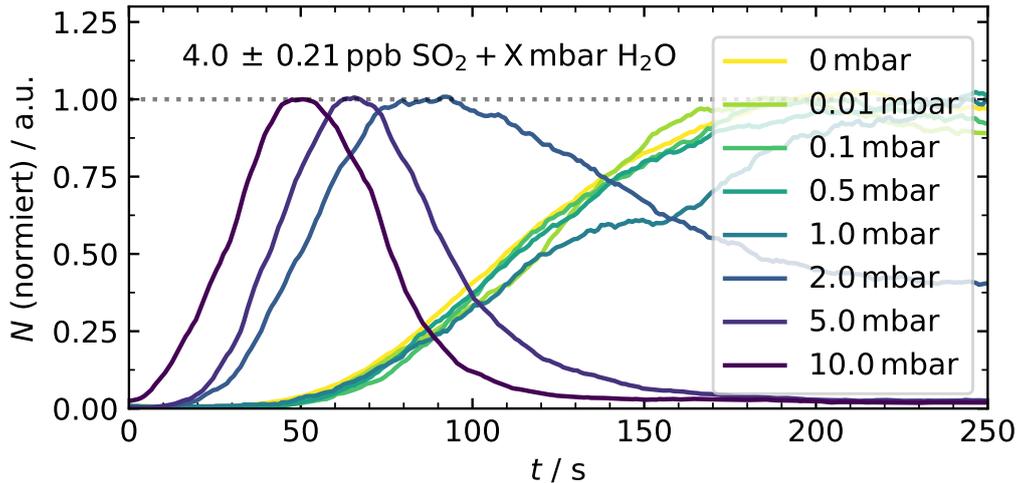


Abbildung 25: Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel mit $D_P = 4$ nm und einer initialen SO_2 -Konzentration von 4 ppb. Durch Variation des zugegebenen Wasserpartialdrucks wird Partikelbildung aktiviert. Datensätze wurden ggf. gemittelt und geglättet. Weitere Auftragungen sind in der Arbeit von HEITLAND zu finden.^[143]

Dies betrifft die Nachweiszeiten von etwa $t_{5\%} \approx 50$ -70 s und ein Einstellen des konstanten Plateaus ab etwa 200 s. Offenbar ist die relative Luftfeuchte in diesen Fällen noch zu gering, um signifikante Hydratisierung zu bewirken und damit in die Nukleationsdynamik einzugreifen. Diese Beobachtung gilt bis zu einer zugefügten Menge von etwa 1 mbar. Die weitere Erhöhung des Wasserpartialdrucks führt ab ca. 2 mbar zu einer ersten Abweichung: Zum einen werden Partikel der ausgewählten Indikator-Größenklasse deutlich früher gebildet (ab etwa 30 s). Dies gilt auch für weitere, hier nicht dargestellte Durchmesser (vgl. HEITLAND^[143]). Zum anderen ändert sich der relative Zeitverlauf und geht über ein kurzzeitiges Plateau (um ca. 90 s) in eine abfallende Flanke über. Basierend auf einer von HENSCHEL *et al.*^[54] angegebenen Formel und den zugehörigen freien Bildungsenthalpien wurden konkrete Hydratpopulationen für die hier benutzten Wasserpartialdrücke berechnet (siehe Abbildung C.8). Für alle Partialdrücke < 0.1 mbar sind die Strukturen unhydratisiert. Das Tetramer zeigt einen Übergang bei 0.5 mbar und das wegen der hohen Zerfallsrate reaktionsbestimmende Trimer enthält ab etwa 1 bis 2 mbar mehrere Wassermoleküle und wird daher stabilisiert. Das Einsetzen theoretisch vorhergesagter Hydratisierung fällt also mit dem beobachteten Übergang der Profilform zusammen. Dieser Trend kann weiter fortgesetzt werden, indem die Wassermenge sukzessiv auf 5 und 10 mbar erhöht wird. Die entsprechenden Profile weisen in diesen Fällen ausgeprägte Maxima auf, deren Absolutzahlen mit steigender Feuchtigkeit zunehmen. In der normierten Darstellung äußert sich dies durch die offenbar glatter erscheinenden Kurven. Wenn also zwischenzeitlich mehr Partikel vorliegen, müssen diese auch aus einer erhöhten Anzahl an stabilen Startclustern hervorgegangen sein, was die Hypothese einer Stabilisierung in der Startphase untermauert. Dieser Befund eines Übergangs vom sigmoidalen zum „peak“-artigen Profil infolge erhöhter Luftfeuchtigkeit wird

4. Ergebnisse und Diskussion

qualitativ durch die Studie von CHEN *et al.* gestützt,^[147] auch wenn darin Methansulfonsäure statt normaler Schwefelsäure genutzt wurde.^[as] Zur internen und zusätzlichen Absicherung wurden transiente PGV durch schnelle Scans aufgenommen, siehe Abbildung C.3. Diese weisen ebenfalls auf eine beschleunigte Partikelbildung und Stabilisierung hin, weil einerseits transiente Größenverteilungen früher erscheinen. Andererseits zeigen die späten Scans, also solche nahe der Endverteilung, die bekannte Verschiebung zu erhöhter Anzahl und gleichzeitig kleinerem Durchmesser an.

4.3. Weitere Additiva zur aktivierten H₂SO₄-Partikelbildung

Die Möglichkeit zur sukzessiven Aktivierung der Partikelbildung mittels beigefügten Additiva wird nun testweise auf weitere atmosphärische Stoffe ausgeweitet.

4.3.1. Aktivierte H₂SO₄-Partikelbildung unter Zugabe von HCOOH

Der einfachste Vertreter aus der Klasse der Carbonsäuren ist Ameisensäure (HCOOH). Atmosphärische Bedeutung kommt dieser Substanz durch ihre gegenüber anderen organischen Säuren erhöhte Emissionsrate zu,^{[173],[at]} wobei Verbrennung von Biomasse und Vegetation die Hauptquellen sind.^[174] Daneben hat die Verwendung von HCOOH im Rahmen dieser Arbeit und der Bachelorarbeit von HEITLAND^[143] zwei praktische Gründe: Aus Rechnungen ist zwar bekannt, dass besonders Dicarbonsäuren stabile Komplexe mit H₂SO₄ formen, was sie zu spannenden Kandidaten macht. Allerdings wären diese Dicarbonsäuren mit den hier zur Verfügung stehenden Messgeräten aufgrund eines geringen Dampfdrucks vermutlich nur schwer quantitativ in die Apparatur einzufüllen. Die leicht flüchtige Ameisensäure mit $p_{\text{HCOOH}}(298 \text{ K}) = 57.5 \text{ mbar}$ ^[175] umgeht dieses Problem. Weiterhin wurde eine erneute Kooperation mit ELM bei der Planung bedacht. Für potentielle Rechnungen zu größeren Clustern mit bis zu 10 Molekülen würde hier die Auswahl einfacher Startstrukturen den Rechenaufwand reduzieren und damit das Vorgehen ebenfalls rechtfertigen.

Vor der eigentlichen Partikelmessung gehört zur Konzeption auch hier eine erneute Betrachtung möglicher Konkurrenzreaktionen. Tabelle 10 enthält die Abfangreaktion durch Ameisensäure, deren Rate gegenüber der Oxidation von SO₂ um eine Größenordnung erhöht ist. Unter Berücksichtigung möglicher sCI-Ausbeuten besteht daher bereits ab ca. 100 ppb zugeführter Ameisensäure keine Chance auf die Produktion von Schwefelsäure! Erste Testmessungen hierzu verliefen tatsächlich ohne Ausbildung einer PGV. Gleichzeitig ist das Fehlen von Partikeln in diesem Experiment sowie in Blindversuchen ohne SO₂ ein wichtiger Beleg dafür, dass die Reaktionsprodukte im gewählten Konzentrationsbereich nicht eigenständig nukleieren. Tatsächlich wird diesem aus der Reaktion von C₂-sCI und HCOOH gebildeten Hydroperoxid-Ester eine

^{as}Methansulfonsäure (MSA) ist ebenfalls atmosphärisch interessant und wird durch Oxidation von Dimethylsulfid (DMS) gebildet. Dieses wiederum wird als Stoffwechselprodukt von Bakterien aus den Meeren emittiert.

^{at}Ausnahme Essigsäure: Diese kommt selber im ähnlichen Maßstab wie Ameisensäure vor.^[173]

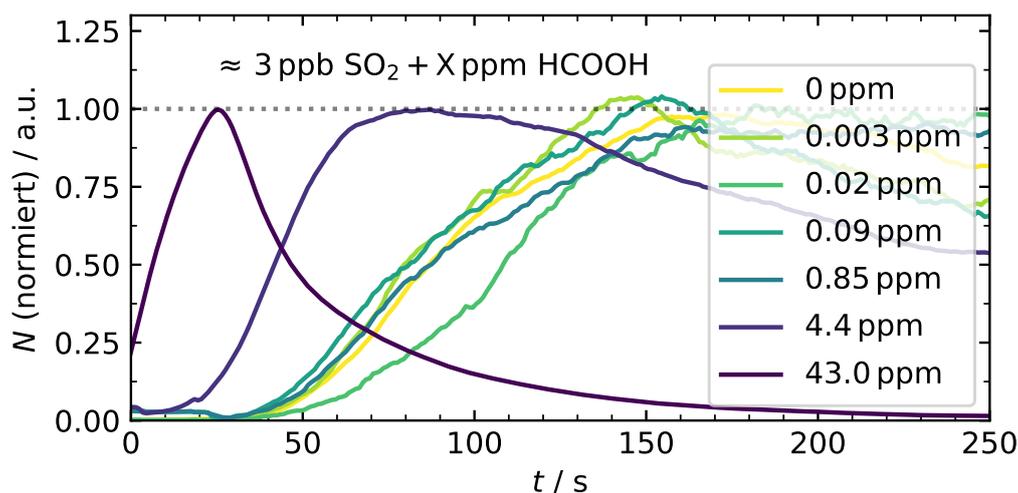


Abbildung 26: Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel mit $D_P = 4 \text{ nm}$ und einer initialen SO_2 -Konzentration von 3 ppb .^[*au*] Durch Variation der zugegebenen Ameisensäure-Menge wird Partikelbildung aktiviert. Datensätze wurden ggf. gemittelt und geglättet. Die Daten wurden in Kooperation mit HEITLAND erhoben und sind auch dort in Verbindung mit weiteren Messungen gezeigt.^[143]

Tabelle 10: Bimolekulare Reaktionsraten des C_2 -Criegee-Intermediates mit Ameisensäure.

Quelle	Methodik	Konformer	$k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{sCI} + \text{HCOOH}$			
WELZ <i>et al.</i> ^[176]	Multiplex-Photoionisations-MS	<i>anti</i>	$3.01 \cdot 10^{14}$
WELZ <i>et al.</i> ^[176]	Multiplex-Photoionisations-MS	<i>syn</i>	$1.51 \cdot 10^{14}$

relativ hohe Flüchtigkeit zugeordnet,^[177] was das Ausbleiben org. Nukleation bei moderaten Zugaben von Ameisensäure im ppb- bis ppm-Maßstab erklären könnte. Die Addukte größerer Ausgangsmaterialien sind hingegen sehr schwerflüchtig und ermöglichen organische Partikelbildung.^[177] Erst durch ein modifiziertes Expansionsschema konnte das Problem der übergangenen Reaktion von Schwefeldioxid mit dem sCI gelöst werden. Dabei wurden Buten und SO_2 gemeinsam in der AZ vorgelegt und zunächst nur die Expansion aus der O_3 -VMK gestartet. Die Schwefelsäureproduktion läuft damit an, wobei die Reaktionszeit durch den automatisierten Aufbau der Apparatur im ms-Bereich genau einstellbar und reproduzierbar ist. Nach Ablauf von 2 s wurde aus der zweiten Kammer expandiert, in die zuvor HCOOH eingefüllt wurde,^[*av*] um somit weiteren SO_2 -Umsatz zu unterbinden. Über die Variation der initialen Schwefeldioxid-Menge kann deren Verbrauch innerhalb der ersten 2 s so justiert werden, dass

^{*au*}Für unäre Systeme ist dies die tatsächlich eingefüllte Konzentration. Bei Zugabe von HCOOH wurde die Startmenge auf etwa 17 bzw. 22 ppb erhöht. In der Startphase wird damit ein entsprechend höherer Umsatz erzielt, bevor die Abfangreaktion einsetzt, um die weitere Produktion zu unterbinden.

^{*av*}Für die Handhabung sehr geringer Mengen Ameisensäure wurde diese zuvor in einem externen Kolben mit N_2 gemischt und die genaue Konzentration durch Kalibriergeräten und IR-Messungen (Tabelle A.3) ermittelt.

4. Ergebnisse und Diskussion

am Ende stets eine ähnliche Gesamtmasse erhalten wird, die, wie bereits genannt, ein Maß für die Schwefelsäure-Produktion ist. Kalibrationsdaten zu dieser gestaffelten Expansion sind in Tabelle A.2 enthalten. Der potentielle Einfluss einer geänderten Expansion wurde ebenfalls überprüft. Zeitaufgelöste IR-Konzentrationsprofile mit der Tracer-Substanz Ozon und Temperaturprofile waren dabei jedoch analog zum simultanen Expansionsprozess. Auch andere Experimente aus simultanen Expansionen waren mit der sukzessiven Expansion reproduzierbar. Dieser geänderte Ablauf verfälscht also im Gegensatz zum früheren manuellen Auffüllen das Experiment nicht. Abbildung 26 zeigt in Analogie zum vorherigen Abschnitt die Zeitprofile der 4 nm-Größenklasse und deren Veränderung bei Zugabe von HCOOH. Erneut lassen sich die bisherigen Charakteristika reproduzieren. Ab etwa 4 ppm setzt dann zunächst eine erste Änderung der Nachweiszeit und des Verlaufs ein, bei etwa 40 ppm HCOOH kann dieser Trend weiter verstärkt werden. Der bedeutende Unterschied zur Aktivierung durch Wasser ist, dass hier ppm-Mengen statt mbar und damit 3 Größenordnungen (!) weniger nötig sind. Dieser Befund wird durch Messungen von transienten Verteilungen und verschobenen Endverteilungen mit vielen und dafür kleineren Partikeln gestützt (frühe Verteilungen sind in der Arbeit von HEITLAND zu sehen,^[143] finale PGVs sind dort und hier nicht explizit gezeigt). Es liegt damit also ein starkes Indiz für eine deutlich bessere Aktivierung/Stabilisierung durch Ameisensäure vor. Die sich daraus ergebende generelle Anwendung und Bedeutung dieser Messmethode wird in Unterabschnitt 4.4 behandelt.

4.3.2. Aktivierte H₂SO₄-Partikelbildung unter Zugabe von MeOH

Mit Konzentrationen zwischen 1 und 20 ppb^[45] ist Methanol (MeOH) der atmosphärisch häufigst auftretende Alkohol, wobei seine Freisetzung aus Pflanzenwachstum und dem damit verbundenen Pektin-Metabolismus resultiert.^[178,179] Gleichzeitig ist er der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse und wurde damit abermals als Modellsubstanz im Rahmen dieser Arbeit und des Forschungspraktikums von TÖDTER benutzt.^[171] Die in Tabelle 11 dargelegten Geschwindigkeitskoeffizienten erfordern erneut ein gestaffeltes Expansionsschema und ein Einstellen der initialen SO₂-Menge zur Kompensation der Abfangreaktion.

In Abbildung 27 sind Zeitprofile bei geringen Startmengen von Schwefeldioxid gezeigt, welche sich durch den sigmoidalen Verlauf zunächst in die bisherigen Befunde einreihen. Die Veränderung der Dynamik scheint durch diesen Indikator offenbar zwischen 0.5 und 1.5 mbar einzusetzen und kann durch entsprechende Verschiebungen in den spät gemessenen PGVs bestätigt werden (Daten nicht gezeigt). Höhere Beigaben von Methanol konnten hier nicht realisiert werden, da sonst eine Massenzunahme beobachtet wurde. Die Annahme, dass die Nukleation dann weiterhin Schwefelsäure-basiert ist, würde nicht mehr gelten. Tatsächlich konnte in Blindversuchen festgestellt werden, dass die 2-Buten-Ozonolyse in Anwesenheit von etwa 3 mbar MeOH rein org. Nukleation initiiert, wenn auch die erhaltene Partikelmasse vergleichsweise gering war. Unter der Näherung, dass bei Einhaltung und sogar Unterschreitung möglicher Hintergrund-Level die generelle Partikelbildung weiterhin durch H₂SO₄ dominiert wird, kann als Nukleations-wirk-

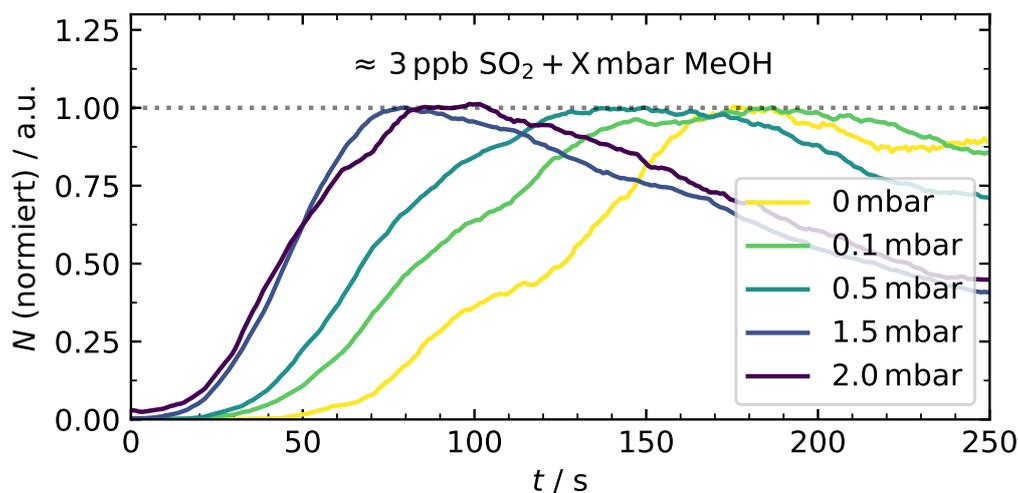


Abbildung 27: Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel mit $D_p = 4$ nm und einer initialen SO_2 -Konzentration von 3 ppb.^[aw] Durch Variation der zugegebenen Methanol-Menge wird Partikelbildung aktiviert. Datensätze wurden ggf. gemittelt und geglättet. Die Daten wurden gemeinsam mit TÖDTER erhoben und sind auch dort gezeigt.^[171]

Tabelle 11: Bimolekulare Reaktionsraten des C_2 -Criegee-Intermediates mit Methanol.

Quelle	Methodik	Konformer	$k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
sCI + MeOH			
LIN <i>et al.</i> ^[180]	Transiente UV-Absorption	<i>anti</i>	$3.01 \cdot 10^{12}$
WATSON <i>et al.</i> ^[181]	TST-Rechnung	<i>anti</i>	$1.26 \cdot 10^{12}$
WATSON <i>et al.</i> ^[181]	TST-Rechnung	<i>syn</i>	$1.14 \cdot 10^7$

same Menge an MeOH ca. 1 mbar abgeschätzt werden.^[ax] Dieser Wert liegt wieder deutlich über dem von Ameisensäure und ist vergleichbar zu Wasser. Eine Gegenüberstellung aller Befunde zu den Binärsystemen erfolgt abschließend im nachfolgenden Unterabschnitt 4.4.

^{aw}Für unäre Systeme ist dies die tatsächlich eingefüllte Konzentration. Bei Zugabe von MeOH wurde die Startmenge auf bis zu 30 ppb erhöht. In der Startphase wird damit ein entsprechend höherer Umsatz erzielt, bevor die Abfangreaktion einsetzt.

^{ax}Es kann nicht gesagt werden, in welchem Ausmaß hier ggf. organische Kondensation stattfindet. Methoden zur chemischen Analyse der gebildeten Aerosole wären hier sinnvoll.

4.4. Einordnung der Stabilisierungseigenschaften verschiedener Additiva und Vergleich mit Literatur

Aus den vorherigen Abschnitten wurde eine Änderung der Echtzeit-Messungen bei Zugaben im mbar- oder ppm-Bereich beobachtet und folgende Einstufung bzgl. stabilisierender Wechselwirkungen bzw. Aktivierungseigenschaften kann vorgenommen werden:



Zur möglichen Erklärung können die Wechselwirkungen zwischen Schwefelsäure und unterschiedlichen Stabilisatoren herangezogen werden. Tabelle 12 enthält dazu theoretische Werte zur Bindung des gemischten Dimers aus Schwefelsäure und jeweils einer weiteren Substanz. Die Beschränkung auf diese Dimere dient dabei zunächst der Vereinfachung und der Fokussierung auf die Bindung.

Wasser und Methanol scheinen dabei ähnlich effektiv mit Schwefelsäure zu interagieren. Vor allem wenn die für die jeweiligen Rechenmethoden typischen Fehlerintervalle einbezogen werden, stimmen die Bindungsenthalpien überein. Daher ist auch der effektive Befund, dass für beide Substanzen Zugaben im ähnlichen mbar-Maßstab nötig sind, plausibel.

Deutlich anders erscheint die Bindungssituation zu Ameisensäure. Es werden dabei signifikant stabilere Cluster erhalten. Speziell für das hier besprochene Hetero-Dimer kann eine hohe Stabilität durch das Ausbilden von gleich zwei Wasserstoffbrücken erklärt werden. Zum einen dient das =O-Atom der Carboxylgruppe als Protonenakzeptor und andererseits liegt mit -OH ein Donator vor. Für die Dimer-Strukturen aus Schwefelsäure und einer der anderen beiden Substanzen liegt hingegen nur eine einfache Bindung vor,^[30,54,182] wobei das Sauerstoffatom von Wasser/Methanol als Protonenakzeptor fungiert. Die Gegenüberstellung von einfacher und doppelter Bindung ist somit ein recht anschaulicher Ansatz, um die unterschiedlichen Werte aus Tabelle 12 zu verstehen. Weitere Argumente wie Ladungsverteilungen/Stärke der Wasserstoffbrücken und Geometrien sind aber nötig, um auch den Unterschied bei größeren Clustern zu beurteilen. Neuere Rechnungen zeigen auch für größere Cluster aus Schwefelsäure und Ameisensäure (bis zu fünf H_2SO_4 - und bis zu vier HCOOH -Einheiten) eine hohe Stabilität an.^[183] Mit zunehmender Komplexität können dann Ameisensäure-Moleküle durch ihre zwei Bindungsoptionen die einzelnen Schwefelsäuremoleküle miteinander verbrücken,^[183] was auch in anderen Studien für Wasser und Schwefelsäure beobachtet wurde.^[170] Am effektivsten ist das Einfügen der ersten ein bis zwei Ameisensäure-Moleküle, danach werden die Schwefelsäure-Cluster bzgl. HCOOH gesättigt, weil diese nach dem Binden eine nach außen stehende C-H-Bindung anstatt weiterer Anknüpfungspunkte für Wasserstoffbrücken aufweisen.^[183]

Der Befund, dass zwischen 2 und 3 Größenordnungen weniger Ameisensäure benötigt werden, spiegelt sich auch in der Betrachtung der Gleichgewichte wider. Mit der mittleren Bindungsenergie von etwa -6 kcal mol^{-1} für Ameisensäure und ca. -3 kcal mol^{-1} für die beiden anderen

4.4. Einordnung der Stabilisierungseigenschaften verschiedener Additiva und Vergleich mit Literatur

Tabelle 12: Theoretische Freie Bildungsenthalpien (Dimer) der hier betrachteten Systeme.

System/Dimer-Cluster	$\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	$-2.60^{[54]}$ bis $-2.87^{[182]}$
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MeOH}$	$-2.9^{[30]}$ bis $-3.53^{[182]}$
$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCOOH}$	$-5.1^{[183]}$ bis $-6.7^{[30]}$

Verbindungen ergibt sich für $T = 298 \text{ K}$:

$$\frac{\exp\left(\approx -6 \text{ kcal mol}^{-1}/RT\right)}{\exp\left(\approx -3 \text{ kcal mol}^{-1}/RT\right)} = 6.4 \cdot 10^{-3} \approx 4.4 \cdot 10^{-3} = \frac{p_{\text{min,HCOOH}} \approx 4.4 \text{ ppm}}{p_{\text{min,H}_2\text{O/MeOH}} \approx 1 \text{ mbar}} \quad (4.12)$$

Konzeptionell ist der Zusammenhang aus wirksamer Konzentration und Bindungsenergie wichtig, weil letztere nach obiger Argumentation auf den molekularen Strukturen bzw. quantenchemischen Vorhersagen beruht. Auch wenn hier nur Testmessungen zu binären Systemen vorliegen, könnten diese als potentieller Indikator dienen, um letztlich die Wechselwirkung verschiedener Additiva mit H_2SO_4 besser zu verstehen, zu klassifizieren und so das eingangs genannte Fernziel zu verfolgen. Weitere Messungen dieser Art sind also lohnenswert, lagen aber durch die begrenzte Zeit außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

4.5. Evaporationsdynamik und Temperaturabschätzung von Clustern im H₂O-System

4.5.1. Kenntnisstand und Vorarbeiten

Die Arbeiten zu Wasserclustern in unserer Gruppe behandeln u.a. den Phasenübergang von amorphen zu kristallinen Spezies. Dies ist nicht nur atmosphärisch relevant, weil z.B. heterogene Reaktionen wie die Adsorption org. Moleküle (Aceton) von der Struktur der OH-Bindungen an der Grenzfläche abhängen,^[184] sondern hat noch einen viel grundlegenden Zweck: Das Ausbilden kristalliner Motive im Cluster verzerrt dessen Oberfläche,^[185] sodass verschiedene H-Brücken (innen/außen liegend) um die für sie optimale Geometrie konkurrieren. Cluster bleiben zunächst also amorph, bis mit zunehmender Monomerzahl der Oberflächenanteil gemäß $n_{\text{Oberfläche}}/n \propto n^{-1/3}$ abnimmt^[108] und ab einer kritischen Größe n_{krist} die innere Kristallbildung energetisch dominiert. Diese Übergangsgröße wurde vielfach experimentell und theoretisch untersucht und ist demnach eine Kenngröße zur Überprüfung von Modellrechnungen.^[ay] Kürzlich konnte die kleinste kristalline Wasserstruktur, bestehend aus nur knapp 100 H₂O-Molekülen, nachgewiesen und damit der bisher kleinste theoretische Wert für die Eiskristall-Bildung bestätigt werden.^[35]

Die dazu genutzte Messmethode wird nun sehr kurz zusammengefasst und bewusst auf wesentliche Aspekte reduziert: Die Frage nach größen-spezifischen Eigenschaften erfordert ein größen-selektives Experiment und Massenspektrometrie kommt dazu in Frage. Allerdings darf das Netzwerk aus Wasserstoffbrücken durch die Messung nicht verfälscht werden. So haben z.B. COOPER *et al.* eine Unterdrückung von Kristallisation gefunden, weil das von ihnen in der „*Electrospray-Ionization*“ genutzte La³⁺ eine Verzerrung der Wasserstoffbrücken bewirkte.^[186] Eine schonende Methode ist daher das nachträgliche Dotieren bereits im Molekularstrahl gebildeter Cluster mit einem Chromophor, wie z.B. Natrium. Dieses bindet dabei lose an die Oberfläche (*Anlagerungsstruktur*) und die Ionisierungsenergie (*IE*) liegt mit ≥ 3.3 eV im Arbeitsbereich kommerzieller Farbstofflaser. Bei teilweiser Solvatisierung des Na-Atoms (*Kontaktionenpaar/Solvens-getrenntes Ionenpaar*) sinkt die nötige Energie weiter ab (≤ 3.2 eV).^[187,188] Die relative Häufigkeit verschiedener Solvations-Isomere ist dabei kinetisch gehemmt und somit stark temperaturabhängig^[62] und eröffnet daher die Möglichkeit zu einer IR-basierten Wirkungsspektroskopie: Absorbieren die dotierten Cluster zunächst monochromatische IR-Strahlung, so resultiert mit zugeführter Wärme ein größerer Anteil teilsolvatisierter und damit leicht ionisierbarer Isomere. Im nachgeschalteten UV-Ionisationspuls kann also die Ionenausbeute gegenüber einem Referenzexperiment ohne IR-Bestrahlung erhöht werden. Der Quotient aus gezählten Ionen mit und ohne IR-Bestrahlung ist demnach ein Maß für die Absorption. Durch hohe IR-Pulsenergien ($E_{\text{IR}} \geq 10$ mJ) und Variation der Zeit bis zum Eintreffen des

^{ay}Ausführliche Übersichtstabellen mit vorhergesagten und gemessenen Kristallisationspunkten sind in den Dissertationen von DIERKING und ZURHEIDE und meiner Masterarbeit zu finden.^[33,34,37] Diese Arbeiten enthalten zudem detaillierte Beschreibungen der hier skizzierten Methodik.

UV-Ionisationspulses kann jedoch auch ein weiterer Effekt erzielt werden:^[34,38,115] Wird das Ionisieren etwa 200 ns hinausgezögert, so wird nicht mehr die maximale Ionenausbeute gemessen. Eine mögliche Erklärung dazu ist evaporatives Kühlen während dieser Verzögerungsphase. Wenn die Clustertemperatur infolge dessen sinkt, ist die Na-Solvatisierung weniger effizient und erklärt damit den Signlrückgang. Wird die Pulsreihenfolge vertauscht, also zunächst ein Anteil der Cluster zu $[Na(H_2O)_n]^+$ ionisiert und erst dann mit resonanter IR-Strahlung erwärmt, so findet eine Umverteilung der Clusterpopulation im Massenspektrum statt. Größere Cluster nehmen ab und kleinere Spezies kommen hinzu, was damit einem IRMPD-Effekt („*InfraRed Multi Photon Dissociation*“) entspricht (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31).^[34]

Als Fortsetzung meiner Bachelor^[38]- bzw. Masterarbeit^[33] und der Forschung von DIERKING^[34] sowie als thematisches Bindeglied zum anderen Forschungszweig mit temperaturabhängigem Clusterzerfall wird dieser Prozess in einer neuen kinetischen Simulation (vgl. Unterabschnitt 4.5.3) anhand von finalen Clusterverteilungen/Massenspektren und transienten Signalprofilen untersucht. Die dazu nötige Vorbereitung der Daten ist nachfolgend erklärt.

4.5.2. Aufbereitung der Clusterverteilung durch Korrektur der experimentellen Daten

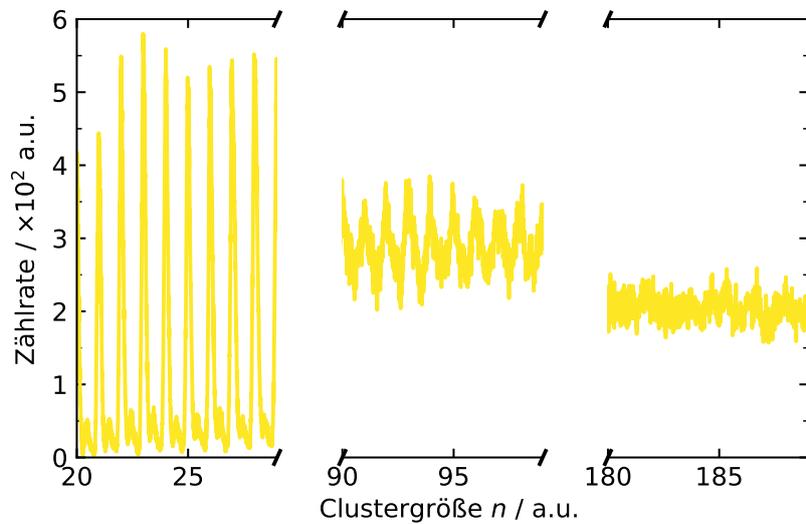
Die endliche Größe des benutzten UV-Laserstrahls ($\varnothing \approx 3 \text{ mm}$ ^[34]) führt zu einem ebenfalls endlichen Ionisationsvolumen und damit zu einer Ortsunschärfe. Zusammen mit der Streuung der initialen Geschwindigkeiten im Molekularstrahl werden die gemessenen Peaks in Massenspektren verbreitert.^[az] Weiterhin laufen die Peaks größerer Cluster zusammen, da die Flugzeit t proportional zu $\sqrt{m/z}$ ist. Die Auswertung anhand der Peakhöhen wäre demnach ungünstig und eine Integration ist erforderlich.^[ba] In Anlehnung an ältere Arbeiten^[188–191] wurde in diesem Kontext kürzlich eine weitere Auswertungs-Routine durch ZURHEIDE vorgestellt,^[37] welche wie zuvor die Kanalnummern der Massenspektrometer-Zählerkarte den einzelnen Clusterpeaks zuordnet. Aufbauend darauf wurde in der hier vorliegenden Arbeit die integrierte und damit unverbreiterte Verteilung aus den rohen Massenspektren berechnet (siehe Unterabschnitt E.1). Die Integration als solche wurde schon in der Vergangenheit zur Ermittlung von Signalzunahmen angewendet. Neu ist nun jedoch die Anwendung zur bereinigten Darstellung von Massenspektren. Das Ergebnis dieser Korrektur ist für die später besprochene Expansion mit Argon in Abbildung 28 exemplarisch gezeigt. Es wurden dabei drei charakteristische Abschnitte eines Massenspektrums vergrößert dargestellt. Im oberen Teil sind zunächst die einzelnen Signale getrennt (links). Ab etwa $m/z = 90$ gehen sie nahtlos ineinander über (mittig) und bilden schließlich ein kontinuierliches Signal (rechts). Nach der Korrektur ergeben sich im unteren Abschnitt einige Unterschiede: Die Ordinatenwerte sind nach der Integration etwa um den Faktor 100 erhöht. Weil in der späteren Simulation allerdings nur die relative Population

^{az}Eine Übersicht zu Verbreiterungsmechanismen findet sich z.B. in der Arbeit von DAUSTER.^[189]

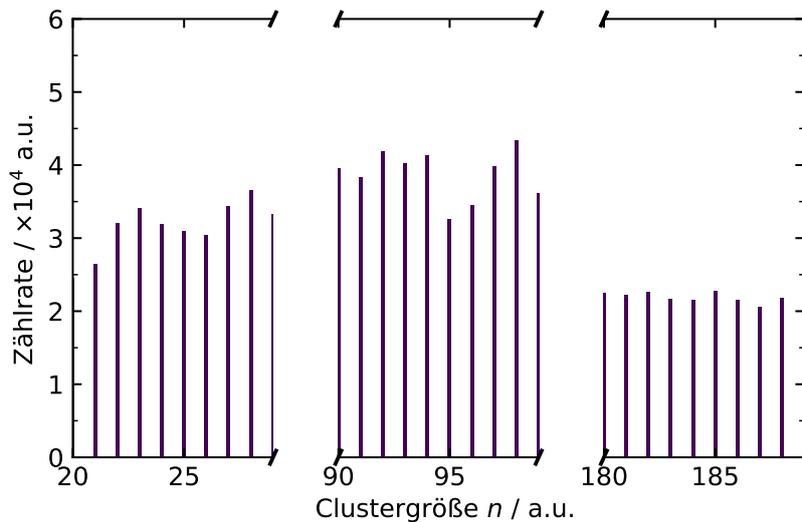
^{ba}Die Annäherung der Fläche A eines Massenpeaks als Dreieck würde $A = \frac{1}{2}gh$ ergeben. Die Repräsentation über die Höhe h wäre damit nur bei konstanter Grundbreite g (Anzahl der Kanäle) möglich, tatsächlich nimmt diese aber wegen des Zusammenlaufens ab.

4. Ergebnisse und Diskussion

nötig ist, stört dies nicht. Bei kleinen Clustern ändert sich die relative Häufigkeit unter den einzelnen Größen geringfügig. Während im unkorrigierten Fall $n = 23$ dominiert, ist nach der Korrektur $n = 28$ häufiger vertreten. Deutlich gravierender wird der Einfluss im mittleren Segment. Die reine Peakhöhenbetrachtung aus **Teil a)** suggeriert, dass diese Cluster nur halb so abundant sind wie die kleinen Spezies. Wird die Verbreiterung durch Integration kompensiert, so treten sie in **Teil b)** von Abbildung 28 sogar am häufigsten auf. Damit ist der Sinn der neuen Auswertung zum Erhalt korrekter Relativpopulationen untermauert. Zusätzlich wird das kontinuierliche Signal großer Spezies nun eindeutigen Clustergrößen zugeordnet. Insgesamt liegt also eine scharf definierte Verteilung vor, die als Start- bzw. Referenzpunkt der Simulation dient.



(a) Auswertung d. Clusterverteilung mit ursprünglichem Skript.^[37]



(b) Selber Ausschnitt nach Anwendung der Korrektur.

Abbildung 28: Einfluss der Datenkorrektur auf Massenspektren von H_2O -Clustergrößenverteilungen. Drei charakteristische Bereiche wurden vergrößert. Daten gemessen am 07., 08. und 11.06.18 (während meiner Masterarbeit/zusammen mit ZURHEIDE) bei einer Expansion mit $p(\text{Ar}) = 1.25$ bar.

4.5.3. Kinetische Simulation zum IRMPD-Effekt von H_2O -Clustern in Molekularstrahlexperimenten

4.5.3.1. Vorstellung des Modells

Zunächst wird das Prinzip der Simulation vorgestellt, welches mit Arbeiten aus der Gruppe um HANSEN vergleichbar ist.^{[192],[bb]} Technische Anmerkungen zur Programmierung und Anwendung sind in Unterabschnitt E.2 enthalten.

In einem Molekularstrahl liegen Cluster isoliert vor und Rethermalisierung durch Stöße z.B. mit dem Trägergas ist daher ausgeschlossen. Bei zusätzlich vernachlässigbarer Energieabgabe durch spontane Photonen-Emission kann mögliche Evaporation dann als deterministische Trajektorie im n - T -Phasenraum beschrieben werden, siehe Abbildung 29. Die darin befindlichen Cluster repräsentieren also prinzipiell ein *evaporatives Ensemble*.^[193] Diese explizite Temperaturzuordnung zu Clustern derselben Größe ist der wesentliche Unterschied zum Modell von CARLSSON, bei dem Teilchen stets mit dem Badgas equilibriert sind und nur dessen eine Temperatur haben.

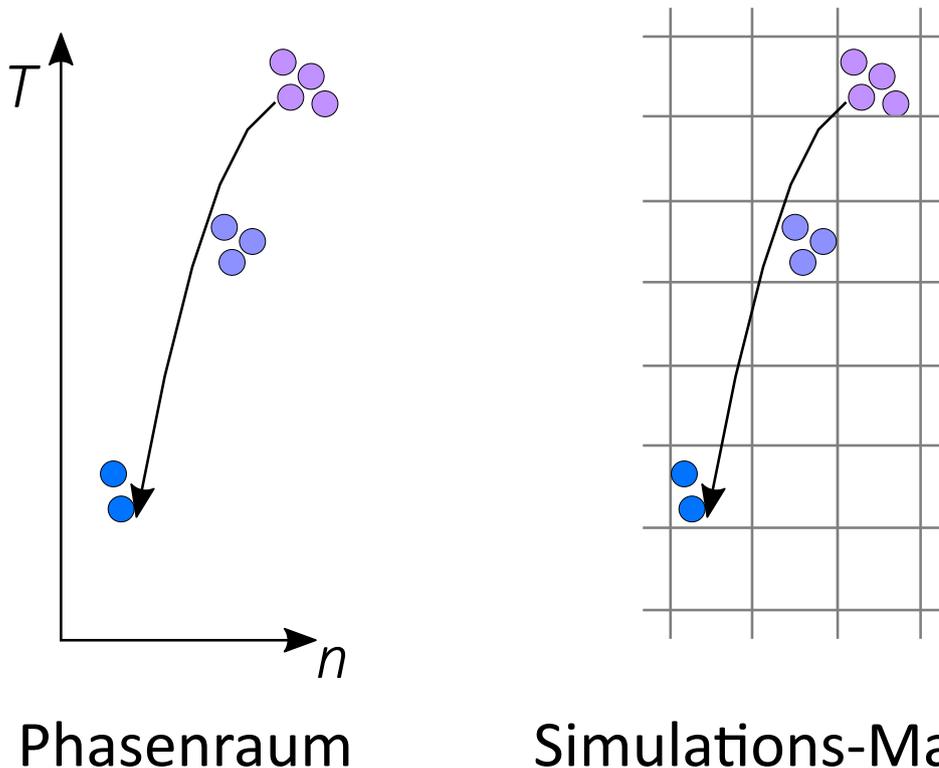


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Clusterevaporation als Trajektorie im Phasenraum und deren Repräsentation in einer Simulations-Matrix \underline{S} , vgl. mit der Arbeit von NÄHER und HANSEN.^[192] Adaptiert nach BECKER *et al.*^[115] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümer-Gesellschaften).

^{bb}Die genannte Literaturquelle und die Ähnlichkeit wurde erst nach Fertigstellung der Simulationen entdeckt. Dies bedeutet aber, dass das gezeigte Modell unbeeinflusst entwickelt wurde und die Annahmen durch den späteren Vergleich gestützt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Durch diesen Prozess verlieren zunächst größere und wärmere Cluster sukzessive Monomereinheiten und kühlen dabei ab, sodass der Gesamtprozess als Folge einzelner Schritte mit jeweils individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten $k(n, T_C)$ beschreibbar ist:

$$N_0(n_0, T_{C,0}) \xrightarrow{k(n_0, T_{C,0})} N_1(n_1, T_{C,1}) \xrightarrow{k(n_1, T_{C,1})} \dots \xrightarrow{k(n_{t-1}, T_{C,t-1})} N_t(n_t, T_{C,t}) \quad (4.13)$$

N_t ist dabei die Population von Clustern der Größe n und Temperatur T_C zum Simulationszeitpunkt t . Der genutzte Temperaturbegriff T_C ist dabei mikrokanonisch, also als Maß für z.B. interne Vibrations-Energie, zu verstehen.^[194] Der Grund dafür ist die erwähnte Isolation der Cluster im Molekularstrahl.

Da in der Strahlquelle eine breite Clusterverteilung gebildet wird, müssen viele dieser Trajektorien berücksichtigt werden, können aber wegen des deterministischen Charakters vor dem Start der eigentlichen Simulationsschleife berechnet werden. Die Verschiebung entlang der Größenachse definiert sich aus der Anzahl abgegebener Wassermoleküle pro Evaporationsschritt und wird hier in Übereinstimmung zu einigen anderen Arbeiten als sukzessive Monomer-Evaporation ($\Delta n = 1$) beschrieben.^[195] Abspaltungen kleiner Fragmente (Dimere, Hexamere, bis hin zu Nonameren) wurden allerdings in Photodissoziationsexperimenten ebenfalls beschrieben.^[185,196,197] Diesen ungewöhnlichen Befund erklären die Autoren damit, dass in der Studie nicht der Cluster gleichmäßig, sondern selektiv die Oberfläche (3718 cm^{-1}) aufgeheizt wurde. Dem entgegen werden hier bei einer IR-Wellenzahl von 3400 cm^{-1} die inneren Oszillatoren angeregt, sodass Wärme erst an die Oberfläche transportiert werden muss, um Evaporation zu erlauben und dann ggf. auf die Na-Solvatation einzuwirken. MD-Simulationen, die von selbigen Autoren durchgeführt wurden und nach einer lokalen Anregung die Umverteilung von Energie erlauben,^[197] sprechen ebenfalls für die Evaporation von Monomeren. Für die Entwicklung entlang der Temperaturachse (Einteilung hier 0.1 K) wird die Cluster-Wärmekapazität $C_C(n, T_C)$ benötigt. Aus Rechnungen geht hervor, dass ab $n \geq 14$ die Wärmekapazität pro H_2O -Einheit zu konvergieren beginnt,^[198,199] wobei dieser Wert für größere Spezies noch leicht erhöht werden sollte. Nach einer auf Rechnungen von GIMELSHEIN *et al.* basierenden Abschätzung durch BUCK ergibt sich:^[115,200]

$$\frac{C_C(n, T_C)}{n} \approx \frac{C_C(n)}{n} \approx 8.1 k_B \quad (4.14)$$

$C_C(n)$ wird dabei vereinfacht als konstant bzgl. T_C und direkt proportional zu n angesehen und diese Annahme für $n \geq 10$ über ein Temperaturfenster von etwa 100 K bestätigt.^[201] Für auftretende Phasenübergänge sollte aber eine Änderung berücksichtigt werden,^[202] dies ist in der aktuellen Version jedoch noch nicht implementiert. In Kombination mit der aus der inneren Energie aufgebrauchten Bindungsenergie H_v eines an den Cluster gebundenen Wassermoleküls kann die Abkühlung und folglich die Verschiebung im Phasenraum (bzw. \underline{S}) berechnet werden.

4.5. Evaporationsdynamik und Temperaturabschätzung von Clustern im H_2O -System

Auch dieser Energiewert konvergiert ab $(H_2O)_{14}$ zu 6.255×10^{-20} J.^[199]

$$C_C(n) = \frac{dU}{dT_C} \approx \frac{\Delta U}{\Delta T_C} = \frac{-\Delta n H_v}{\Delta T_C} \Rightarrow \Delta T_C = \frac{-\Delta n H_v}{C_C(n)} = \frac{-\Delta n \cdot 6.255 \times 10^{-20} \text{ J}}{n \cdot 8.1 k_B} \quad (4.15)$$

Es ist ersichtlich, dass große Spezies beim Abdampfen eines Wassermoleküls nur eine kleine Temperaturänderung erfahren. Kleine Cluster kühlen jedoch stark ab. Eine weitere Annahme aus Gleichung 4.15 ist, dass die erfolgte Temperaturabsenkung gleichmäßig auf den ganzen Cluster verteilt wird. Rechnungen von KLOTS legen nahe, dass die Equilibrierung nach einem Evaporationsereignis tatsächlich deutlich schneller geschieht als der nächste unimolekulare Zerfallsschritt.^[203] Auch Experimente und Simulationen zur Energieumverteilung von $\nu_{OH}(v=1)$ in der Flüssigphase zeigen eine schnelle Relaxation auf (sub)-ps-Skala.^[204–207] Für die Konzeption des Modells mit der einfachen Parametrisierung über T_C und n ist diese Aussage wichtig. Wäre dem nicht so und Cluster befänden sich nach der Evaporation lange in einem Zustand inhomogener Temperaturverteilung, also mit einer „warmen“ und einer „kalten“ Seite, dann müsste das Modell individuelle Cluster und deren Struktur berücksichtigen.

Die letzte vorbereitete Matrix enthält die Geschwindigkeitskoeffizienten $k(n, T_C)$ zu jedem Punkt im Phasenraum. Es wird wie in der Studie von BORNER *et al.*^[201] ein einfacher unimolekularer Ansatz gewählt und so gleichzeitig Konsistenz zur Beschreibung im vorherigen Projektteil gewahrt, bei dem ebenfalls die Bindungsenergien über eine Exponentialfunktion in die Rate eingingen. Es sei dennoch erwähnt, dass in einigen theoretischen Arbeiten weitere Ansätze zu finden sind.^[198,208–210]

$$k(n, T_C) = n^{2/3} \omega \exp\left(\frac{-\Delta n H_v}{k_B T_C}\right) \quad (4.16)$$

$n^{2/3}$ beschreibt die zunehmende Clusteroberfläche, von der H_2O -Moleküle evaporieren können. Zusammen mit der Wasser-Schwingungsfrequenz $\omega = 2.68 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ^[209] ergibt sich insgesamt der Arrhenius-Vorfaktor.

Nach den Vorab-Berechnungen fährt die Simulation mit dem Einlesen der Ausgangsverteilung fort. Es wird dazu das experimentelle (und nach o.g. Routine korrigierte & zusätzlich geglättete) Massenspektrum ohne Einwirkung von IR-Strahlung benutzt, da dieses unverzerrt und damit ein Äquivalent zu $t = 0 \text{ s}$ ist. Die Annahme einer ungestörten Verteilung und somit der Eignung als Ausgangspunkt beruht auf den zu erwarteten Temperaturen, die ohne IR-Bestrahlung nur durch die Expansion und das Dotieren definiert sind und bei $\lesssim 200 \text{ K}$ liegen sollten. Abgeleitet aus der späteren Diskussion muss dann von unterdrückter Fragmentierung auf den hier vorliegenden Zeitskalen ausgegangen werden. Daher sind die End- und Anfangsverteilung gleich. Der Einfluss der UV-Ionisation sollte ebenfalls bedacht werden, um die Güte der experimentellen Referenz zu beurteilen: Einerseits kann die nach dem *Franck-Condon-Prinzip* mögliche Fragmentierung durch Ionisation vermieden werden, wenn wie hier bei niedriger UV-Energie gearbeitet wird. Nur Solvens-Isomere mit delokalisiertem Elektron und damit ähnlichen Poten-

4. Ergebnisse und Diskussion

tialkurven von geladenen und neutralen Spezies werden so adressiert.^[bc] Der zweite Einfluss der durch UV-Ionisation entstandenen Ladung am Cluster betrifft die Evaporationsraten, welche tendenziell vermindert werden.^[203] Für größere Spezies ab $n = 100$ ist dieser Einfluss vernachlässigbar,^[203] sodass insgesamt die oben genannte Auswahl der Referenz näherungsweise gerechtfertigt ist.

Die Starttemperaturen werden über Eingabe-Dateien in Unterabschnitt E.3 definiert. Die Evolution des Systems im Phasenraum wird dann durch das folgende Zeitschrittverfahren gelöst:

$$\frac{dN(n, T_C)}{dt} = k(n, T_C) \cdot N_t(n, T_C) \Rightarrow \Delta N(n, T_C) = k(n, T_C) \cdot N_t(n, T_C) \cdot \Delta t \quad (4.17)$$

Zur Durchführung für alle n - T_C -Paare wird die Simulationsmatrix mit den entsprechenden Populationen elementweise (Hadamard-Produkt) mit der Matrix der Geschwindigkeitskoeffizienten und skalar mit dem Zeitinkrement Δt multipliziert, siehe Gleichung 4.19. Letzteres richtet sich nach den maximal auftretenden Werten für $k(n, T_C)$ gemäß:

$$\frac{\Delta N(n, T_C)}{N(n, T_C)} \ll 1 \Rightarrow k(n, T_C) \cdot \Delta t \ll 1, \quad \forall k(n, T_C) \quad (4.18)$$

Zeitintervalle um 1 ns waren dabei in durchgeführten Simulationen ausreichend. Die Fraktionen reagierender Cluster werden in einer transienten Matrix \underline{F}_t gespeichert. Diese wird von der ursprünglichen Simulationsmatrix \underline{S}_t abgezogen, um Populationen zu verringern. Anschließend werden die Anteile wieder addiert, jedoch entsprechend der Trajektorien mit einem definierten Versatz in den Spalten und Zeilen (symbolisiert als \underline{F}'_t).

$$\underline{F}_t = \underline{S}_t \circ \underline{k} \cdot \Delta t \quad (4.19)$$

$$\underline{S}_{t+\Delta t} = (\underline{S}_t - \underline{F}_t) + \underline{F}'_t \quad (4.20)$$

Der Rechenaufwand dieses Verfahrens (vgl. Unterabschnitt E.4) richtet sich nach der Anzahl der durchzuführenden Operationen und wird zum einen durch die Größe der Matrizen (Länge des Vektors mit Temperaturklassen $\dim(\underline{T})$ und Größenklassen $\dim(\underline{n})$) bestimmt:

$$t_{\text{CPU}} \propto \dim(\underline{T}) \cdot \dim(\underline{n}) \cdot \Delta t^{-1} \cdot t_{\text{max}} \quad (4.21)$$

Die darin aufgeführte Größe t_{max} wurde noch nicht erwähnt. Es handelt sich um die maximale Simulationszeit, bei deren Erreichen das Programm endet. Diese richtet sich typischerweise nach der Flugzeit in einem Massenspektrometer und liegt in der μs -Größenordnung.^{[211,212],[bd]}

^{bc}Für eine ausführliche Darstellung und weitere Literatur sei z.B. auf die Arbeit von ZURHEIDE verwiesen.^[37]

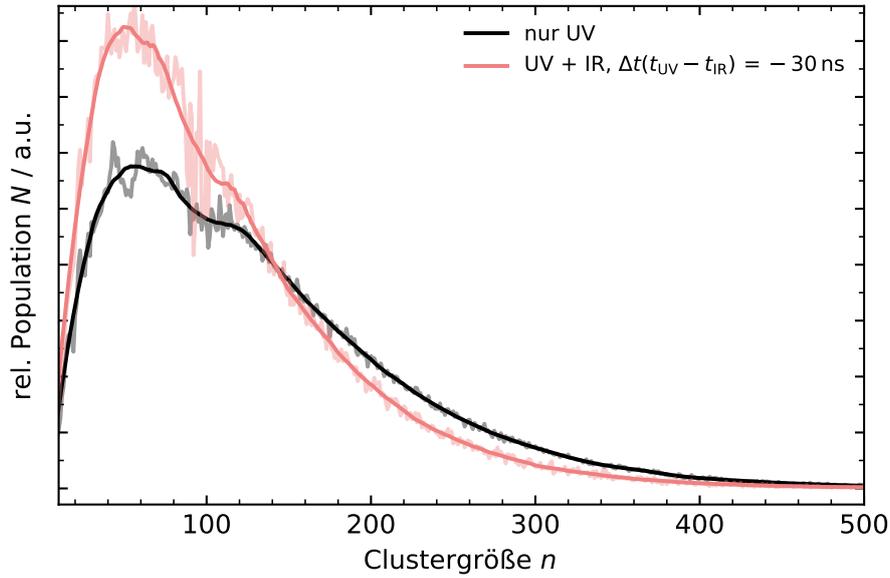
^{bd}In der hier verwendeten Apparatur werden 32 Zählkanäle zu einem Hauptkanal von 8 ns vereinigt.^[37] Das Tetramer wird bei Hauptkanalnummer ≈ 6700 detektiert und hat dann eine Flugzeit von ca. 50 μs . Größere Spezies fliegen entsprechend einige hundert μs .

4.5.3.2. Temperaturabschätzung von Wasserclustern über simuliertes Evaporationsverhalten

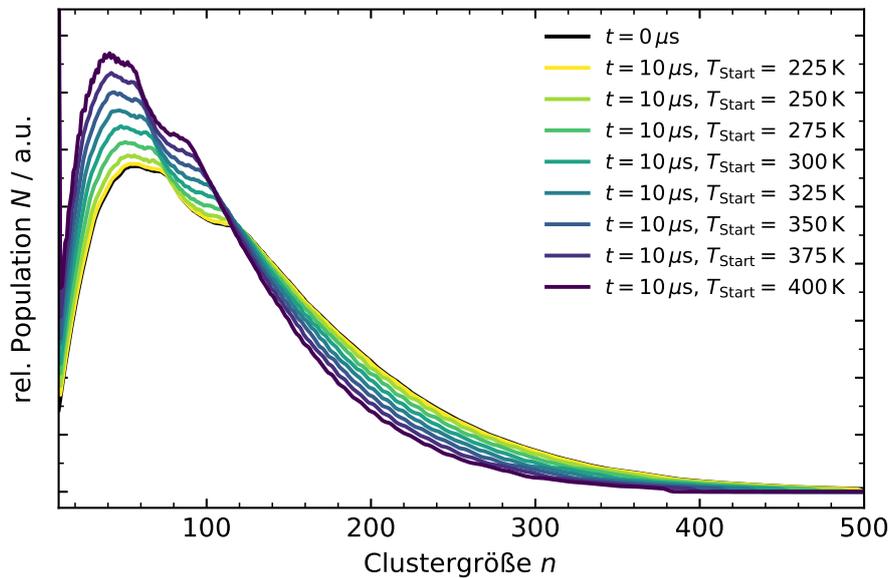
Zuerst wird die Simulation zu einem Experiment unter Expansionsbedingungen mit Argon diskutiert. Der moderate Stagnationsdruck von $p(\text{Ar}) = 1.25 \pm 0.05$ bar und ebenfalls geringe Wasser-Partialdruck lässt gemäß den Skalierungsgesetzen von HAGENA (vgl. Gleichung 2.16) relativ kleine Cluster entstehen, welche zudem mit ≈ 150 K vergleichsweise warm sind.^[35,115] Der obere Teil von Abbildung 30 zeigt zum einen das Massenspektrum einer Verteilung, welche nur mit einem UV-Laserpuls bestrahlt wurde (schwarz), d.h. der Anteil an Na-Solvensisomeren mit bereits delokalisiertem Elektron wurde hier bevorzugt ionisiert. Das nachträgliche Eintreffen eines IR-Laserpulses im Abstand von 30 ns ($\Delta t = -30$ ns^[be]) verschiebt die Verteilung deutlich. Große Spezies sind weniger vorhanden, sodass die Verteilung etwas früher endet. Im Bereich um $(H_2O)_{150}$ findet der Übergang statt, ab dem mehr Clusterionen als im Referenzexperiment gezählt werden. Es ist anzumerken, dass die Flächenverhältnisse nicht exakt gleich sind. Vermutlich liegen damit neben der IRMPD-induzierten Umverteilung weitere Effekte vor. Z.B. kann einsetzende Kristallisation dazu führen, dass Cluster weniger effizient geheizt werden und daher die Abnahme bei großen n geringer ausfällt. Die zugehörigen Verteilungen zum Zeitpunkt $10 \mu\text{s}$ sind in **Teil b)** in Abhängigkeit der angenommenen Starttemperatur abgebildet. Näherungsweise wird diese im Rahmen der ersten Simulationsergebnisse für alle Clustergrößen gleich gesetzt. Bei Temperaturen ≤ 250 K kann zu diesem Zeitpunkt keine Veränderung bemerkt werden. Dies stimmt mit MD-Simulationen von CALEMAN und VAN DER SPOEL überein, bei denen eine Unterdrückung von Evaporation unterhalb von 240 K festgestellt wurde.^[208] Erst bei weiterer Verzehnfachung der Simulationszeit auf $100 \mu\text{s}$ lassen sich für diese Temperaturen leichte Änderungen erkennen. Erste signifikante Umverteilungen innerhalb von $10 \mu\text{s}$ finden ab 275 K statt und nehmen kontinuierlich mit der Starttemperatur zu. Ab etwa 350 K ist der rechte Teil der Verteilung in einem vergleichbaren Maßstab zum Experiment abgefallen. Die Zunahme bei kleinen Clustern ist allerdings schwächer ausgeprägt. Dies liegt jedoch an dem bereits genannten ungleichem Integral auf beiden Seiten der experimentellen Referenz. Im Modell mit reiner IRMPD-induzierter Umverteilung bleibt hingegen die Ausgangsmenge an Clustern wie erwartet erhalten. Als Temperaturbereich, welchen die Cluster durch Aufnahme von IR-Laserstrahlung erhalten, kann demnach mindestens 350 K abgeschätzt werden. Für längere Simulationszeiten von $100 \mu\text{s}$ wird eine Übereinstimmung zum Experiment schon ab ca. 325 K erhalten. Diese nur geringe Änderung bei Verzehnfachung der Simulationszeit lässt sich durch die in der Spätphase bereits stark abgeklungenen Evaporationsraten erklären. Eine solche Abhängigkeit der Zeitskala von den letzten Schritten der Evaporationskette wurde auch von NÄHER und HANSEN geschildert.^[192] Gleichzeitig zeigt die Skalierung der Resultate mit der Größenordnung von t_{max} , dass die ungenaue Kenntnis der Flugzeit (10 oder $100 \mu\text{s}$) die Abschätzung nicht sehr stark verfälscht. Eine Unsicherheit der Abschätzung von ± 25 K ist daher realistisch.

^{be}Die Notation wurde in Anlehnung an Vorarbeiten wie folgt gewählt:^[34,38] $\Delta t := t_{\text{UV}} - t_{\text{IR}}$. Wenn also zuerst der UV- und zu einem späteren Zeitpunkt der IR-Puls ankommt, ist der Wert negativ.

4. Ergebnisse und Diskussion



(a) Experimentelle Clusterverteilungen mit ausschließlichem UV-Laserpuls (schwarz) und zusätzlichem IR-Puls (rot). Die schraffierten Linien sind die korrigierten Massenspektren, die hervorgehobene Linie ist die tatsächlich genutzte Glättung. Messungen vom 07., 08. und 11.06.2018 (während meiner Masterarbeit/zusammen mit ZURHEIDE). Adaptiert nach BECKER *et al.*^[115] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).



(b) Simulierter IRMPD-Effekt bei einer Simulationszeit von $10 \mu s$. Für die Verteilungen wurden unterschiedliche Starttemperaturen T_{Start} angenommen. Temperaturauflösung = 0.1 K, $\Delta t = 1$ ns (0.5 ns für die beiden höchsten Startwerte). Teilweise adaptiert nach BECKER *et al.*^[115] und durch neue Rechnungen ergänzt.

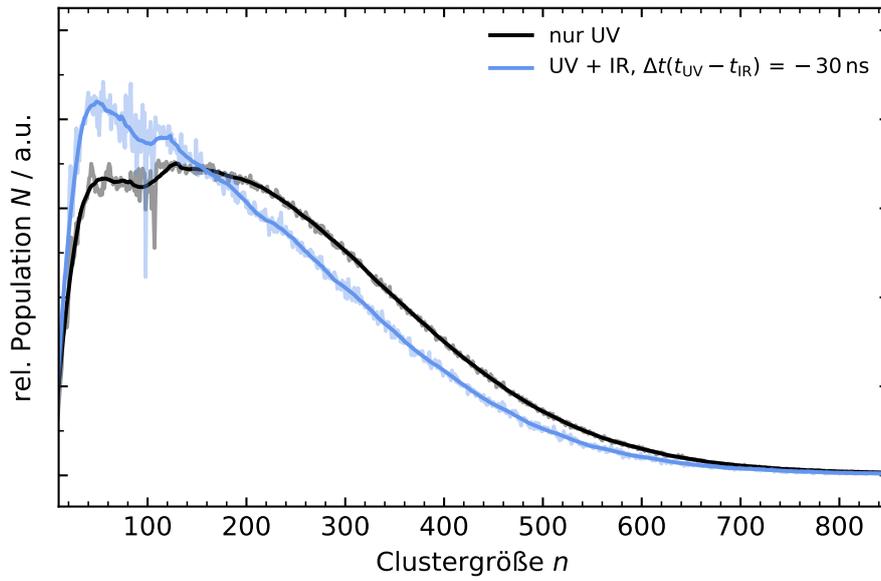
Abbildung 30: Vergleich von Clusterverteilungen bei einer Expansion mit $p(\text{Ar}) = 1.25$ bar.

4.5. Evaporationsdynamik und Temperaturabschätzung von Clustern im H_2O -System

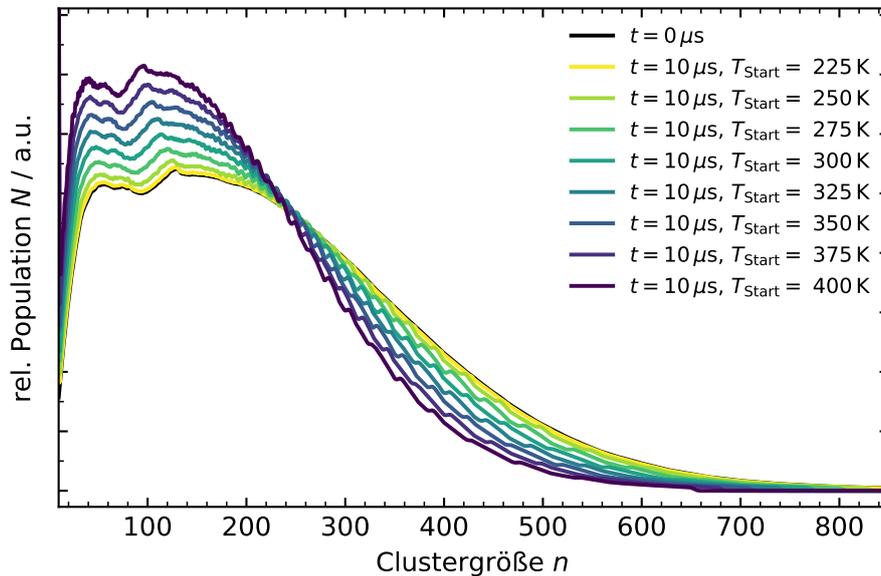
Wird die Synthesetemperatur von 150 K sowie eine leichte Temperaturerhöhung von ≤ 50 K durch das Dotieren mit Natrium angesetzt,^[62] so bleibt der reine Beitrag des IR-Lasers bei etwa $\Delta T_{\text{IR}} = 150\text{--}200$ K. Analoge Simulationen wurden für einen zweiten Datensatz mit $p(\text{He}) = 3.9$ bar ausgeführt und sind in Abbildung 31 zu sehen. Die Abszisse wurde erweitert, weil durch den höheren Stagnationsdruck eine breitere Clusterverteilung entsteht. Zudem erzeugt die vermehrte Stoßzahl mit dem Trägergas im Mittel kältere Cluster mit ca. 70 K.^[115] Qualitativ scheint sich dies im IRMPD-Effekt bemerkbar zu machen: Ausgehend von einer blockierten Evaporation bei ≤ 250 K nimmt die Umverteilung mit der Temperatur zu. Während zuvor mindestens 350 K zur Deckung der experimentellen Befunde nötig waren, wird der Verlauf hier schon leicht überschätzt. Vor allem bei 375 und 400 K ist eine Überschätzung sehr eindeutig, weil sowohl zu viele große Cluster fehlen und im Gegenzug zu viele kleine Cluster vorhanden sind. Eine beste Übereinstimmung zum Experiment lässt sich bei einer mittleren Temperaturannahme von ca. 300 K gewinnen, wobei der Fehler erneut ± 25 K beträgt und auf dem Vergleich mit den nächstgelegenen Simulationen (325 K und 275 K) beruht.

Diese Annahmen werden durch die in Abbildung 32 gezeigten Befunde weiter untermauert. Darin ist die Verzögerungszeit nun positiv. Es wird also zuerst eine Erwärmung durch IR-Absorption bewirkt und anschließend mittels UV-Laserpuls ionisiert. Ferner bedeutet dies, dass hier nicht der weitgehend reine IRMPD-Effekt, sondern der temperaturabhängige Solvatationseffekt geprobt wird. Eine durch Temperatur begünstigte Solvatation des Chromophors erzeugt mehr Isomere mit geringer Ionisierungsenergie und steigert daher die Ionenausbeute/Signalzunahme. In **Teil a)** wird ersichtlich, dass bei Clustern aus der „wärmeren“ Expansion mit Argon deutlich höhere Signalzunahmen als bei der kälteren Helium-Expansion möglich sind. Diese maximale Verstärkung liegt bei $\Delta t(t_{\text{UV}} - t_{\text{IR}}) \approx 10$ ns und klingt auf einer Skala von etwa 200 ns aus. Einerseits erklärt dieses Ausklingen innerhalb von $0.2 \mu\text{s}$ die zuvor genannte Beobachtung, dass in den Simulationen die stärksten Veränderungen zu Beginn stattfinden und später nur noch die Variation um Größenordnungen zu signifikanten Umverteilungen führt. Andererseits ist das Abklingen in den ersten ns bei beiden Experimenten nicht gleich: Tendenziell sind die Halbwertszeiten bei der Argon-Expansion kürzer als beim Trägergas Helium.^[33] Eine solche kürzere Lebensdauer deutet also auf schnellere Evaporation hin. In **Teil b)** von Abbildung 32 kann dies nachvollzogen werden: Über ein Zeitintervall von 200 ns sind die relativen Temperaturverläufe des $(H_2O)_{100}$ -Clusters dargestellt. Eine monodisperse Verteilung dieser Größe wurde dazu in der Simulation vorgegeben und die Temperaturen aller potentiellen Fragmente ($n = 100, 99, 98, \dots$) entsprechend der relativen Abundanz als gewichteter Mittelwert verfolgt. Dies ist später in Abbildung 34 gezeigt. Experimentell wurden solche Zerfallsketten für große protonierte Cluster nachgewiesen.^[211] Ähnlich zu den Simulationen ganzer Verteilungen ist hier das Stoppen der Abdampfreaktion bei kleinsten Temperaturen nachzuvollziehen (horizontaler Verlauf). Sinnvolle Krümmungen der Verläufe werden im zuvor vermuteten Bereich ab ca. 325 K erhalten. Da die Abklingzeit unter der moderaten Argon-Expansion kürzer als unter Helium war, ist damit gezeigt, dass experimentelle Abklingkurven in Kombination mit Simulationen

4. Ergebnisse und Diskussion

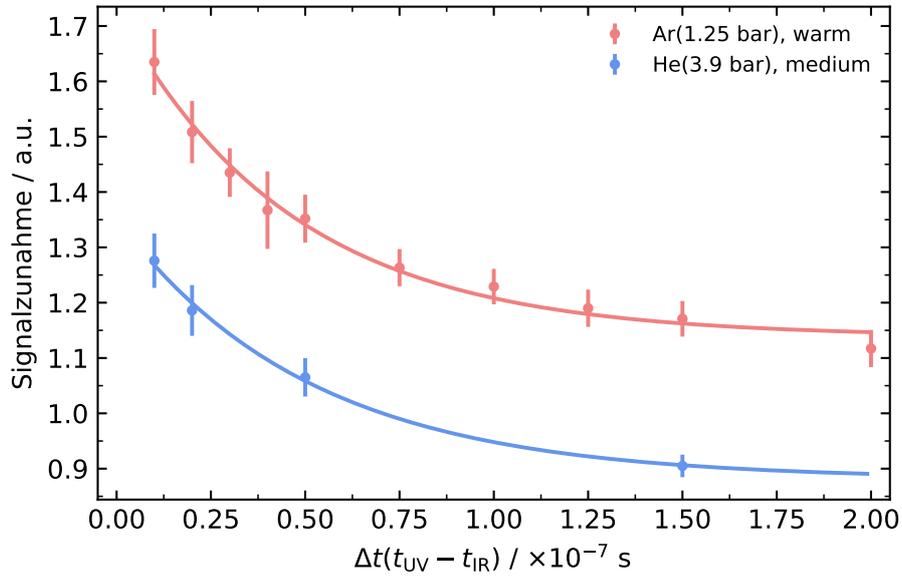


(a) Experimentelle Clusterverteilungen mit ausschließlichem UV-Laserpuls (schwarz) und zusätzlichem IR-Puls (blau). Die schraffierten Linien sind die korrigierten Massenspektren, die hervorgehobene Linie ist die tatsächlich genutzte Glättung. Messung vom 26.06.2016 (während meiner Bachelorarbeit/zusammen mit DIERKING). Adaptiert nach BECKER *et al.*^[115] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

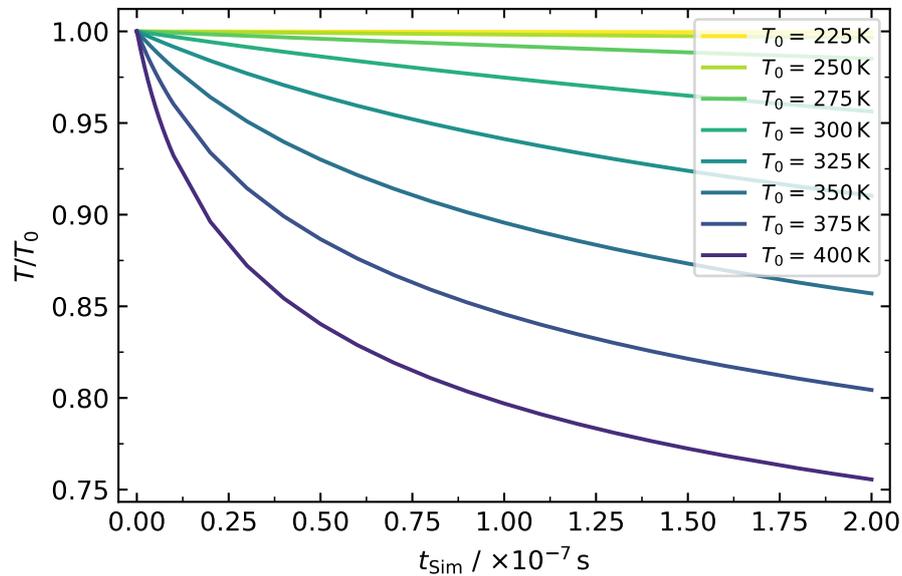


(b) Simulierter IRMPD-Effekt bei einer Simulationszeit von $10 \mu\text{s}$. Für die Verteilungen wurden unterschiedliche Starttemperaturen T_{Start} angenommen. Temperaturauflösung = 0.1 K , $\Delta t = 1 \text{ ns}$ (0.25 ns für die beiden höchsten Startwerte.)

Abbildung 31: Vergleich von Clusterverteilungen bei einer Expansion mit $p(\text{He}) = 3.9 \text{ bar}$.



(a) Zeitabhängige Signalzunahmen (Subtraktion des Basiswertes 1, Berücksichtigung von IR-Pulsenergie) von $\bar{n} = 100 \pm 50$ für die Expansion mit $p(\text{Ar}) = 1.25 \text{ bar}$ (rot) und $p(\text{He}) = 3.90 \text{ bar}$ (blau). Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Mittelwertes (2σ -Intervall). Messungen vom 26.05.16 sowie 07., 08., und 11.06.18 (zusammen mit DIERKING/ZURHEIDE). Adaptiert nach BECKER und DIERKING.^[33,34,38,115]



(b) Simulierter Temperaturverlauf eines $(H_2O)_{100}$ -Clusters und dessen Zerfallsprodukte (Mittelung über alle Fragmentcluster) bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen T_0 . Teilweise adaptiert nach BECKER *et al.*^[115] und durch neue Rechnungen ergänzt.

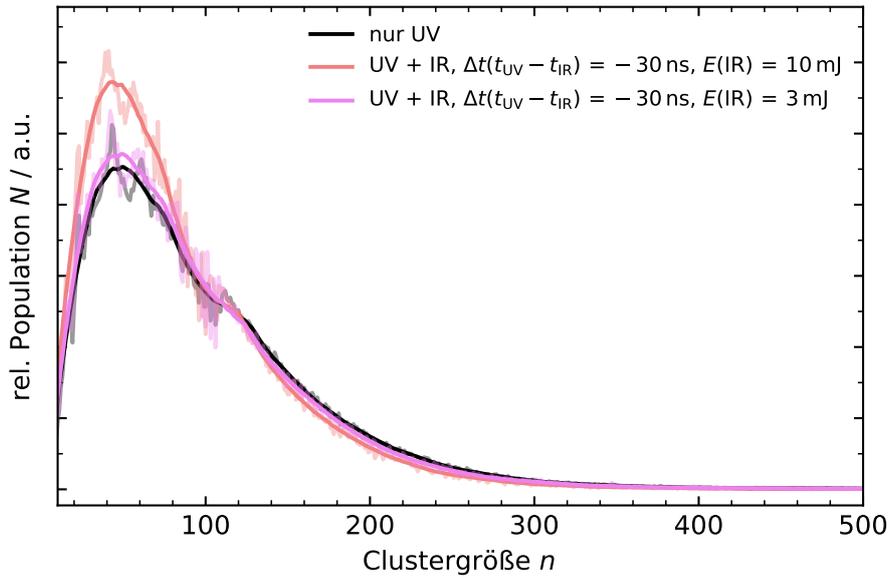
Abbildung 32: Zeitkurven der Signalzunahme und simulierter Evaporation zu einem charakteristischen Einzel-Größenbereich.

4. Ergebnisse und Diskussion

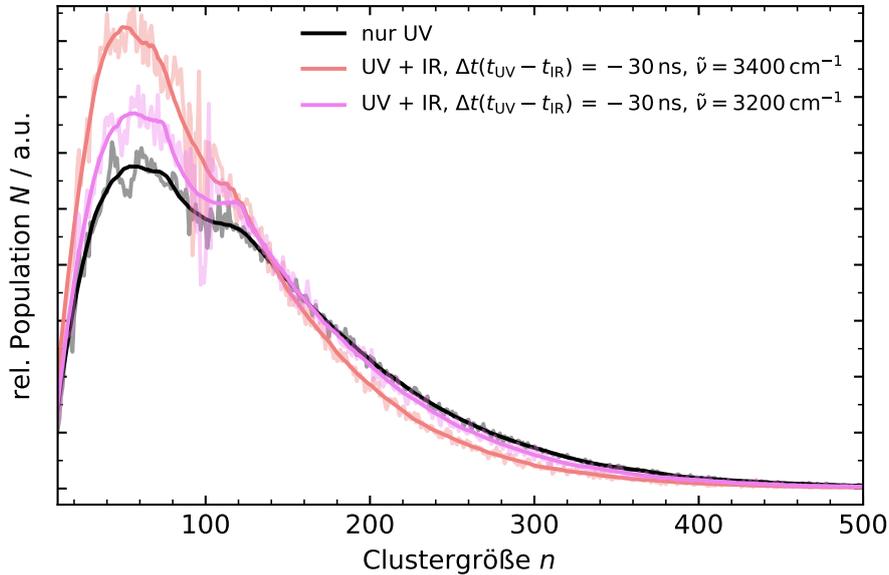
als internes Thermometer zur Messung der Clustertemperatur dienen können. Eine wichtige Folge dieser Ergebnisse ergibt sich damit für das experimentelle Vorgehen: Es muss davon ausgegangen werden, dass die verwendete Methode unter den speziellen Parametern bei der IR-Anregung um 3400 cm^{-1} ein *evaporatives Ensemble* erzeugt und damit nicht mehr fragmentierungsfrei arbeitet. Die Reduktion der IR-Pulsenergie ist daher eine sinnvolle Gegenmaßnahme. Für positive Delay-Zeiten wurde bereits gezeigt, dass die Signalkurve in Abbildung 32 weniger stark abfällt.^[34,38] Allerdings wird nicht nur die Evaporation unterdrückt, sondern auch der Solvatationseffekt beeinflusst und weniger Signalausbeute erhalten. Praktisch muss daher ein Kompromiss aus beiden Szenarien gewählt werden. Ein solches Beispiel sind komplette IR-Spektren unter verminderter Evaporation, gemessen von DIERKING.^[34] Bei geringer Pulsenergie $E_{\text{IR}} \approx 6\text{ mJ}$ konnten insbesondere spektrale Signaturen um 3400 cm^{-1} bewahrt werden, welche den amorphen Strukturen zuzuordnen sind. Eine komplementäre Messung bei negativem Delay und daher klarer zu verstehendem IRMPD-Effekt ist abschließend in Abbildung 33 dargestellt. In **Teil a)** wurde die Pulsenergie von 10 mJ auf etwa 3 mJ gesenkt. Hierbei ist eine generell geringer ausfallende Umverteilung als bei hoher Energie zu sehen und die Aussagen von DIERKING über verzerrte Spektren werden daran nochmals verdeutlicht. Eine weitere Variante, um den Effekt zu beeinflussen, stellt die Auswahl der Absorptionsbande in **Teil b)** dar. Darin wurde bei ähnlicher Pulsenergie (ca. 10 mJ) einmal bei 3400 cm^{-1} und einmal bei 3200 cm^{-1} gearbeitet. Letztere Wellenzahl entspricht dem Absorptionsmaximum von kristallinen Strukturen und führt zu einem ebenfalls geringeren Umverteilungseffekt. Erklärbar wird dies damit, dass amorphe Cluster dort nur geringfügig absorbieren und daher weniger effektiv erwärmt werden. Kristalle können zwar zunächst voll absorbieren, sobald sie sich infolge der Erwärmung verflüssigen, verschiebt sich deren Absorptionsbande und schützt damit vor weiterer Energiezufuhr, Überhitzung und letztlich vor Verdampfung. Der prinzipiell unterscheidbare Evaporationscharakter verschiedener Strukturen könnte somit als zusätzlicher Indikator zur Identifikation von Kristallen dienen. Neben der bereits bekannten Verwendung von Signaturen im DAA-Absorptionsbereich zur Isomerendetektion^[213] wird dies als weitere Möglichkeit in Unterabschnitt 5.2 aufgezeigt.

Unabhängig von vorgestellten Simulationen und Messungen scheinen für beide Bedingungen die abgeschätzten Temperaturen oberhalb von 300 K sinnvoll zu sein, wie weitere Literaturquellen belegen. Einerseits wurden neuere MD-Rechnungen von SLAVÍČEK zum Ionisationsverhalten von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_7$ durchgeführt.^[115] Oberhalb von 300 K nimmt die Ionisierungswahrscheinlichkeit an der experimentell eingestellten Schwelle von 3.2 eV deutlich zu. Das Aufwärmen von Clustern über diese Mindesttemperatur würde demnach die beobachtete Signalzunahme erklären und steht im Einklang mit der Simulation zur darauffolgenden Evaporation. Andererseits wurden bereits in den 1980ern die unteren Temperaturgrenzen abgeschätzt, bei denen ein *evaporatives Ensemble* vorliegt. Für Wassercluster wurde dabei $T_{\text{C}} \geq 200\text{ K}$ bestimmt,^[214] allerdings auf einer Zeitskala von einigen $10\text{ }\mu\text{s}$ und unter der Bedingung, dass überhaupt Evaporation

4.5. Evaporationsdynamik und Temperaturabschätzung von Clustern im H_2O -System



(a) Reduktion des IRMPD-Effekts durch Änderung der IR-Pulsenergie ($\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$). Nachmessung vom 08.04.2022, aufgenommen mit ZURHEIDE. (Die Verteilung ist gegenüber den Messungen von 2018 schmäler. Daher sind die Effekte hier nicht quantitativ mit den alten Messungen zu vergleichen, sondern sollen nur den qualitativen Trend der verminderten Pulsenergie zeigen.)



(b) Reduktion des IRMPD-Effekts durch Änderung der IR-Wellenzahl ($E_{\text{IR}} \approx 10 \text{ mJ}$). Messungen vom 07., 08. und 11.06.2018 (während meiner Masterarbeit/zusammen mit ZURHEIDE).

Abbildung 33: Experimentelle Clusterverteilungen ($p(\text{Ar}) = 1.25 \text{ bar}$) mit reduziertem IRMPD-Effekt.

4. Ergebnisse und Diskussion

stattfindet. Ebenfalls wurden in der entsprechenden Quelle die Temperaturschwellen anderer Substanzen abgeschätzt. Eine solche Ausweitung der Methodik auf andere Stoffe ist auch für die Arbeit der Zeuch-Gruppe spannend und wird als möglicher Ausblick im nachfolgenden Abschnitt konkretisiert.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit wurde ein klar methodischer Schwerpunkt gesetzt. Die Entwicklung zeitaufgelöster Experimente knüpfte an Vorarbeiten meines Bachelor- und Masterstudiums und den entsprechenden Arbeiten meiner damaligen Betreuer an. Die Einbeziehung ebenfalls neu entwickelter oder modifizierter Simulationen lieferte weitere Erkenntnisse zur Bildung und besonders zum temperaturabhängigen Zerfall atmosphärisch relevanter Cluster. Die wichtigsten Systeme sind in diesem Kontext H_2SO_4 und H_2O , sodass deren gemeinsame Behandlung innerhalb eines Promotionsvorhabens die beiden Forschungszweige der ZEUCH-Gruppe enger miteinander verbindet.

Im Schwefelsäure-Projektteil wurden zunächst limitierende Faktoren im bisherigen Aufbau identifiziert. Durch eine Vertiefung zur Aerosol-Messtechnik, sowohl theoretisch als auch praktisch, konnte ein kurz vor Beginn der Promotion erworbenes *Scanning Mobility Particle Sizer*-System charakterisiert und dessen Vorteile herausgearbeitet werden. Dieses wurde in geeigneter Weise in einen Aerosolreaktor implementiert und erlaubte durch zwei komplementäre Messmodi die Echtzeit-Detektion von Partikelbildung in der Frühphase des Experiments. Die Anwendung dieser Technik wurde für einen Arbeitsbereich von ca. 2–100 ppb der Vorläuferspezies SO_2 erprobt. Durch den zusätzlichen Einsatz der schnellen SO_2 -Oxidation über Criegee-Intermediate werden auf diese Weise vergleichsweise hohe Übersättigungen an Schwefelsäure erzeugt, die eine Ergänzung zu Messungen in Nukleationskammern repräsentieren. Die große Bedeutung dieser neuen Methodik und der daraus gewonnenen transienten Datensätze zeigte sich dann in Kombination mit einem modifiziertem kinetischen Modell. Dieses berücksichtigt nun erstmalig temperaturabhängige Cluster-Dekomposition, da durch einen schwachen Stoßwellen-Effekt während der Expansion von Reaktanden das Trägergas zeitweise um etwa 30 K erwärmt wird. Es konnte gezeigt werden, dass nur solche Simulationen mit Einbeziehung dieser Temperaturabhängigkeit konsistent sowohl zu Zeitprofilen als auch zu unabhängig gemessenen Partikelgrößenverteilungen am Ende des Experiments sind. Mit den anhand des unären H_2SO_4 -Systems etablierten Methoden wurden dann für die Atmosphäre realistischere Mischsysteme wie z.B. H_2SO_4 - H_2O untersucht. Durch Kooperation mit Theoriepartnern wurde hier eine starke Reduktion der Clusterevaporation bei Zugabe von Wasser prognostiziert. Zusätzlich koordinierende Wassermoleküle stellen Vibrationsmoden zur Verfügung, verbrücken benachbarte H_2SO_4 -Einheiten und stabilisieren so den kritischen Cluster. Die Verwendung der berechneten Evaporationsraten in Partikelbildungs-Simulationen und deren Validierung anhand von Experimenten konnte den stabilisierenden Effekt belegen und dabei die Vorhersagen mit Skalierungsfaktoren innerhalb ca. einer Größenordnung bestätigen. Weitere bedeutende Mischsysteme wurden testweise untersucht. Inspiriert von theoretischen Vorhersagen und Umweltmessungen war in ersten Versuchsreihen mit Ameisensäure eine noch effizientere Stabilisierung zu vermuten, die sich in Form der schnelleren Partikelbildung und Umverteilung hin zu mehr stabilen Startkeimen äußerte und

5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

vor allem schon bei Zugaben im ppm-Bereich auftrat. Messungen mit Methanol als einfachstem Vertreter der Alkohole deuteten aufgrund benötigter Mindestmengen im mbar-Bereich hingegen auf eine ähnliche Stabilisierungseigenschaft wie die von Wasser hin und sind damit ebenfalls im Rahmen der theoretischen Voraussagen.

Der zweite Teil der Arbeit schließt mit einer theoretischen Beschreibung der Evaporation von H_2O unmittelbar an meine Bachelor- bzw. Masterarbeit an und greift eine Idee von HABERLAND auf, laut welcher die Evaporation von Clustern als „internes Thermometer“ betrachtet werden kann.^[215] Die isolierte Situation von Clustern in einem Molekularstrahl erforderte die explizite Behandlung aller Clustertemperaturen T_C des Ensembles. Das vorherige Modell von CARLSON wurde hier also nicht angewendet, sondern ein komplett neues Programm mit Größen- aber vor allem auch mit Temperaturklassen wurde entwickelt. Die zugehörigen experimentellen Referenzdaten in Form von Massenspektren der Clusterverteilungen wurden ebenfalls neu ausgewertet und eine zuvor in Darstellungen von Verteilungen unbeachtete Flugzeitverbreiterung nun korrigiert. Auf die Vorstellung des neuen Modells folgten Simulationen zur Cluster-Evaporation in Expansionen mit dem Trägergas Argon und einem erhöhten Stagnationsdruck an Helium. Die Ausgangs-Temperaturen der Cluster konnten durch Vergleich zu Daten eines IRMPD-Experimentes für die Argon-Expansion mit etwa $\geq 350\text{ K}$ und für Helium auf $\approx 300\text{ K}$ bestimmt werden. Die durch BUCK (aus Energiebilanzen) abgeschätzten unterschiedlichen Synthese-Temperaturen von Wasser-Clustern spiegeln sich demnach noch im Schritt der IR-Bestrahlung wider. Zusätzliche Absicherung dieser Befunde lieferten weitere Messreihen und Simulationen, welche die Evaporation mit der temperaturabhängigen Solvation des Na-Atoms (genutzt als Chromophor) in Verbindung brachte. Die von Vorgängern erwähnte Möglichkeit der Fragmentierung im Wellenzahlbereich um etwa 3400 cm^{-1} wurde damit also aus einem weiteren Blickwinkel bestätigt.

Insgesamt tragen die Ergebnisse zunächst also zum besseren Verständnis der bisher durchgeführten Experimente und deren Interpretationen, beginnend bei der Clustersynthese bis zur Detektion, bei. Durch die neue Methodenentwicklung lassen sich Dynamiken gezielt beeinflussen (z.B. Aktivierung) und stellen wichtige Referenzen für theoretische Vorhersagen dar. Wie nachfolgend aufgezeigt, kann darauf aufbauend die Systematik schrittweise erweitert werden, um so das übergeordnete Fernziel zur Struktur-Reaktivitäts-Beziehung zu erreichen.

5.2. Ausblick

Im Themengebiet der Schwefelsäurenukleation ergibt sich als Konsequenz der gezeigten Temperaturabhängigkeit der Partikelbildung die weitere Modifikation der Apparatur, um sowohl höhere als auch tiefere Reaktortemperaturen zu erproben. Tatsächlich fanden erste solcher Messungen während der Verschriftlichung dieser Arbeit statt. Die Trends gehemmter Partikel-

bildung bei hohen Temperaturen und Aktivierung bei stärkerer Kühlung konnten dabei wie erwartet fortgesetzt werden.^[102] Der Einfluss organischer Spezies (Kondensation und Abfangreaktionen) ist allerdings noch nicht vollständig geklärt und ein Wechsel zu rein organischen Systemen wäre hier denkbar, besonders unter Verwendung verschiedener Ausgangsstrukturen. Die Variation der Vorläufer sollte sich je nach Verfügbarkeit bestimmter Reaktionskanäle auf die Partikelausbeuten auswirken. Für α -Pinen ist beispielsweise ein temperaturabhängiger Oxidationsgrad der Folgeprodukte bekannt und wird mit der Barriere der H-Umlagerung erklärt.^[216] Zudem bietet sich die Verfolgung der Kinetik unterschiedlicher Ausgangsstrukturen *via* FTIR-Spektroskopie an, um auch hier den Einfluss von Struktur und Reaktivität besser zu verstehen. Konzeptionell würde dieses Projekt außerdem an die Arbeiten von WOLF und KEUNECKE anknüpfen.^[11,13] Die Ergänzung bestünde darin, dass Reaktionspfade durch bestimmte Strukturen vorgegeben werden, aber hier durch Temperatur und nicht durch Stoßzahlen stabilisiert/destabilisiert werden. Ebenfalls hier angesiedelt, könnten Versuche zum direkten IR-Nachweis unterschiedlicher (und tendenziell großer) CIs unternommen werden. Sabinen mit teils strukturell blockiertem Vinylhydroperoxid-Zerfallskanal wäre ein geeigneter Kandidat, um z.B. an β -Pinen-Messungen von AHRENS *et al.* anzuknüpfen.^[116]

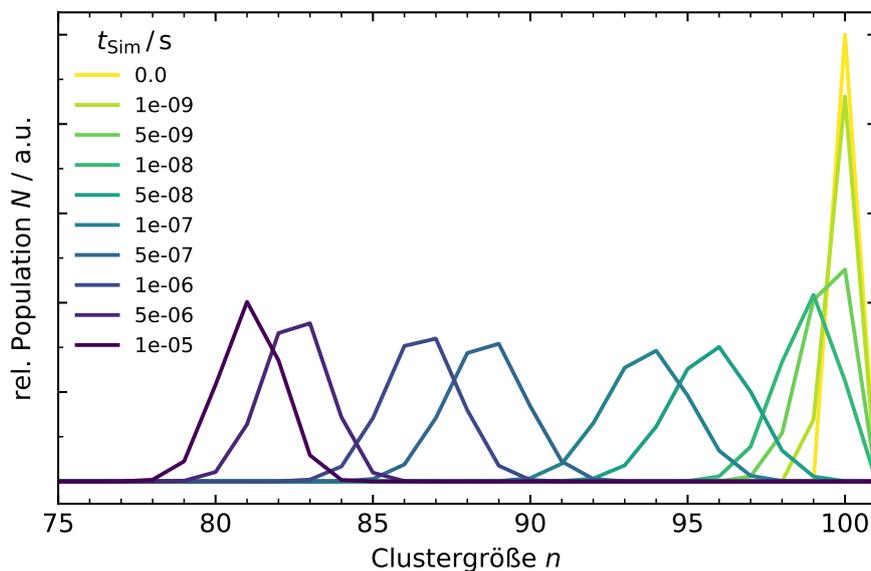
Hinsichtlich der stabilisierenden Eigenschaften von Additiva auf die Schwefelsäurenukleation besteht ebenfalls die Möglichkeit zur Erweiterung der Systeme und stellt eine der vielversprechendsten Fortsetzungen dar. Einerseits könnten weitere Substanzklassen erprobt werden oder andererseits innerhalb einer Kategorie verschiedene Homologe eingesetzt werden (z.B. verschiedene Alkohole, verschiedene Monocarbonsäuren oder Vergleich von Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren). Von theoretischer Seite sollte dieses Thema durch die begonnene Kooperation mit ELM und OLENIUS profitieren und Evaporationsraten von Mischclustern könnten über das kinetische Modell erneut validiert werden. Insgesamt liefert die gezielte Zugabe von Additiva und deren Auswirkung auf die zeitliche Partikelbildung einen neuen Zugang, um das Nukleationspotential relevanter Stoffe experimentell und theoretisch auszuloten. Ebenfalls wäre anstatt der Nutzung effektiver Raten eine explizite Umstellung des Gasphasenmechanismus mit Spezies der Form $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{n-m}\text{X}_m$ sinnvoll. Diese könnten ähnliche Evaporationsraten wie die skalierten Raten zu $(\text{H}_2\text{SO}_4)_n$ besitzen. Der Unterschied wäre hierbei aber eine zusätzliche Kontrolle der Anzahl der stabilen Startkeime über die Konzentration von Spezies X.^[28,217]

Die weiterführenden Arbeiten im zweiten Projekt (Wassercluster im Molekularstrahl) konzentrieren sich weiter auf die Evaporationsthematik. Es wurde oben das Auftreten von Evaporation in unserem Experiment nachgewiesen. Einerseits können alte Ergebnisse, z.B. IR-Übersichtsspektren besser verstanden werden und durch Verminderung der Evaporation unverzerrte Spektren erhalten werden.^[34] Aber auch das genaue Gegenteil, also bewusstes Unterstützen und Ausnutzen von Evaporation, ist ein vielversprechender Ansatz. Die Geschwindigkeit des Verdampfens als starke Funktion der Clustertemperatur ist über die Temperaturänderung nach einem Evaporationsschritt mit den molekularen Eigenschaften verbunden (vgl. Gleichung 4.15

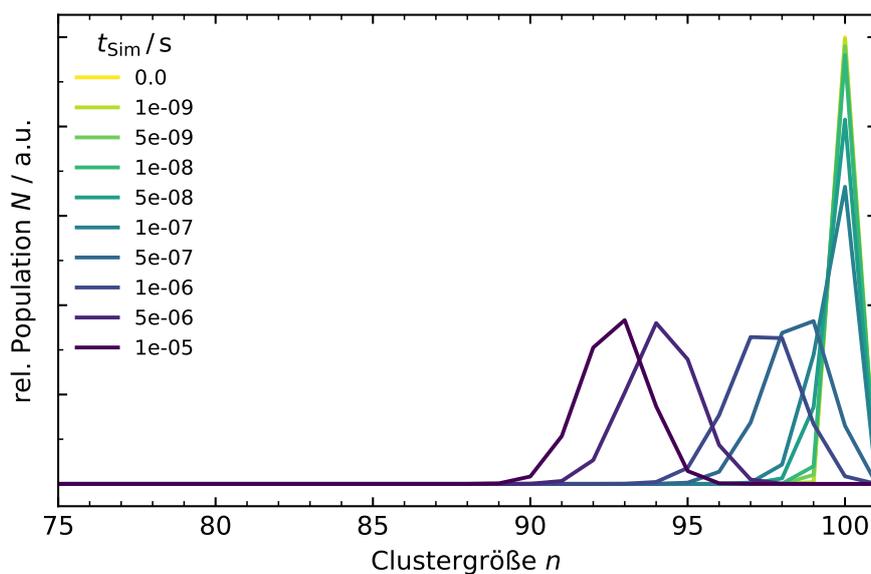
5. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

und Gleichung 4.16). Unterschiedliche Verdampfungsenergien sowie Wärmekapazitäten führen also zu einem weniger oder stärker ausgeprägtem IRMPD-Effekt einerseits und zu einer unterschiedlichen Krümmung der Signalabnahme bei positiven $\Delta t(t_{UV} - t_{IR})$ andererseits. Ältere Messungen wurden z.B. für Methanol- und Ethanolamin-Cluster vorgenommen,^[188,218] jedoch noch nicht in Abhängigkeit von variablen Δt und auch nicht bei vertauschter Pulsreihenfolge. Dies wäre also ein erster Ansatz zur Erweiterung der Methode auf andere Systeme.

Nicht nur die stoffliche Variation, sondern auch Modifikationen am Experiment und der Simulation wären denkbar. Auf experimenteller Seite wäre in diesem Kontext die bereits von DIERKING vorgeschlagene Installation eines Massenfilters (in Form eines gepulsten elektrischen Feldes) zu befürworten.^[34] Anstatt die Evaporationseffekte anhand der ganzen Verteilung oder ausgewählter Größenscheiben zu betrachten, würde damit tatsächlich die Auswahl einzelner Clustergrößen und die Beobachtung des Zerfalls möglich sein. Eine schematische Zerfallskette wie in Abbildung 34 ließe sich dann zum Endzeitpunkt überprüfen. Weil solche Fragmentierungsmuster sensitiv auf Stabilitäten einzelner Isomere bzw. Größen (magische Cluster, z.B. $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ und $(\text{H}_2\text{O})_{55}$) sind,^[219] könnte Evaporation auch, wie zuvor angedeutet, beim Auftreten von kristallinen Strukturen ineffizient werden und so als weiterer Indikator zu deren Nachweis dienen.



(a) Ausgangstemperatur $T_0 = 350$ K, aufgeheizte/amorphe und daher effizient evaporierende Cluster.



(b) Ausgangstemperatur $T_0 = 275$ K, kristalline Cluster würden weniger effizient geheizt, die Evaporation wäre daher gehindert.

Abbildung 34: Simulierte Zerfallskette eines $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ -Clusters bei verschiedenen Starttemperaturen, welche aus unterschiedlichen Aufheiz-Effizienzen durch unterschiedlich absorbierende Struktur motive resultieren könnten.

A. Kalibrationsdaten zur Aerosolapparatur

Die hier aufgelisteten Datensätze entstanden beim Aufbau der Aerosolapparatur. Sie werden zu Dokumentationszwecken gezeigt und richten sich vor allem an künftige Mitglieder der ZEUCH-Gruppe (z.B. Wartung, weitere Umbauten ...).

A.1. Spezifikationen verwendeter Materialien

Nachfolgend werden sämtliche der in dieser Arbeit genutzten Materialien aufgeführt.

Tabelle A.1: Liste verwendeter Materialien und deren Eigenschaften.

Substanz	Hersteller	Reinheit	Zweck
Trägergase			
Synth. Luft	<i>Air Liquide</i>	$\geq 99.9990\%$	Befüllung Aerosol-Apparatur
N ₂	<i>Air Liquide</i>	$\geq 99.9990\%$	Nachstrom Aerosolzelle
O ₂	<i>Linde</i>	$\geq 99.9990\%$	Herstellung O ₃
He	<i>Linde</i>	$\geq 99.996\%$	Transport O ₃ , Trärgas P11
Ar	<i>Air Liquide</i>	$\geq 99.9990\%$	Trärgas P11
Spurengase/Messsubstanzen			
SO ₂	<i>Messer</i>	$\geq 99.98\%$	Vorläufer für Schwefelsäure
<i>trans</i> -2-Buten	<i>abcr</i>	$\geq 99.0\%$	Vorläufer für CI
2-Buten (<i>cis/trans</i>)	<i>abcr</i>	$\geq 99.0\%$	Vorläufer für CI
H ₂ O	eigenes Institut	bidest.	Aktivierung H ₂ SO ₄ , H ₂ O-Cluster
HCOOH	<i>VWR, (GPR Rectapur)</i>	$\geq 98.0\%$	Aktivierung H ₂ SO ₄
MeOH	<i>Fisher Chemical</i>	$\geq 99.9\%$	Aktivierung H ₂ SO ₄
SMPS-Systeme			
1-Butanol	<i>Fisher Chemical</i>	$\geq 99.5\%$	Betriebsmittel CPC
Diethylenglycol	<i>Fisher Chemical</i>	$\geq 99.5\%$	Betriebsmittel Nanoenhancer
Isopropanol	<i>Sigma Aldrich</i>	$\geq 99.8\%$	Geräte-Reinigung

A.2. Korrelation zwischen experimentellen und simulierten Größensektionen

Abbildung A.1 zeigt auf der Abszisse die Durchmesser der nach Gleichung 2.14 bestimmten Fraktionen. Die Ordinate entspricht den Durchmessern der jeweiligen experimentellen Größenklassen und enthält zu Vergleichszwecken ebenfalls die simulierten Größen als schwarze Linie. Es ist erkennbar, dass Experiment und Simulation weitgehend übereinstimmende Sektionen abdecken. Für $D_P \gtrsim 200$ nm (nur LDMA 3081) ist eine leichte Abweichung zu erkennen. Sie ist für diese Arbeit irrelevant, da nur Größen bis 200 nm gemessen wurden.

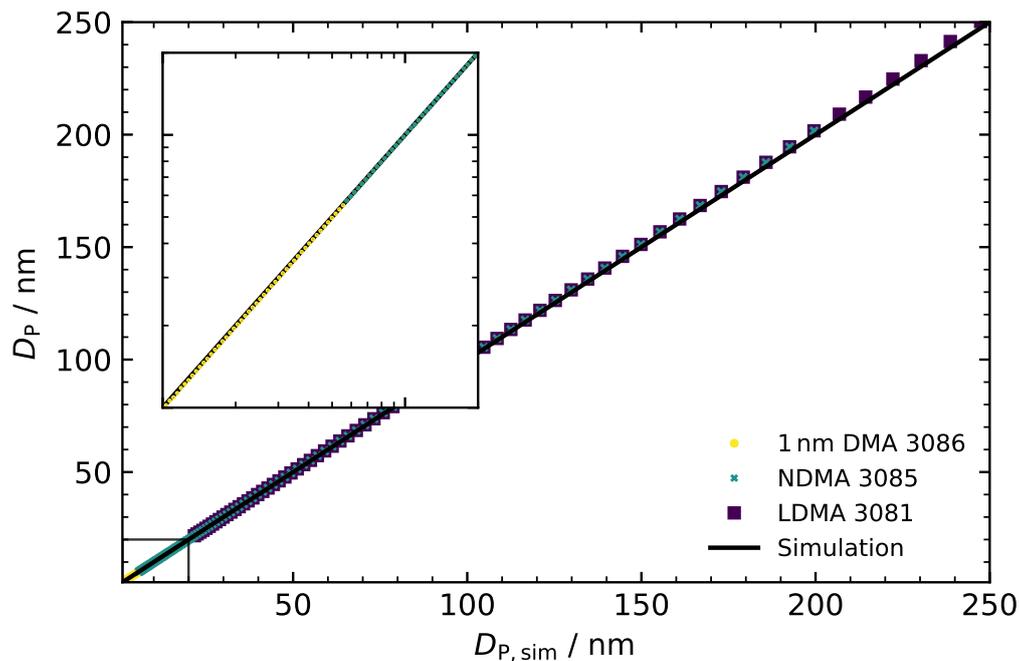


Abbildung A.1: Korrelation zwischen der i -ten Durchmesser-Sektion der Simulation und den zugeordneten Fraktionen verschiedener DMAs.

A.3. Öffnungszeiten der Magnetventile

Die Justage der Ventil-Öffnungszeit und des VMK-Vordrucks ist ein iterativer Prozess. Der Vordruck bestimmt, welcher Enddruck sich bei theoretisch beliebig langer Öffnung der Ventile einstellt. Wird er erhöht, kann ein gewünschter Enddruck bereits vor dem Gleichgewichtszustand, also zu früheren Zeitpunkten, erhalten werden. In Abbildung A.2 wurde zunächst bei einem Vordruck von 1000 mbar der Zeitpunkt bestimmt, bei dem die Kurve in die Sättigung von etwa 450 mbar übergeht. Unterschiedliche Adapterstücke zur Montage der Ventile standen zur Verfügung, wobei ein gerader KF-25-Adapter mit 24–25 mm Innendurchmesser die kürzeste Fülldauer ermöglichte.

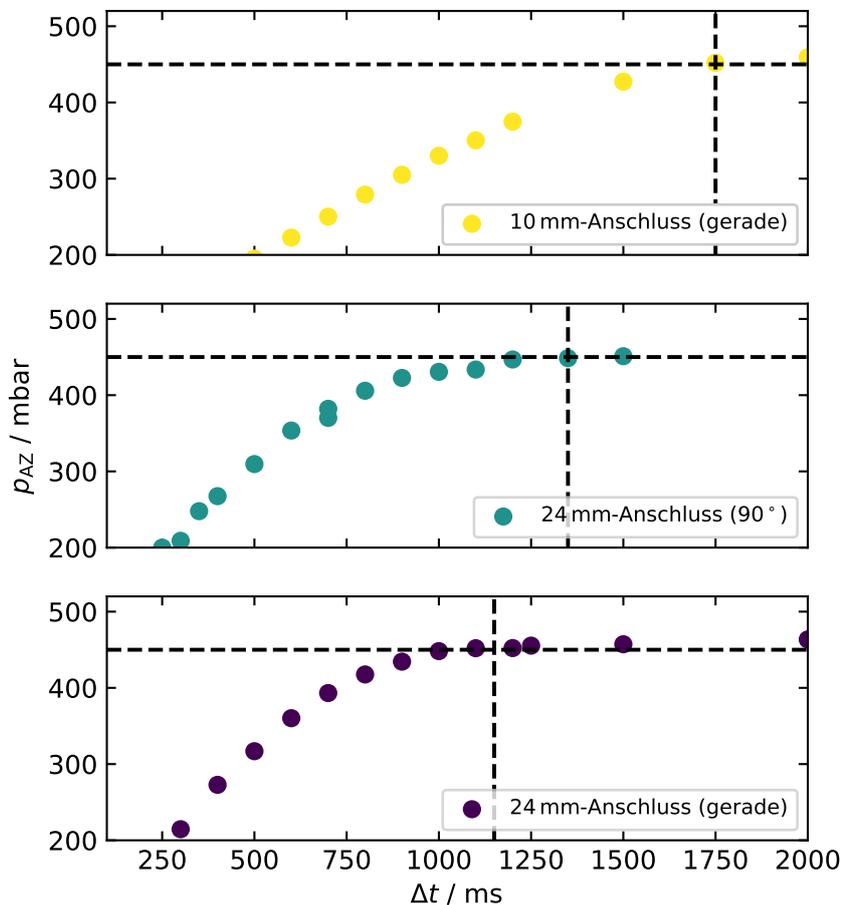


Abbildung A.2: Bestimmung der minimalen Öffnungszeit Δt der neuen Magnetventile (*VAT, 21628-KE61-000*), bei der ein Druckgleichgewicht erreicht wird. Messungen vom 13.05.2019, 26.06.2019 und 05.07.2019.

Im zweiten Schritt wurde für $\Delta t = 1400$ ms (24 mm-Anschluss, 90°) der VMK-Druck schrittweise erhöht, bis in der AZ 1 bar (Atmosphärendruck) erreicht wurde, siehe Abbildung A.3. Für einige Systeme musste ein gestaffeltes Expansionsschema angewendet werden, damit CIs

nicht ungewollt durch Fängeroleküle, z.B. Ameisensäure, verbraucht werden. Bei gestaffelter Expansion wird zunächst nur die Ozon-VMK expandiert. Durch Fehlen der Alken-VMK bleibt der Druckgradient zwischen O_3 -VMK und AZ größer und die erste Öffnungszeit muss reduziert werden. Die zweite Expansion erfolgt dann gegen einen bereits vorliegenden Druck und verlängert sich daher. Die entsprechende Justage und eine Zusammenfassung aller in dieser Arbeit justierten Betriebsbedingungen sind in Tabelle A.2 gegeben. Teile dieser Kalibrationen wurden in Zusammenarbeit mit KHARRAZIZADEH und HEITLAND durchgeführt.^[117,143]

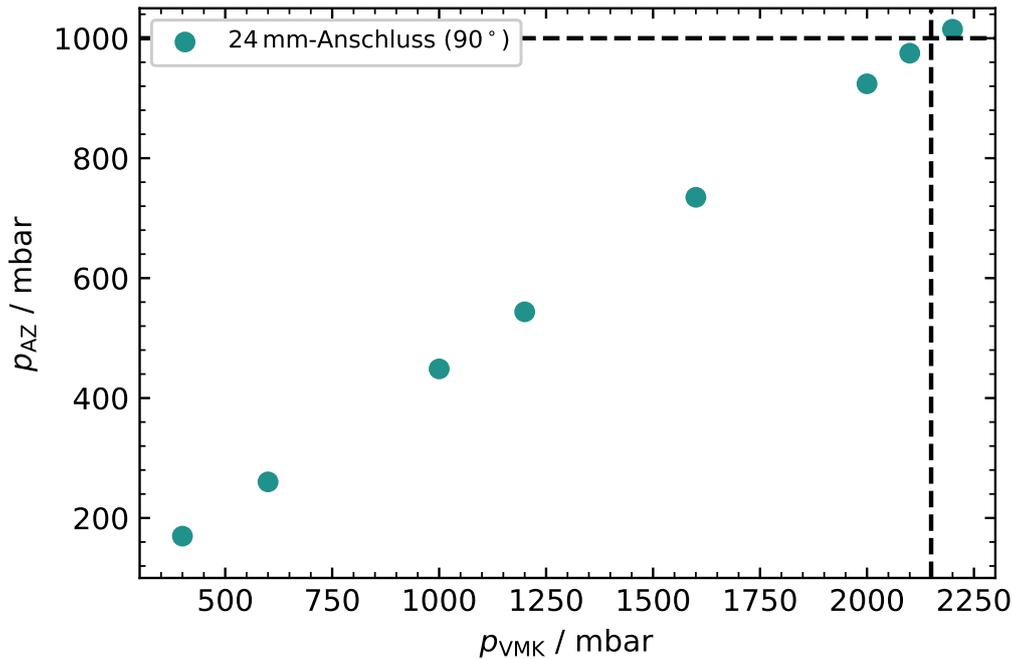


Abbildung A.3: Anpassung des Vormischkammer-Drucks bei zuvor kalibrierter Öffnungszeit der Magnetventile ($\Delta t = 1400$ ms). Messung vom 13.05.2019.

Tabelle A.2: Justage-Parameter und Spezifikationen der Magnetventile.

Ventil*	VMK	Anschlussstück	$\Delta t / \text{ms}$	p_{AZ} / mbar	p_{VMK} / mbar	Expansion
alt	alt	direkt	2700	1000	450	simultan
neu	neu	24 mm (90°)	1350	2100	1000	simultan
neu	neu	10 mm (gerade)	1750	2100	1000	simultan
neu	neu	24 mm (gerade)	1150	2100	1000	simultan
neu	neu	24 mm (gerade)	825 (VMK _{O₃}) 1350 (VMK _{Alken})	2100 2100	1000	gestaffelt

*int. Bezeichnung	Modell	\varnothing / mm	Ansprechzeit / ms	Schließzeit / ms
alt	<i>Edwards LCPV25EKA</i> ^[220]	10	20 ^[220]	50 ^[220]
neu	<i>VAT 21628-KE61-000</i> ^[221]	24–25 ^[bf]	120 ^[221]	230 ^[221]

^{bf}Nominell 25 mm, eigene Nachmessung ergeben eher 24 mm.

A.4. Bestimmung des Transportfaktors und HCOOH-Kalibration

Bisherige rechnerische Ansätze zur Bestimmung des Transportfaktors f stützen sich auf das Lösen der Differentialgleichung für \dot{p} ,^[11] experimentell wurde bisher die Kreuzkalibration von Ozon genutzt.^[13] Der Druckabfall der VMK von $p_0 \approx 2.1$ bar auf $p_1 \approx 1.3$ bar ist ein weiterer Indikator und liefert mit $V_{\text{VMK}} \approx 421$ die in die AZ transportierte Stoffmenge n_2 .^[28]

$$n_2 = (p_0 - p_1) \frac{V_{\text{VMK}}}{RT} = 1.356 \text{ mol} \quad (\text{A.1})$$

Die in die VMK eingefüllten 6.9 Pa 2-Buten entsprechen bezogen auf den Vordruck von 2.1 bar einem Stoffmengenanteil von ≈ 32.9 ppm, sodass als Reinsubstanz

$$n_{2,\text{rein}} = 3.29^{-5} \times 1.365 \text{ mol} = 4.455 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad (\text{A.2})$$

vorliegen. Im Reaktor befindet sich bei simultaner Expansion aus den beiden Vormischkammern die Gesamtstoffmenge 2×1.365 mol, sodass die Stoffmengenkonzentration von Buten im Reaktor

$$x_{\text{AZ}} = \frac{n_{2,\text{rein}}}{n_{\text{AZ}}} = \frac{4.455 \times 10^{-5} \text{ mol}}{2.583 \text{ mol}} = 1.725 \times 10^{-5} \quad (\text{A.3})$$

ist. Der rechnerische Transportfaktor f_{theo} , bezogen auf den Stoffmengenanteil, ist

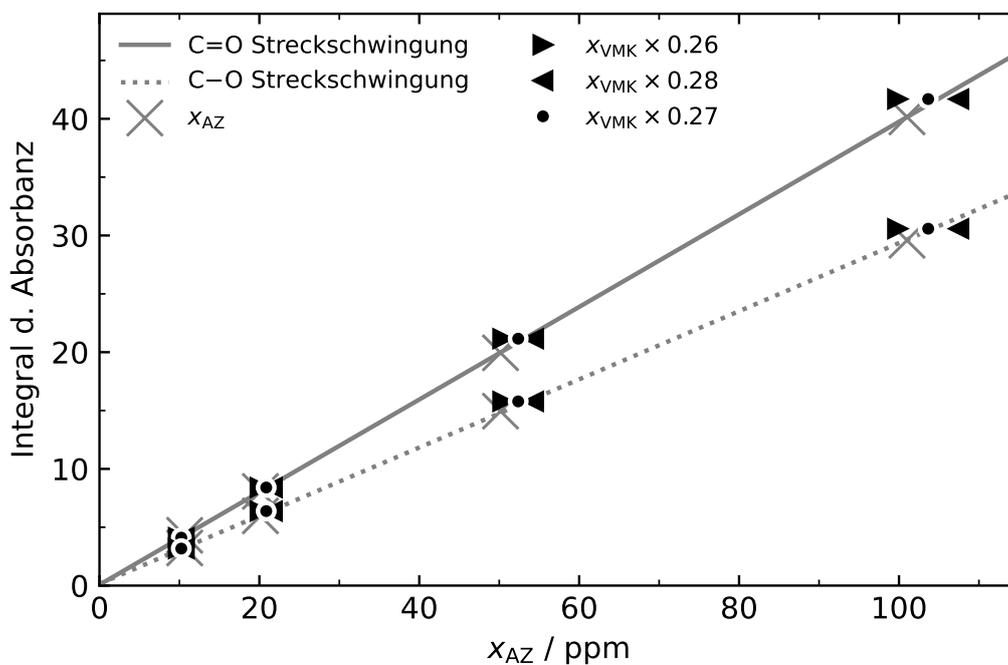
$$f_{\text{theo}} = \frac{x_{\text{AZ}}}{x_{\text{VMK}}} = \frac{1.725 \times 10^{-5}}{6.9 \times 10^{-5}} \approx 25\%, \quad (\text{A.4})$$

wenn der nominelle Referenzdruck 1 bar ist. Bezogen auf 2.1 bar wäre $f = 1.725/3.29 \approx 0.52$. Experimentell wurde dieser Wert mittels IR-Spektren von Ameisensäure bestätigt, da diese als Reinstoff vorliegt, volumetrisch dosierbar ist und durch die Carboxylgruppe eindeutige IR-Signale liefert (andere Banden wie $\nu_{1,2,5}$ ^[222] sind auch sichtbar, aber weniger intensiv). Die C=O-Streckschwingung ν_3 ^[222] wurde von $1820\text{--}1723 \text{ cm}^{-1}$ integriert, die C–O-Streckschwingung ν_6 ^[222] von $1148\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung A.4 ist die integrierte Absorbanz bei direktem Einfüllen in die AZ aufgetragen. Die dabei erhaltenen Werte sind plausibel zu der vorherigen Kalibrierung nach CARLSSON und somit als verlässlich anzunehmen.

In einer danach durchgeführten Kontrollreihe wurde HCOOH aus der VMK expandiert und das zugehörige Integral gegen die postulierten Stoffmengenanteile aufgetragen. Die beste Übereinstimmung findet sich unter der Annahme, dass $f_{\text{exp}} = 0.27$ ist.

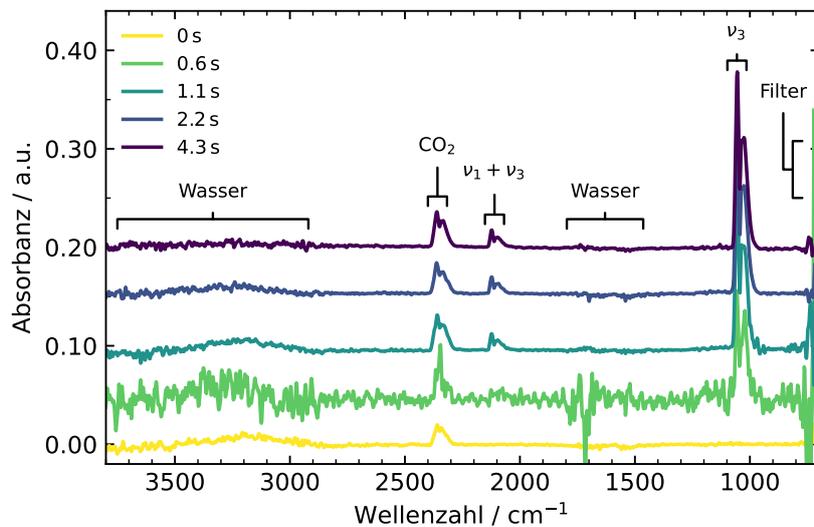
Tabelle A.3: Kalibriergeraden für [HCOOH] *via* FTIR-Spektroskopie. ($A = m \cdot [\text{HCOOH}] + b$).

Quelle	Integrationsbereich / cm^{-1}	m / ppm^{-1}	b
CARLSSON ^[24]	1830–1725	0.421	-
CARLSSON ^[24]	1150–1025	0.321	-
Diese Arbeit und HEITLAND ^[143]	1820–1723	0.397	0.074
Diese Arbeit und HEITLAND ^[143]	1148–1050	0.292	0.149

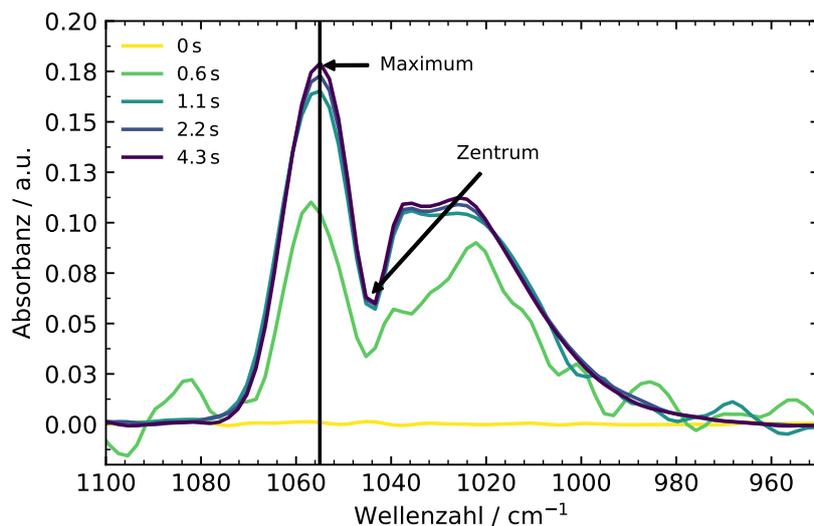
**Abbildung A.4:** IR-spektroskopische Bestimmung des Transportfaktors anhand von Ameisensäure. Messung vom 15.06.2020. Adaptiert nach HEITLAND^[143] und BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

A.5. Zeitaufgelöste IR-Spektren von Ozon

In Unterabschnitt 3.2.1 und Unterabschnitt A.7 werden integrierte Absorbanzen gezeigt. Am Beispiel der reinen Ozon-Expansion sind zugehörige Spektren zu sehen. Folgende Spektrometereinstellungen (*Opus 8.1*) wurden genutzt: Auflösung von 5 cm^{-1} , Spiegelgeschwindigkeit von 160 kHz , Apertur von 3.5 mm (ADC-Wert des MCT-Detektors liegt dann bei 11000 ± 1000). Abbildung A.5 zeigt geringe Restsignale der Umgebungsluft, durch die der Strahl zwischen Spektrometer und AZ verläuft. Die Ozonbanden sind davon separiert. Das Einzelspektrum während der Expansion ist störanfälliger. Das ν_3 -Bandenmaximum liegt bei $1055 \pm 1\text{ cm}^{-1}$. Auch hier ist das Signal während der Expansion instabiler.



(a) Voller Spektralbereich.



(b) Vergrößerte Ansicht der ν_3 -Bande.

Abbildung A.5: Zeitabhängige IR-Spektren einer simultanen Expansion mit 50 ppm O_3 . Messung vom 11.07.2019. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

A.6. Partikel-Endverteilungen in Abhängigkeit der Einfüllmethode

Die nachfolgenden Messungen entstanden in Kooperation mit KHARRAZIZADEH als Teil seiner Masterarbeit.^[117] Es wurde untersucht, inwiefern die unterschiedliche Prozessführung die am Ende erhaltenen PGVs beeinflusst. Die Messungen fanden mit der ursprünglichen Apparatur statt, bei der p_{VMK} maximal 1 bar betrug und daher der Zelldruck nach der Expansion bei 450 mbar endete. Partikelbildung fand entweder bei diesem Druck statt oder die Aerosolzelle wurde unmittelbar nach der Expansion durch ein manuelles Ventil aufgefüllt. Eine ursprüngliche Überlegung war, dass der effektiv höhere Druck während der Frühphase zu besserer Clusterstabilisierung führt und damit die Umverteilung der Partikel erklärt.^[24] Dagegen sprachen jedoch mehrere Gründe:

- Messungen von 2012 zeigen konstante Partikelanzahlen für Drücke um 450 mbar. Der Hochdruckgrenzfall ist bereits bei ca. 40 mbar erreicht.^[223] Eine weitere Druckerhöhung sollte daher nicht mehr effektiv stabilisierend sein.
- Die Postulierung des Druckeffekts aus den Testmessungen von 2017 beruht auf den Experimenten bei 450 mbar und dem direkten Auffüllen auf 1000 mbar. Weitere Messungen, bei denen nur auf 750 mbar gefüllt wurde, sowie Experimente um 250 mbar passten jedoch nicht in die Reihe.
- Wenn tatsächlich ein Druckeffekt vorläge, dann müsste das direkte Auffüllen der Kammer mit der neuen Expansion die Verschiebung der PGV noch weiter begünstigen, weil sofort ein effektiver Druck von 1 bar vorliegt. Dies konnte nicht beobachtet werden.

Die angeführten Argumente erklären zusammen mit den Konzentrationsprofilen die beobachteten Befunde daher also eher über die induzierte Inhomogenität. Wie im Haupttext genannt und in Abbildung A.6 gezeigt, betrifft dies wegen der zeitlich aufgeweiteten Nukleationsphase besonders die niedrigen SO_2 -Konzentrationen. Die Unterschiede beider PGVs sind dabei am deutlichsten ausgeprägt. Ab $[\text{SO}_2] > 30$ ppb nähern sich die Verteilungen einander an, d.h. der Einfluss der Expansionsmethode und daraus resultierender Schwankungen wird geringer. Ab ca. 70 ppb sind sie nicht mehr unterscheidbar. Eine weitere Messung mit 1000 ppb = 1 ppm Schwefeldioxid entstand ebenfalls während der Testmessungen von 2017 und ist in der Arbeit von CARLSSON abgebildet.^[24] Auch dort liegen beide Verteilungen übereinander.

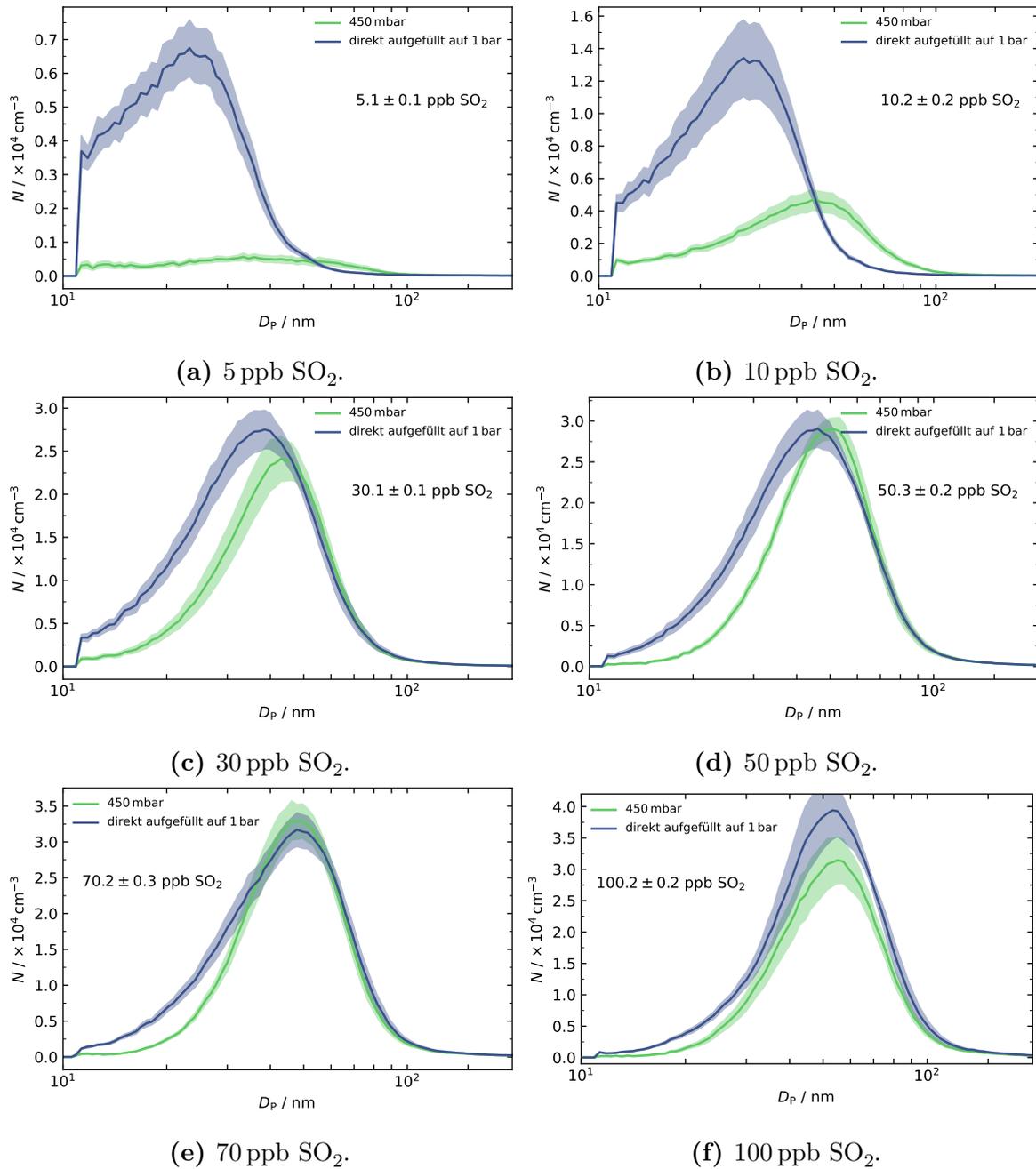


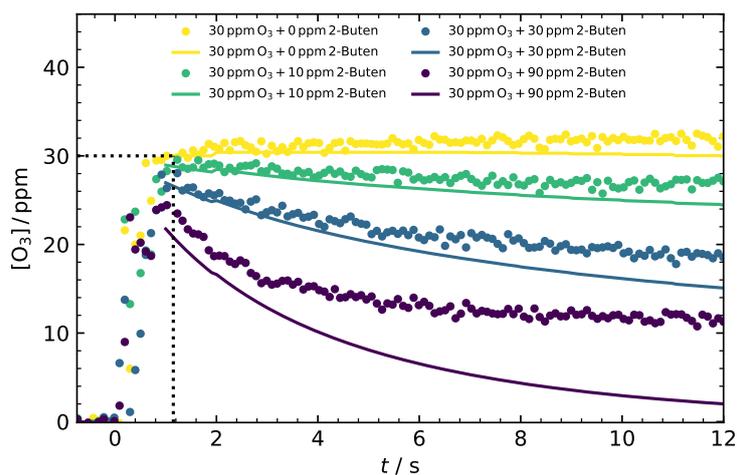
Abbildung A.6: Partikelverteilungen gemessen bei unterschiedlichen Drücken/Einfüllmethoden. Die Messungen wurden an der originalen Apparatur (nur 1 bar Vormischdruck möglich, 5 min bis zum Start d. Messung gewartet) im Frühjahr 2019 und unter Beteiligung von KHARRAZIZADEH^[117] durchgeführt.

A.7. Zeitaufgelöste IR-Testmessungen reaktiver Systeme

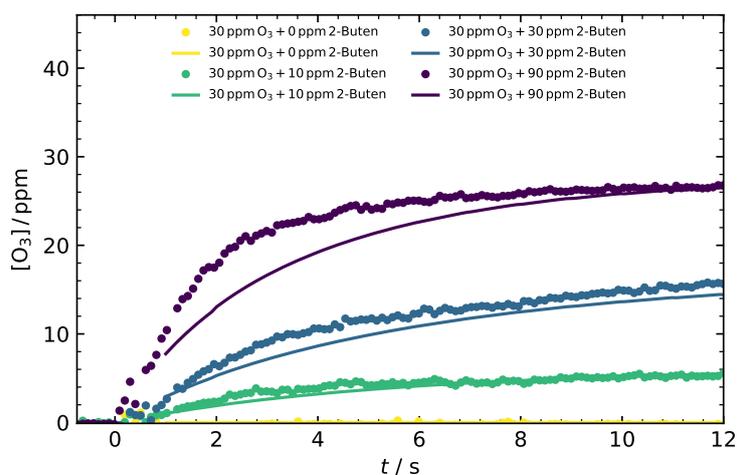
FTIR-Spektroskopie spielt in dieser Arbeit eine eher untergeordnete Rolle. Perspektivisch sind im Rahmen der laufenden DFG-Förderperiode jedoch auch Messungen der Gasphasenkinetik während der Alken-Ozonolyse geplant, sodass zumindest der Testbetrieb zum Aufbau und zur Charakterisierung der neuen Apparatur gehört. Abbildung A.7 zeigt die simultane Expansion von 30 ppm Ozon bei Zugabe verschiedener Mengen 2-Buten. Die Vertikale kennzeichnet das Expansionsende, bei dem in Abwesenheit des Alkens analog zu Abbildung 9 zunächst ein konstantes Plateau besteht. Zugabe von Buten führt unter Bildung des Primärozonids zum Verbrauch von Ozon, sodass die Kurve immer stärker abnimmt und eine Reaktion teilweise schon während der Expansionsphase stattfindet. Parallel sind Simulationsergebnisse mit $k_{\text{Buten}+\text{O}_3} = 1.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[25] aufgetragen. Der Übersichtsartikel von ATKINSON und AREY bestätigt diesen Wert und gibt zusätzlich eine Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit an.^[224] Diese ist jedoch nur schwach ausgeprägt ($1.14 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 298 K, $1.42 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 325 K), sodass in der Simulation der konstante Wert für Raumtemperatur genutzt wurde. Es fällt auf, dass die experimentellen Daten oberhalb der Simulationskurve liegen. Diese Diskrepanz wird umso bedeutender, je mehr Buten verwendet wurde und deutet damit auf eine Überlagerung der Ozon-Bande mit Buten-Signalen (und prinzipiell auch den Reaktionsprodukten) hin. Die Analyse von Einzelspektren zu bestimmten Zeiten zeigten tatsächlich weitere Absorptionen in unmittelbarer Nähe zur Ozon-Bande. Zur Minimierung der Überlagerung wurde daher die Bande nur um den Maximalbereich integriert.

In den Spektren wurde um 1750 cm^{-1} eine neu auftretende Bande beobachtet. Der mit der Zeit zunehmende Verlauf^[bg] weist diese als Produktsignal aus und ein Vergleich mit Reinspektren von AHRENS und WOLF deutet auf Acetaldehyd hin.^[11,225] Folglich wurden die simulierten Acetaldehyd-Konzentrationen mit dem zweiten Signalverlauf aufgetragen. Die Experimentalbefunde weisen insgesamt und unter Berücksichtigung der eben genannten Besonderheiten eine gute Übereinstimmung zur Simulation auf und zeigen die prinzipielle Möglichkeit, aus der bereitstehenden IR-Methode kinetische Daten, etwa für unterschiedlich strukturierte Alkene und folglich deren Reaktivität, zu gewinnen.

^{bg}Der Anstieg erfolgt bereits während der Gasexpansion, ist aber auch noch danach deutlich ausgeprägt.



(a) Integrierte Ozon-Absorbanz ($1045\text{--}1067\text{ cm}^{-1}$, Korrektur des Baseline-Offsets in spektral freien Bereichen ($750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ und $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$)) über die Reaktionszeit bei verschiedenen Startverhältnissen von Ozon und 2-Buten. Die Absorbanz-Signale (a.u.) und Simulationsdaten (Pa bzw. ppm) wurden anhand des ersten Profils (unreaktiv) auf den nominellen Startwert von 30 ppm normiert.



(b) Integrierte Acetaldehyd-Absorbanz ($1682\text{--}1823\text{ cm}^{-1}$, Korrektur des Baseline-Offsets in spektral freien Bereichen ($1560\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ und $1850\text{--}1981\text{ cm}^{-1}$)) über die Reaktionszeit bei verschiedenen Startverhältnissen von Ozon und 2-Buten. Die Absorbanz-Signale (a.u.) wurden anhand des letzten Profils auf die zugehörige Simulation (Pa bzw. ppm) normiert.

Abbildung A.7: Simultane Expansion von Ozon und 2-Buten als Beispiel zur Verfolgung der Reaktionskinetik.

Punkte: Messungen vom 15.10.2021.

Linien: Kinetische Simulation mit $k_{\text{Buten}+\text{O}_3} = 1.0 \cdot 10^8\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[25]

A.8. Thermoelemente

Zum Einbau der Thermoelemente ist der eigentliche Thermodraht in eine Halterung eingefasst und kann über einen KF16-Adapter an die AZ angebracht werden. Die Länge der Halterung definiert dann die Einbautiefe. Der Messbereich wird über die Kombination der Materialien bestimmt und ist für alle hier benutzten Geräte vom K-Typ (NiCr-Ni). Zuletzt beeinflussen die Art der Messspitze und die Verarbeitung der Halterung das zeitliche Ansprechverhalten. Bei gekapselter Messstelle und dickwandiger Halterung (wie bisher) „federt“ die Wärmekapazität des Metalls Temperaturschwankungen an der Messstelle ab und diese reagiert damit träge. Die neu konstruierten Thermoelemente bestehen hingegen aus einem offenen und dünnen Draht ($\varnothing = 0.25 \text{ mm}^{[226]}$), der in ein dünnwandiges Halterungsrohr verbaut ist, siehe Abbildung A.8.

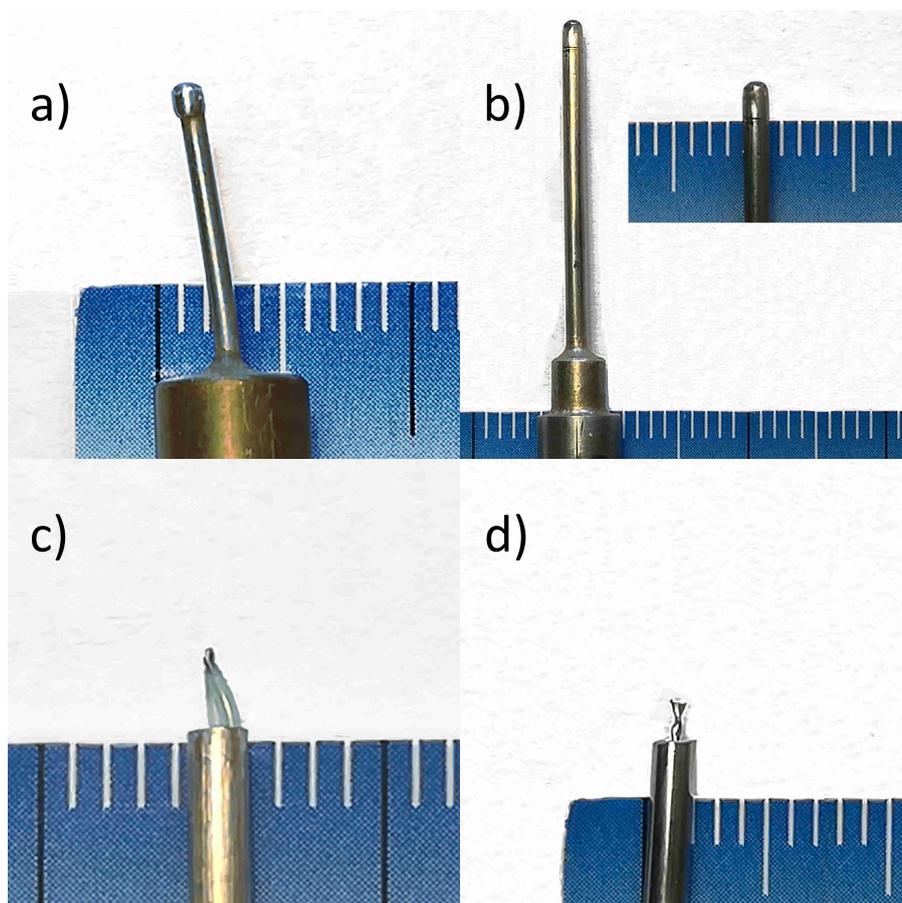


Abbildung A.8: Messspitzen verschiedener Thermoelemente. a) geschlossen, kurze Einbautiefe; b) geschlossen, lange Einbautiefe; c) offen, kurze Einbautiefe; d) offen, lange Einbautiefe. a) und b) zeigen die alten, c) und d) hingegen die neuen Thermoelemente. Die Teilstriche der weißen Skalierung entsprechen 1 mm.

Die Folgen dieser Bauartunterschiede verdeutlicht Abbildung A.9. Das vergleichsweise massive Metallgehäuse des alten Thermoelements dämpft den Temperaturanstieg ab. Bei Wahl der offenen Spitze ist das Profil deutlich schärfer definiert.

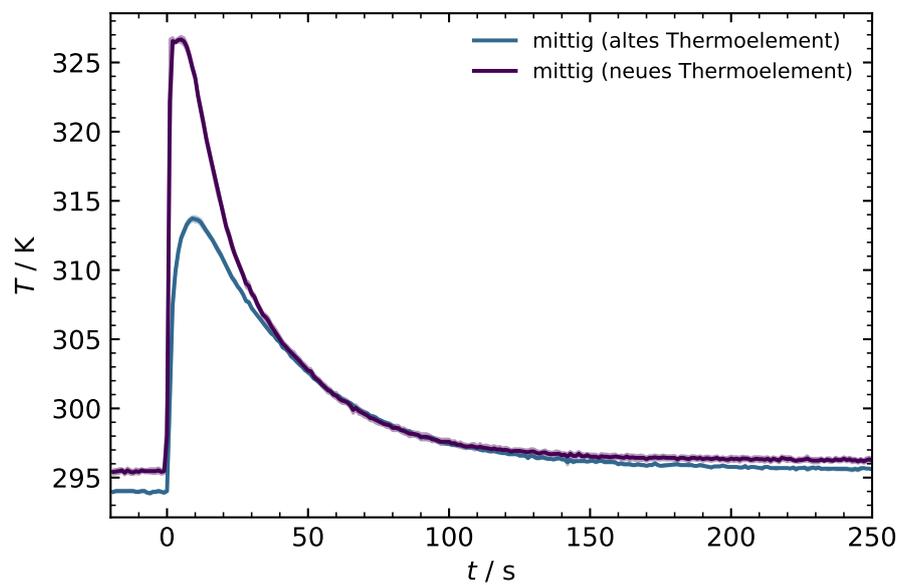


Abbildung A.9: Temperaturprofile der mittigen Position, gemessen mit den Thermoelementen b) und d) aus Abbildung A.8. $p_{\text{VMK}} = 2.1$ bar (simultane Expansion). Messungen vom 04.03.2021 (altes Thermoelement) und 27.08.2021 (neues Thermoelement).

A.9. Korrelation aus Vordruck und Temperaturprofil

Die am Ende eines Stoßrohres erreichbaren Temperaturen hängen von der initialen Druckdifferenz ab. Um diesen Effekt für die Aerosolapparatur zu demonstrieren, wurde in Abbildung A.10 die Temperatur am Boden der Zelle bei unterschiedlichen Befüllungen der Vormischkammern überwacht. Die Expansion erfolgte über die neuen elektromagnetischen Ventile (*VAT, 21628-KE61-000*) bei einer Öffnungszeit von 1400 ms. Das benutzte Thermoelement ist identisch mit dem aus der Arbeit von WOLF^[11] („altes Thermoelement“) und zeigt für $p_{\text{VMK}} = 2200$ mbar eine maximale Änderung von $\Delta T \approx 23.5$ K an. Mit dem neuen Thermoelement würden die entsprechenden Profile schärfer definiert sein.

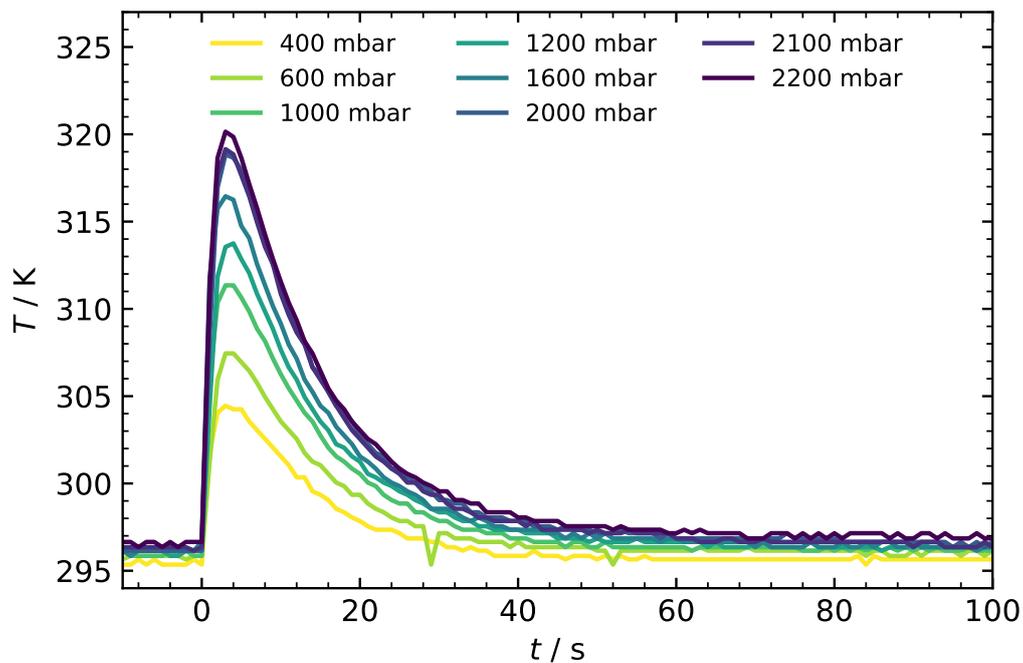


Abbildung A.10: Temperaturverläufe (Einzelmessung) als Funktion der Experimentdauer bei unterschiedlichen Startdrücken in den Vormischkammern. Es wurde das Thermoelement aus Abbildung A.8 Teil a) in der unteren Einbauposition verwendet. Messungen vom 13.05.2019.

A.10. Kalibration der Flowcontroller

Der Nachstrom an Stickstoff in die Aerosolzelle (AZ) wird über einen Flussregler bestimmt. Mit der gestiegenen Probeentnahme des 1 nm-SMPS musste ein Flussregler mit ebenfalls größeren Volumenströmen installiert werden. Das Modell *Tylan FC-260, 5slm C₂H₄* wurde installiert und vom Betrieb mit Ethen auf N₂ umkalibriert. Dazu wurde ein bereits auf Stickstoff kalibrierter Flussmesser (*Omega FMA 1700, 0–50 slm N₂*) in Reihe geschaltet. Abbildung A.11 zeigt ein lineares Regelverhalten, allerdings mit einem leichten Offset. Sowohl der erhöhte Bedarf von 2.5 lmin⁻¹ während der Frühphase als auch die Spätphase mit einem Nachstrom von 0.2 lmin⁻¹ werden abgedeckt.

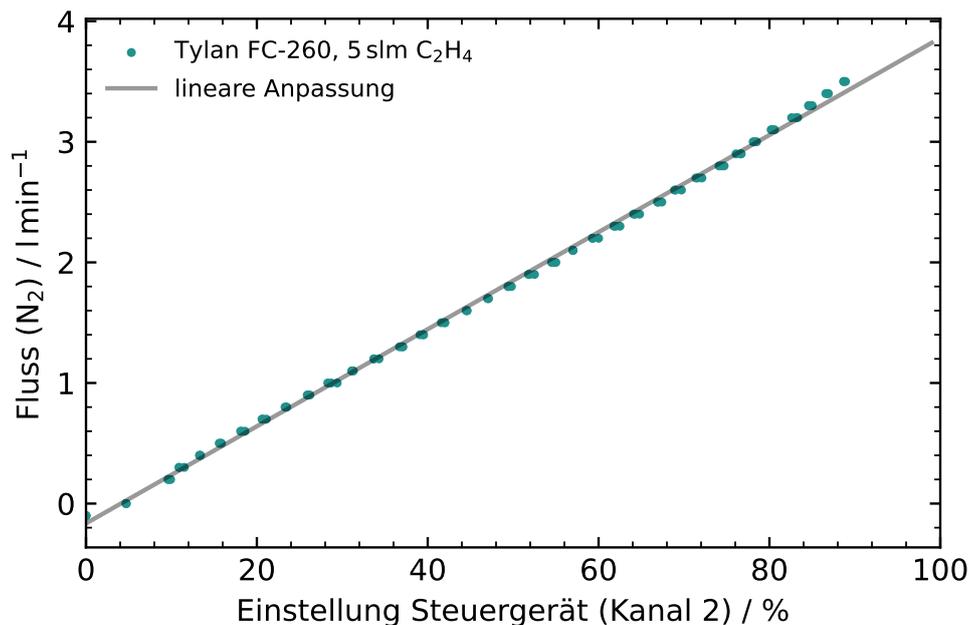


Abbildung A.11: Kalibrationskurve für den in dieser Arbeit benutzten Flowcontroller. Messung vom 24.01.2019 (unter Mitwirkung von CELIK und KHARRAZIZADEH). Vordruck an Stickstoff-Gasflasche = 2 bar (absolut).

A.11. Bypass-System zur Kopplung beider SMPS-Geräte an die Aerosolapparatur und mögliche Druckartefakte

Um Schäden von den SMPS-Systemen abzuwenden, dürfen die Leitungen zum Probeneinlass nicht blockiert sein. Das in Abbildung A.12 gezeigte Bypass-System stellt daher die Belüftung außerhalb der Experimente sicher und erlaubt das Koppeln zur Aerosolzelle während der Messung. Die Kopplung des SMPS 3938E57 erfolgt wegen evtl. Druckschwankungen behutsam.

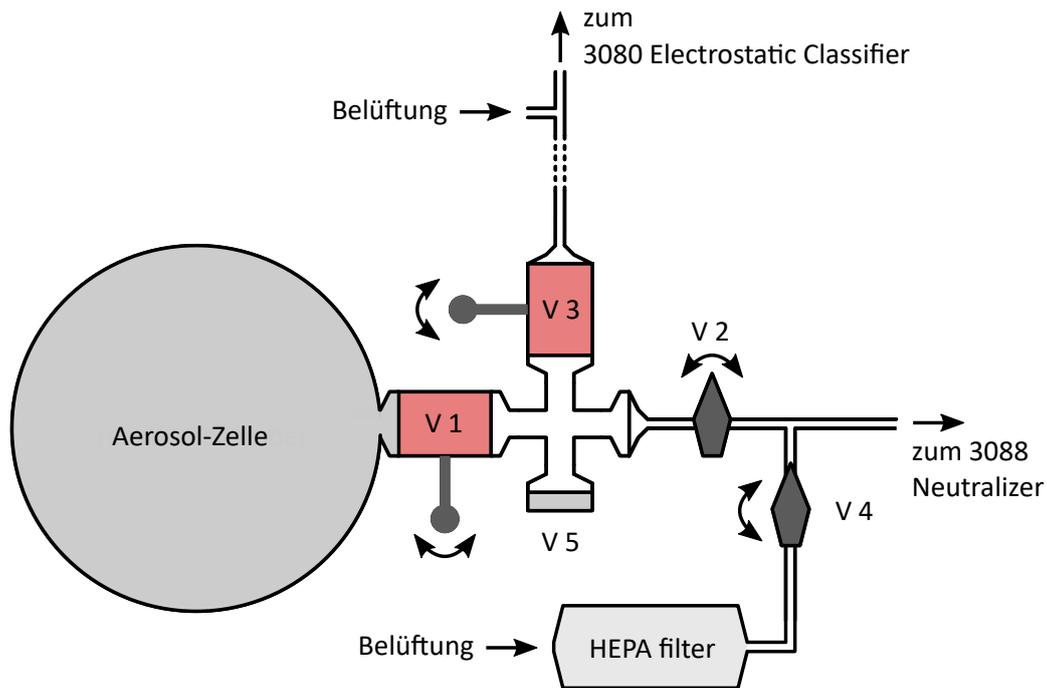


Abbildung A.12: Schematische Darstellung des Bypass-Systems zur Kopplung der SMPS-Systeme an den Auslass der Aerosol-Zelle. V1,3 = Danfoss VV213H 16AL KF16 NC000; V2,4 = Whitey SS 42S6MM, V5 = optionaler Anschluss.

Nachfolgend werden die Ventilstellungen und die Kopplungen zur Aerosolzelle beschrieben.

- **Vor der Messung:**
V1 = geschlossen, V2 = geschlossen, V3 = geöffnet, V4 = geöffnet
- **Kopplung 1 nm-SMPS 3938E57 (Beginn d. Probennahme):**
V1 = langsam öffnen, V2 = langsam öffnen, V3 = langsam schließen, V4 = langsam schließen
- **Umschalten auf SMPS 3936:**
V4 = öffnen, V3 = öffnen, V2 = schließen, Verschlusskappe auf Belüftung des EC 3080 schrauben
- **Beenden der Messung:**
Kappe d. Belüftung abschrauben, V1 = schließen

Obwohl, wie oben beschrieben, das Umschalten möglichst vorsichtig erfolgte, traten in manchen Fällen kurzzeitige Druckunterschiede (schätzungsweise $\Delta p \lesssim \pm 20$ mbar) zwischen der Zelle und der Umgebungsluft und damit auch dem SMPS-System auf. Dies führt möglicherweise zu einer kurzzeitigen Störung des Probenflusses und kann daher falsche Partikelzählung am CPC hervorrufen. Die in Abbildung A.13 zu sehenden Zeitprofile sind ein anschauliches Beispiel. Es handelt sich um Rohdatensätze, welche unter gleichen Randbedingungen aufgenommen wurden und einen sigmoidalen Verlauf ab $t \approx 50$ s mit einem Plateau bei etwa $N \approx 10 \text{ cm}^{-3}$ aufweisen. In einem der Fälle ist jedoch ein Artefakt zu beobachten, welches sehr scharf definiert ist und einen unpassenden Wert von etwa 1600 cm^{-3} aufweist (nicht gezeigt, nach 1 s bereits Abfall auf einige Hundert cm^{-3}) und daher als solches zu identifizieren ist. In den Auswertungen werden solche Ausreißer nicht aufgetragen.

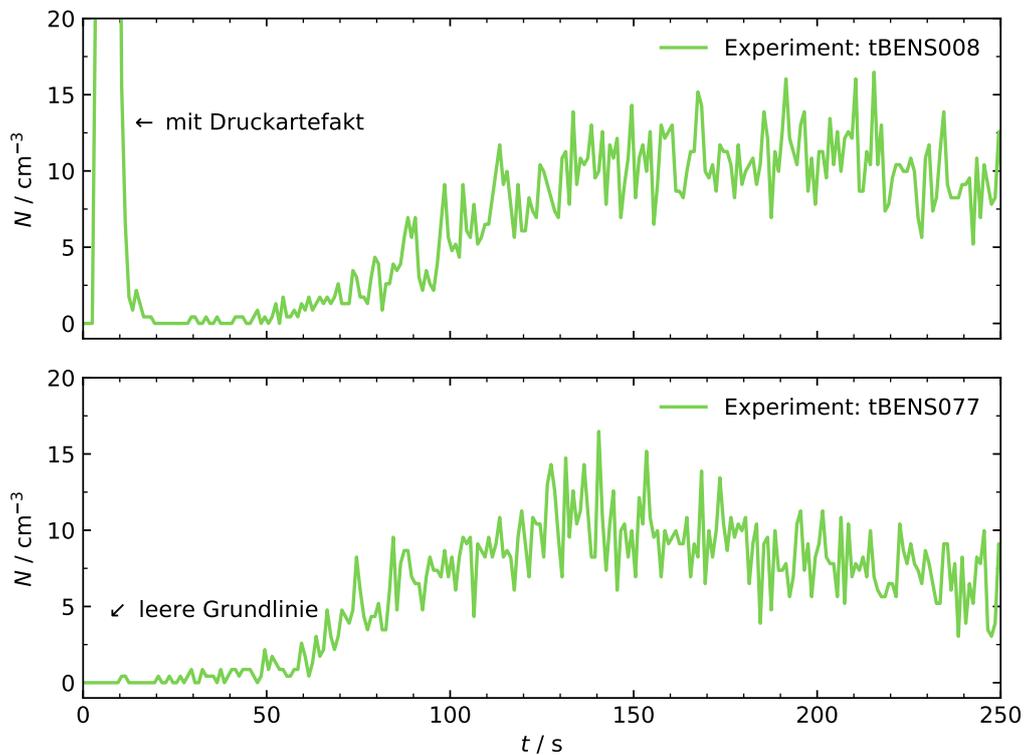


Abbildung A.13: Rohsignale zweier Experimente zur Aufzeichnung von Partikelprofilen mit $D_p = 3 \text{ nm}$ (tBENS008 aus Messkampagne 2020: 28.04.2020, 5.09 ppb SO_2 , tBENS077 aus Messkampagne 2019: 29.07.2019, 4.91 ppb SO_2). Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

B. Skripte zur Steuerung der Aeroslapparatur

B.1. OPUS-Skript zur Magnetventilsteuerung und Zeitprofilmessung

```

1 Comment "Alte Triggerbox, 2 BNC-Kabel"
2 Comment "Ozon-VMK auf D00 und Kanal1"
3 Comment "Alken-VMK auf D01 und Kanal2"
4
5 Comment "Schliessen der Outputs"
6 Set output low 1
7 Set output low 2
8 Wait 2000
9
10 Comment "Expansion starten"
11 Set output high 1
12 Set output high 2
13 Wait 1150
14
15 Comment "Expansion beenden"
16 Set output low 1
17 Set output low 2
18
19
20 Comment "SMPS trigger"
21 Set output high 3
22 Wait 500
23 Set output low 3
24
25 Comment "Messung starten"
26 Start loop 10
27     Measure 1
28 End loop
29
30 Comment "Experiment fertig"
31 Message box "Experiment fertig"

```

Quellcode 1: Steuerungsskript zur Schaltung der Magnetventile und anschliessendem Senden des Triggers (wird 0.5s gehalten) an den Messrechner des SMPS 3938E57, der dann das Aufzeichnen von Partikel-Zeitprofilen auslöst.

B.2. OPUS-Skript zur Magnetventilsteuerung mit Verzögerungszeit

```

1 Comment "Alte Triggerbox, 2 BNC-Kabel"
2 Comment "Ozon-VMK auf D00 und Kanal1"
3 Comment "Alken-VMK auf D01 und Kanal2"
4
5 Comment "Schliessen der Outputs"
6 Set output low 1
7 Set output low 2
8 Wait 2000
9
10 Comment "Expansion starten"
11 Set output high 1
12 Set output high 2
13 Wait 1150
14
15 Comment "Expansion beenden"
16 Set output low 1
17 Set output low 2
18
19 Wait 20000
20
21 Comment "SMPS trigger"

```

Anhang

```
22 Set output high 3
23 Wait 500
24 Set output low 3
25
26 Comment "Messung starten"
27 Start loop 10
28     Measure 1
29 End loop
30
31 Comment "Experiment fertig"
32 Message box "Experiment fertig"
```

Quellcode 2: Steuerungsskript zur Schaltung der Magnetventile und anschließendem Senden des Triggers (wird 0.5s gehalten) an den Messrechner des SMPS 3938E57 für das schnelle Scannen transienter PGVs. Der Befehl *Wait* in Zeile 19 gibt die Verzögerungszeit zwischen Ende der Expansion und Start des ersten Scans in ms an und beträgt hier 20000 ms.

B.3. Python-Skript zur automatisierten Datenaufzeichnung am CPC 3750

```
1 # Skript geschrieben fuer Python 2.7, erfolgreich getestet mit Python 2.7.15
2
3 # Ablauf:
4 # Verbindung mit seriellem Port und CPC via Telnet
5 # Pythonskript ueberwacht in Loop den eingehenden Trigger vom Vertex70v per seriellem Port
6 # Nach Trigger wird JSON-String an CPC gesendet. Daten-Aufzeichnung startet.
7 # Nach definierter Zeit wird die Aufzeichnung durch erneuten JSON-String beendet.
8
9 # Module
10 import telnetlib
11 import json
12 import time
13 import serial
14
15 # Einrichten der Telnet-Verbindung
16 # IP des CPC 3750 ist unter Status > Device Details zu finden. Fuer Kommunikation mit Windows ist die zweite IP zu benutzen.
17 host = '169.254.148.85'
18 port = '3603'
19 sampling_time = 310
20
21 # Definition des Messlogbuchs
22 path = 'D:\\Python27_Telnet\\logbuch_traces.txt'
23
24 # Eintragungen fuer das Logbuch der Messungen
25 probe = raw_input('Proben-Nummer?\nBitte eingeben und weiter mit ENTER.\n')
26 benutzer = raw_input('Benutzer? \nBitte eingeben und weiter mit ENTER.\n')
27 bemerkung = raw_input('Bemerkungen? \nBitte eingeben und weiter mit ENTER.\n')
28 timestamp = time.strftime('%y%m%d_%H:%M:%S')
29
30 # Schreiben in Logbuch
31 with open(path, 'a') as f:
32     f.write(timestamp + '\t' + probe + '\t' + benutzer + '\t' + bemerkung + '\n')
33 f.close()
34
35 # Telnet-Verbindung wird geoeffnet
36 print 'Telnet wird geoeffnet'
37 tn = telnetlib.Telnet()
38 tn.open(host,port,1)
39 time.sleep(0.1)
40 print tn.read_very_eager()
41 print 'Telnet ist offen'
42
43 # Serielle Schnittstelle wird geoeffnet.
44 # Die Parameter baudrate, bytesize, stopbits, etc. entsprechen den Standardwerten, da sie nicht explizit konfiguriert wurden.
45 # Dies ist hierbei egal, da keine echte Kommunikation stattfinden soll, sondern nur der Status des CTS Pins geprueft wird.
```

```

46 print 'serial port wird geoeffnet'
47 ser = serial.Serial(0)
48 print 'serial port ist offen'
49
50 print 'warte auf Trigger'
51
52 # Loop fuer Trigger
53 CTSstatus = ser.getCTS()
54
55 while CTSstatus == False:
56     print '...'
57     CTSstatus = ser.getCTS()
58     print CTSstatus
59     time.sleep(0.1)
60
61 # Starte Daten-Aufzeichnung auf CPC
62 tn.write('{"command": ...}') # Der zutreffende JSON-String wird nicht gezeigt. Eine Veroeffentlichung erfolgt ggf.
63     zukuenftig durch den Hersteller.
64 time.sleep(0.1)
65 print tn.read_very_eager()
66
67 print 'Daten werden aufgezeichnet'
68 time.sleep(sampling_time)
69
70 tn.write('{"command": ...}') # Der zutreffende JSON-String wird nicht gezeigt. Eine Veroeffentlichung erfolgt ggf.
71     zukuenftig durch den Hersteller.
72 time.sleep(0.1)
73 print tn.read_very_eager()
74
75 tn.close()
76 print 'Telnet ist zu'
77 ser.close()
78 print 'serial port ist zu'

```

Quellcode 3: Steuerungsskript zum automatisierten Start der Aufzeichnung von Konzentrations-Zeit-Profilen fester Partikeldurchmesser über den CPC 3750. Weiterführende Informationen/Befehle werden vom Hersteller angegeben.^[227]

B.4. Python-Skript zum automatisierten Scannen mit dem 1 nm-SMPS

```

1 # Skript geschrieben fuer Python 2.7, erfolgreich getestet mit Python 2.7.15
2
3 # Ablauf:
4 # Aerosol Instrument Manager 10.3 auf Messrechner oeffnen
5 # Beim Einrichten der Messung das Protocol-File "automatic_start_fastscan" laden
6 # Im Reiter "Sheduling" ist die Triggerdatei spezifiziert
7 # Durch Ausfuehren des Skriptes wird die Triggerdatei "trigger_for_scan.txt" geoeffnet, ueberschrieben und gespeichert, sobald
8     der CTS-Pin logisch geschaltet wird.
9 # Dadurch startet der Scanvorgang
10
11 # Module
12 import os
13 import time
14 import msvcrt
15 import serial
16
17 # Der absolute Pfad muss gleich dem Verzeichnis sein, in dem AIM 10.3 installiert ist. Es ist auf die Trennung per \\ zu
18     achten.
19 path = 'C:\\ProgramData\\TSI\\Aerosol Instrument Manager\\trigger_for_scan.txt'
20
21 # Serielle Schnittstelle wird geoeffnet.
22 # Die Parameter baudrate, bytesize, stopbits, etc. entsprechen den Standardwerten, da sie nicht explizit konfiguriert wurden.
23 # Dies ist hierbei egal, da keine echte Kommunikation stattfinden soll, sondern nur der Status des CTS Pins geprueft wird.
24 print 'serial port wird geoeffnet'
25 ser = serial.Serial(0)
26 print 'serial port ist offen'
27
28 # Logbuch der Messungen

```

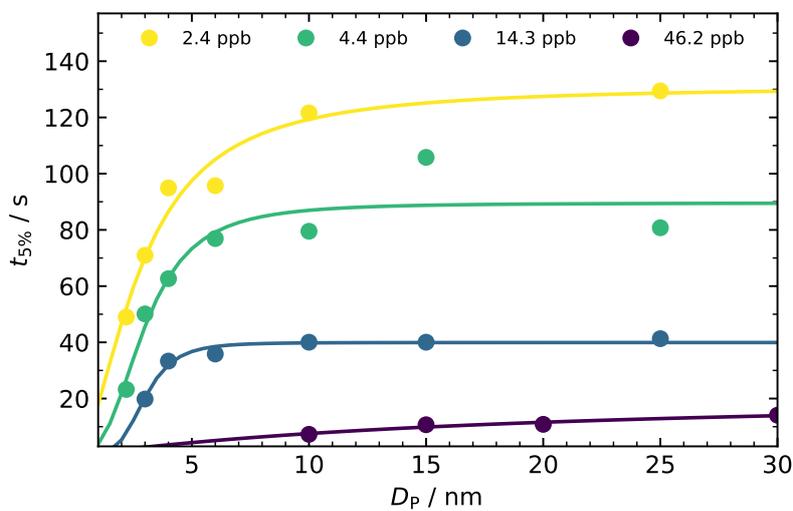
```
27 messsystem = raw_input('Proben-Nummer?\nBitte eingeben und weiter mit ENTER.\n')
28 benutzer = raw_input('Benutzer? \nBitte eingeben und weiter mit ENTER.\n')
29 bemerkung = raw_input('Bemerkungen? \nBitte eingeben und weiter mit ENTER.\n')
30
31 # Ueberwachung des CTS-Pins
32 print 'warte auf Trigger'
33 CTSstatus = ser.getCTS()
34
35 while CTSstatus == False:
36     print '...'
37     CTSstatus = ser.getCTS()
38     print CTSstatus
39     time.sleep(0.1)
40
41 # Zeitstempel fuer Logbuch wird erzeugt
42 timestamp = time.strftime('%y%m%d_%H:%M:%S')
43
44 # Logbucheintrag wird geschrieben. Dies loest den Scanvorgang aus.
45 with open(path, 'a') as f:
46     f.write(timestamp + '\t' + messsystem + '\t' + benutzer + '\t' + bemerkung + '\n')
47 f.close()
48
49 print 'Trigger wurde erkannt und Logbuch aktualisiert, Serial Port wird geschlossen'
50 ser.close()
```

Quellcode 4: Steuerungsskript zum automatisierten Scannen von PGVs. Die Messung startet, wenn die zuvor spezifizierte Datei „trigger_for_scan.txt“ im Programmordner von AIM10.3 überschrieben wird. Für weitere Informationen, siehe Herstellerangaben.^[131]

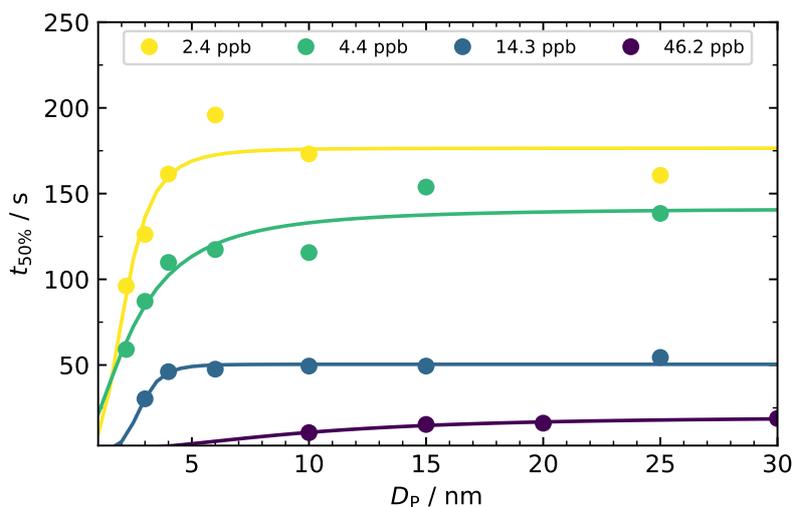
C. Weitere Ergebnisse und Auswertungen

C.1. Nachweiszeiten verschiedener Partikelklassen

Aus Abbildung 17 wurden gemäß LEHTIPALO *et al.* Nachweiszeiten abgeleitet.^[145] Aus der linearen Anpassung der Zeitprofile ergab sich der Schnittpunkt mit 5% bzw. 50% des Signalmaximums. Abbildung C.1 zeigt bei kleinen Spezies unterschiedliche Zeitpunkte. Große Partikel erscheinen im Rahmen der Genauigkeit gleichzeitig, sie wachsen also schneller. Wie in der Arbeit von HEITLAND werden die Daten durch $f_{a,b,n}(D_P) = ad^n/(d^n + b)$ interpoliert.^[143] Die Anpassung ist rein empirisch und ohne physikalischen Hintergrund. Sie dient nur der optischen Orientierung.



(a) Ablesen der Zeit bei 5% der Maximalkonzentration.

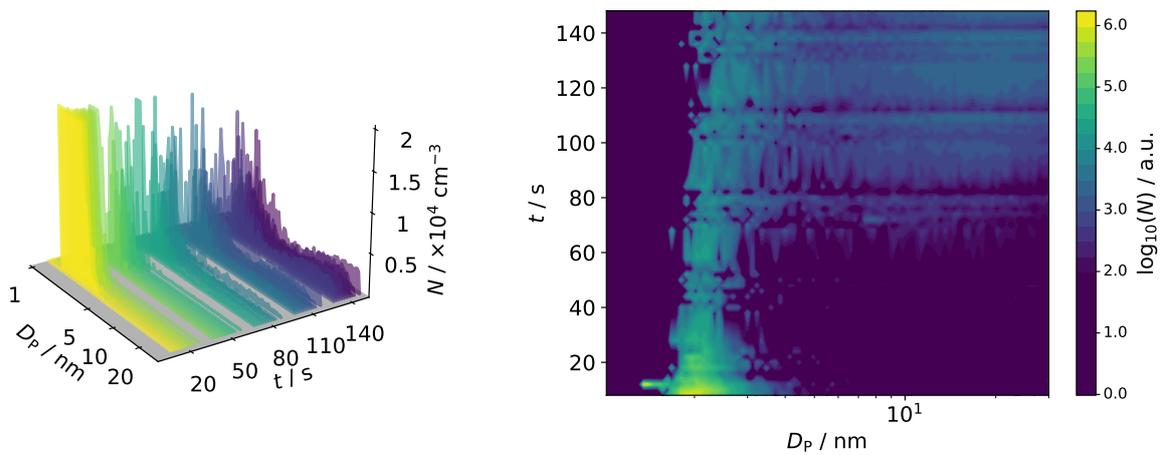


(b) Ablesen der Zeit bei 50% der Maximalkonzentration.

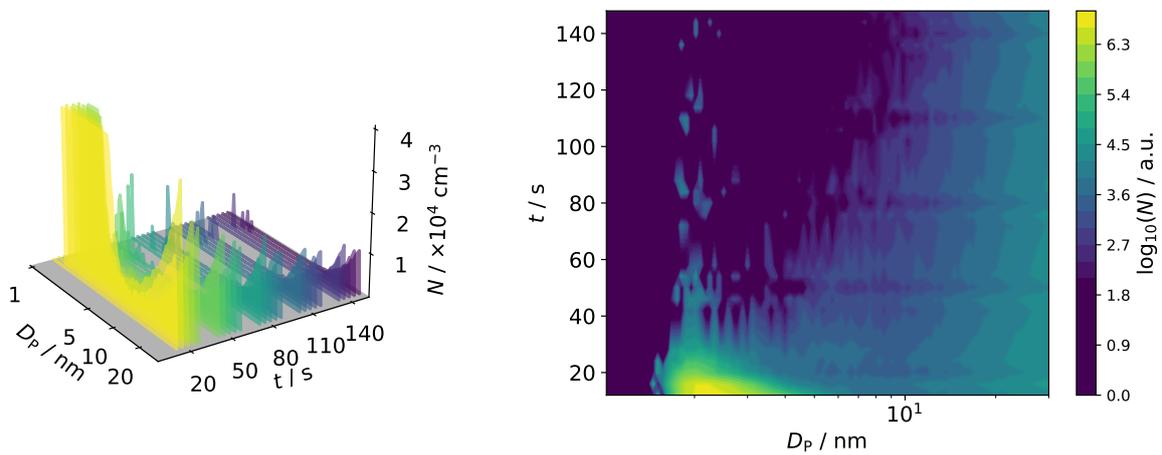
Abbildung C.1: Aus Zeitprofilen extrahierte Nachweiszeiten für verschiedene Durchmesser.

C.2. Auswertungen transient gemessener Größenverteilungen

Nachfolgend werden weitere 3D- und Konturdiagramme gezeigt, die aus schnellen Scans der transienten PGV erhalten wurden. In Abbildung C.2 wurden unterschiedliche Startmengen an SO_2 verwendet. Teile dieser Daten sind in Zusammenarbeit mit HEITLAND entstanden und in anderer Weise in dessen Arbeit dargestellt.^[143]



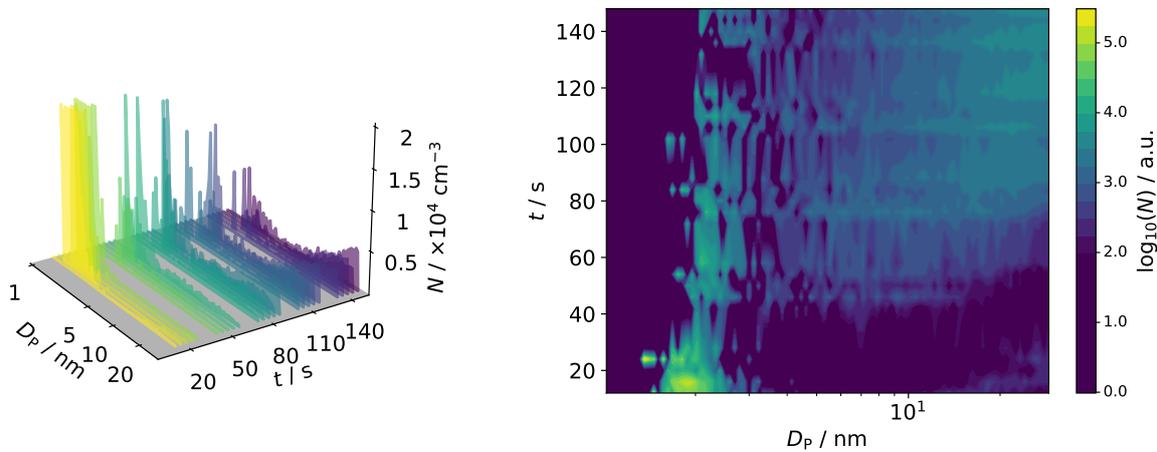
(a) 4.8 ± 0.2 ppb SO_2 . Messungen aus 05.2020.



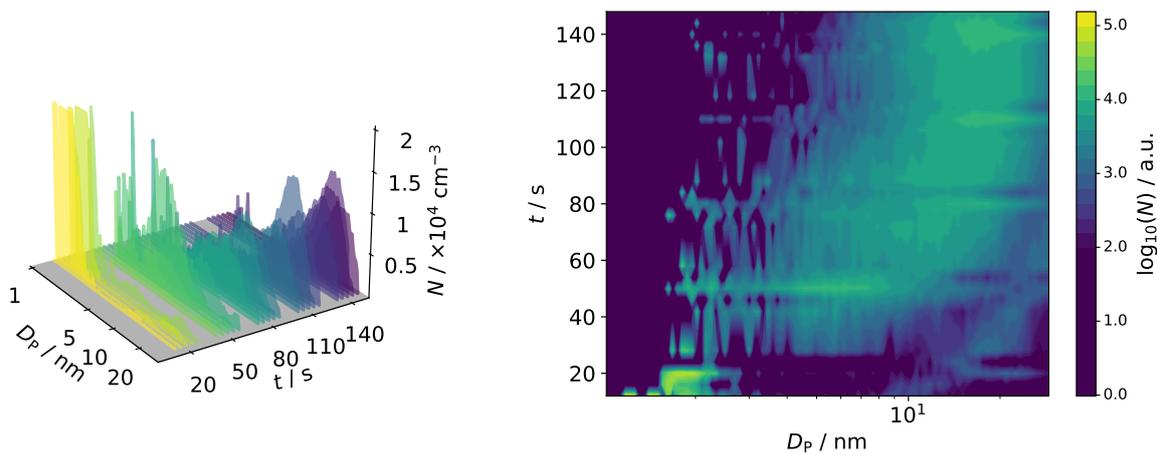
(b) 34.1 ± 1.6 ppb SO_2 . Messungen aus 12.2020.

Abbildung C.2: Zusammengefasste Scans bei weiteren SO_2 -Konzentrationen. Vgl. mit Abbildung 18 Teil b).

Abbildung C.3 zeigt die zusammengefassten Befunde bei Zugabe von Wasser. Verglichen mit Abbildung C.2, **Teil a)** werden hier die größeren Durchmesserklassen früher besetzt. Die kleineren Spezies werden schnell verbraucht und sind zu späten Scanzeiten nicht mehr präsent. Die Endverteilung verschiebt sich aufgrund der Stabilisierung insgesamt zu vielen, aber daher kleineren Spezies. Die lila Verteilung zu fortgeschrittener Zeit bleibt daher weitgehend im Messbereich $D_P \leq 30$ nm.



(a) 3.1 ppb SO_2 + 2 mbar H_2O . Messungen vom 27.05.2020 bis 03.06.2020.



(b) 3.2 ppb SO_2 + 5 mbar H_2O . Messungen vom 27.05.2020 bis 03.06.2020.

Abbildung C.3: Zusammengefasste Scans bei erhöhter Feuchtigkeit und einer geringen SO_2 -Menge von etwa 3 ppb. Vgl. mit Abbildung C.2, **Teil a)**.

C.3. Simulierte Profile des Schwefelsäure-Monomers und -Dimers

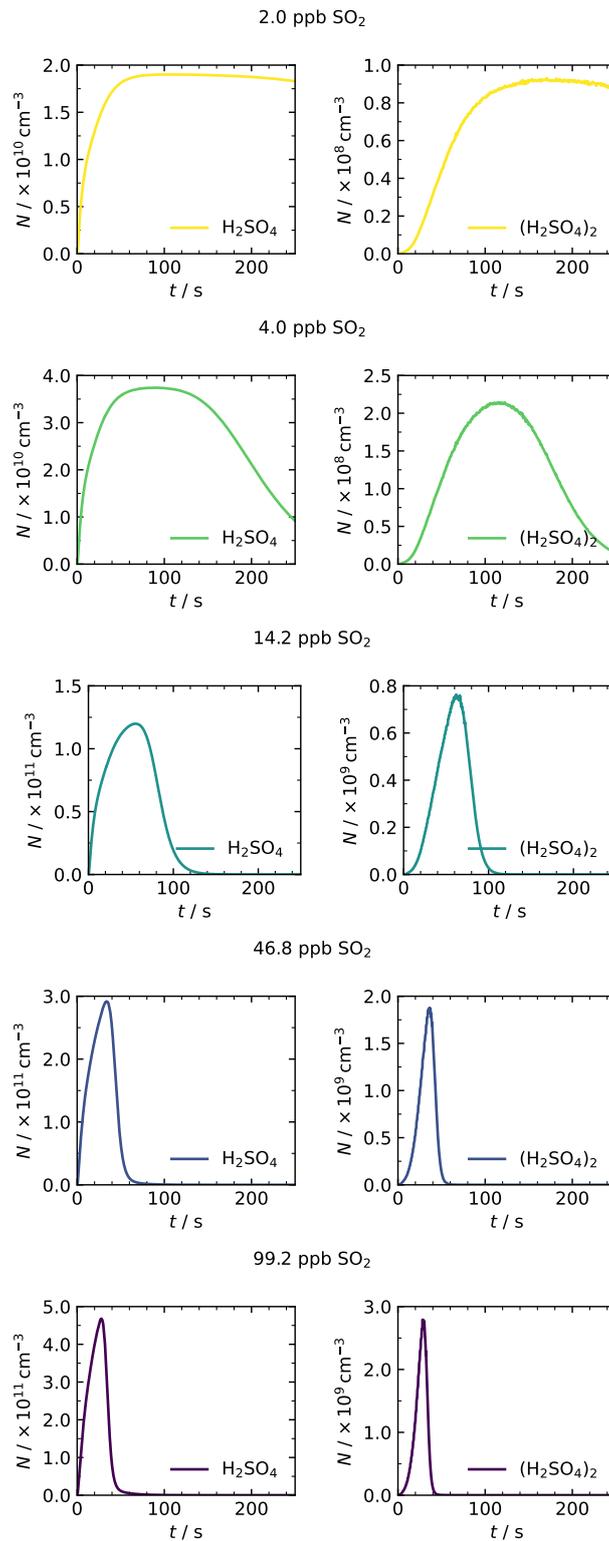


Abbildung C.4: Simulierte Konzentrationen des H₂SO₄-Monomers und -Dimers bei verschiedenen Startmengen von SO₂. Das Temperaturprofil der Reaktormitte wurde dabei berücksichtigt. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).

C.4. Konzentration des Wasser-Dimers als Funktion der rel. Luftfeuchtigkeit

Der Anteil an Wasser-Dimeren bei eingestellter rel. Luftfeuchte (RH) ist bedeutsam, da nach Tabelle 8 dessen Reaktion mit dem sCI deutlich schneller als die des Monomers ist. Das in der Arbeit von CELIK konstant genutzte Verhältnis $p_{(\text{H}_2\text{O})_2} = 0.18\% \cdot p_{\text{H}_2\text{O,tot}}$ entstammt der Studie von SLANINA,^[228] die jedoch von gesättigtem Wasserdampf ausgeht. Während der Vorbereitung einer gemeinsamen Publikation wurde dieses Verhältnis gemäß der realistischeren Beschreibung von CHAO *et al.* geändert:^[167]

$$[(\text{H}_2\text{O})_2] = N_A \frac{K_p}{RT} \left(\frac{RH}{100\%} p_{\text{sat}} \right)^2 \quad (\text{C.1})$$

p_{sat} ist der über die MAGNUS-Formel als 26.374 mbar berechnete Wasserdampfdruck bei 22°C.^[229]

$$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mbar} = 6.112 \text{ mbar} \cdot \exp\left(\frac{17.62 \cdot T}{243.12 + T}\right), T/^\circ\text{C} \quad (\text{C.2})$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p wurde aus Daten von RUSCIC ebenfalls für 22°C interpoliert:^[230]

$$K_p(T) = -0.00109 \text{ bar}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot T + 0.3769 \text{ bar}^{-1}, (\text{Fit}) \quad (\text{C.3})$$

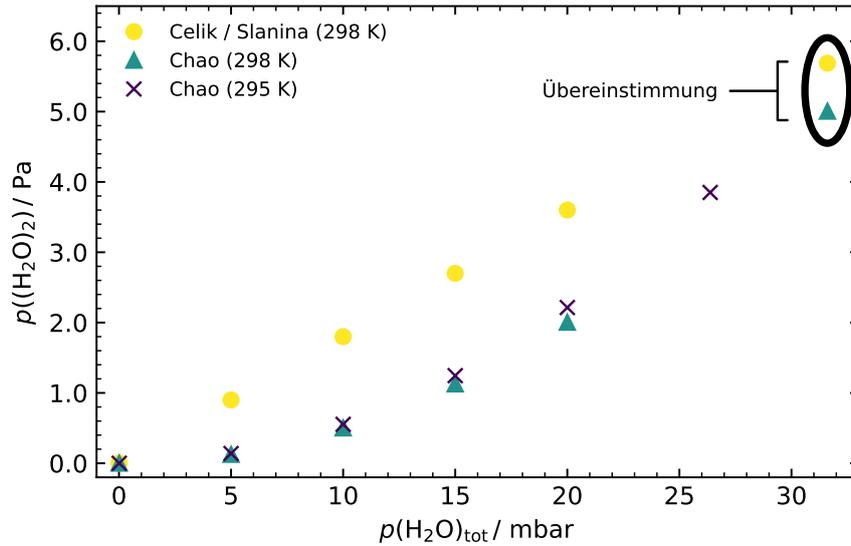
$$K_p(295 \text{ K}) = 0.05535 \text{ bar}^{-1} \cong 5.535 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \quad (\text{C.4})$$

Nach Einsetzen in Gleichung C.1 ergeben sich die in Tabelle C.1 zusammengefassten und in Abbildung C.5 dargestellten Werte.

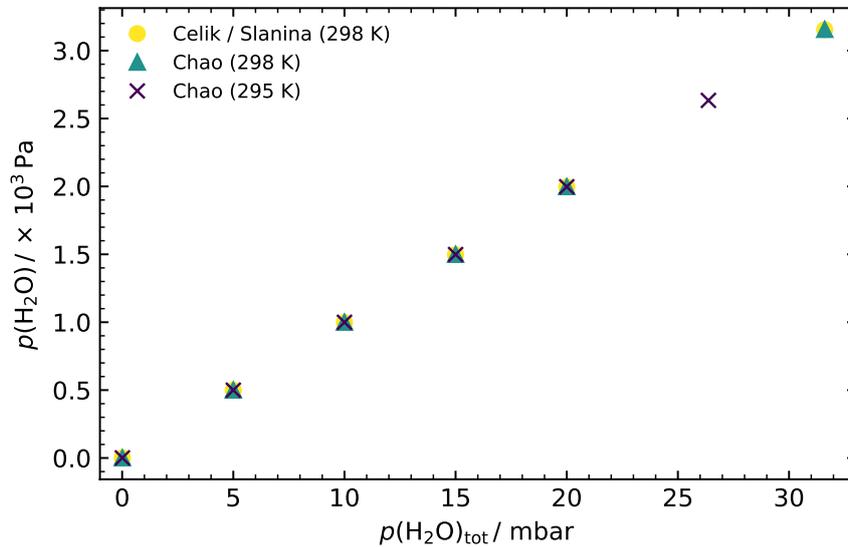
Tabelle C.1: Nominell eingefüllter Wasserpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{tot}}$, zugehörige rel. Luftfeuchtigkeit (295 K, nur letzter Wert bei 298 K) und sich ergebende Drücke des Wassermonomers und -dimers. Teilweise adaptiert nach CARLSSON *et al.*^[26] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis nach *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 10, 4239–4244. © 2020 American Chemical Society).

$p(\text{H}_2\text{O})_{\text{tot}} / \text{Pa}$	$RH/\%$	$[(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{m}^{-3}$	$p((\text{H}_2\text{O})_2)/\text{Pa}$	$p(\text{H}_2\text{O})/\text{Pa}$
1.0	0.04	1.36×10^{14}	5.535×10^{-7}	1.000
500.0	18.96	3.40×10^{19}	1.384×10^{-1}	4.999×10^2
1000.0	37.92	1.36×10^{20}	5.535×10^{-1}	9.994×10^2
1500.0	56.87	3.06×10^{20}	1.2455	1.499×10^3
2000.0	75.83	5.44×10^{20}	2.214	1.998×10^3
2637.4	100.0	9.45×10^{20}	3.850	2.634×10^3
3160.6	100.0	1.22×10^{21}	5.005	3.156×10^3

Bei 298 K und ca. 31.7 mbar und damit $RH = 1$ stimmt die Näherungsformel von CHAO gut mit dem älteren Wert überein. Die ursprüngliche (und daher dennoch wichtige!) Implementierung von CELIK überschätzt den Anteil der Dimere relativ zur quadratischen Beschreibung vor allem im mittleren Bereich. Die Temperaturkorrektur um 3 K hat nur einen leichten Einfluss. Tendenziell verschiebt sich dabei das Gleichgewicht bei reduziertem T leicht in Richtung der Dimere.



(a) Berechnete Partialdrücke für das Wasser-Dimer.



(b) Berechnete Partialdrücke für das Wasser-Monomer.

Abbildung C.5: Gegenüberstellung des Anteils von $(\text{H}_2\text{O})_2$ bei verschiedenen $p(\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}})$ aus den Modellen CELIK^[27]/SLANINA^[228] und der später genutzten Aktualisierung nach CHAO.^[167] Die ersten Werte aus Tabelle C.1 wurden um die gesättigten Bedingungen erweitert.

C.5. Anpassung der Reaktion sCI + Wasser

Abbildung C.6 zeigt den exemplarischen Verlauf der simulierten Partikelmasse bei skaliertem Verlauf der Reaktion des Wasser-Monomers und -Dimers mit dem sCI. Bei zu kleinen Skalierungsfaktoren (SF_{H_2O}) ist die Abbaureaktion zu langsam und mehr Schwefelsäure als im Experiment wird gebildet, bei großen SF_{H_2O} wird zu viel sCI abgebaut. Es ist ebenfalls eine Abhängigkeit von der Beschreibung der H_2O -Dimerkonzentration zu erkennen. Wird das alte Modell benutzt, so wird $[(H_2O)_2]$ überschätzt und die Reaktion muss zusätzlich verlangsamt werden. Für sämtliche Messreihen wird die relative Abweichung ($RD = „relative deviation“$) wie folgt definiert:

$$RD_{RH,SO_2}(SF_{H_2O}) = \frac{m_{\text{Simulation},RH,SO_2}(SF_{H_2O}) - m_{\text{Experiment},RH,SO_2}}{m_{\text{Experiment},RH,SO_2}} \quad (\text{C.5})$$

Die Normierung dient der gleichen Gewichtung unterschiedlicher Massenbereiche/Experimente. Es wird dann über alle Luftfeuchtigkeiten summiert, um die Gesamtabweichung festzustellen.

$$RD_{\text{tot},SO_2}(SF_{H_2O}) = \sum_{RH} |RD_{RH,SO_2}(SF_{H_2O})| \quad (\text{C.6})$$

Der Absolutwert vermeidet Fehlerkompensation, z.B. Überschätzung und Unterschätzung der Gesamtmasse bei verschiedenen Szenarien. Abschließend wird das Minimum gesucht. Für Szenarien mit 10 und 100 ppb SO_2 lag dieses Minimum jeweils um ca. $SF_{H_2O} = 0.09$.

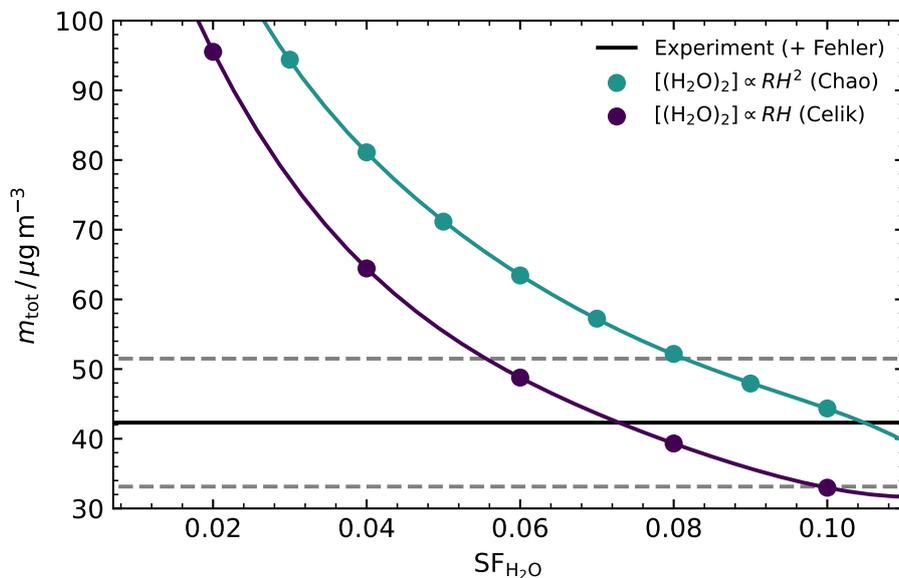


Abbildung C.6: Entwicklung der simulierten Gesamtpartikelmasse m_{tot} als Funktion des auf die sCI-Wasser-Reaktion angewendeten SF_{H_2O} . Die Zwischenwerte wurden mit einem Polynom 4. oder 5. Grades interpoliert. Exemplarischer Datensatz mit 100 ppb SO_2 und 10 mbar Wasser, welcher dann in RD_{tot,SO_2} einfließt.

C.6. Dampfdruck von H₂SO₄-H₂O-Mischungen

MARTI *et al.* konnten den Dampfdruck wässriger H₂SO₄-Lösungen experimentell bestimmen. Dazu wurden ausgehend von verschiedenen Stammlösungen Tröpfchen präpariert und die verdampfte Schwefelsäure in der Gasphase massenspektrometrisch verfolgt.^[59] Die aus dieser Studie abgelesenen Werte sind in Abbildung C.7 gezeigt. In der Simulation ist der Dampfdruck als effektive Sättigungskonzentration bei der klassischen Berechnung der Monomerevaporation von Partikeloberflächen enthalten und wird entsprechend der Skalierung der Clusterzerfallsraten mit verändert. Über das Anpassungsschema ergeben sich folgende Relationen:

$$k_{\text{evap}}(i) \propto c_{\text{sat}} \propto \gamma_{4 \rightarrow 3,1}^{\text{eff}} \propto \text{SF} \quad (\text{C.7})$$

$$p_{\text{sat}} = c_{\text{sat}} RT \rightarrow p_{\text{sat}} \propto \text{SF} \quad (\text{C.8})$$

Die ebenfalls in Abbildung C.7 aufgetragenen Resultate aus beiden Rechenmethoden zeigen eine Abnahme des Dampfdruckes bei zunehmender Wassermenge im Falle der DLPNO-Simulationen. Dies entspricht qualitativ den Befunden von MARTI *et al.*, während bei RICC2 der nötige Dampfdruck einen umgekehrten Verlauf annimmt und deshalb auf eine mögliche Fehlerkompensation hinweisen könnte (vgl. Text in Unterabschnitt 4.2.2).

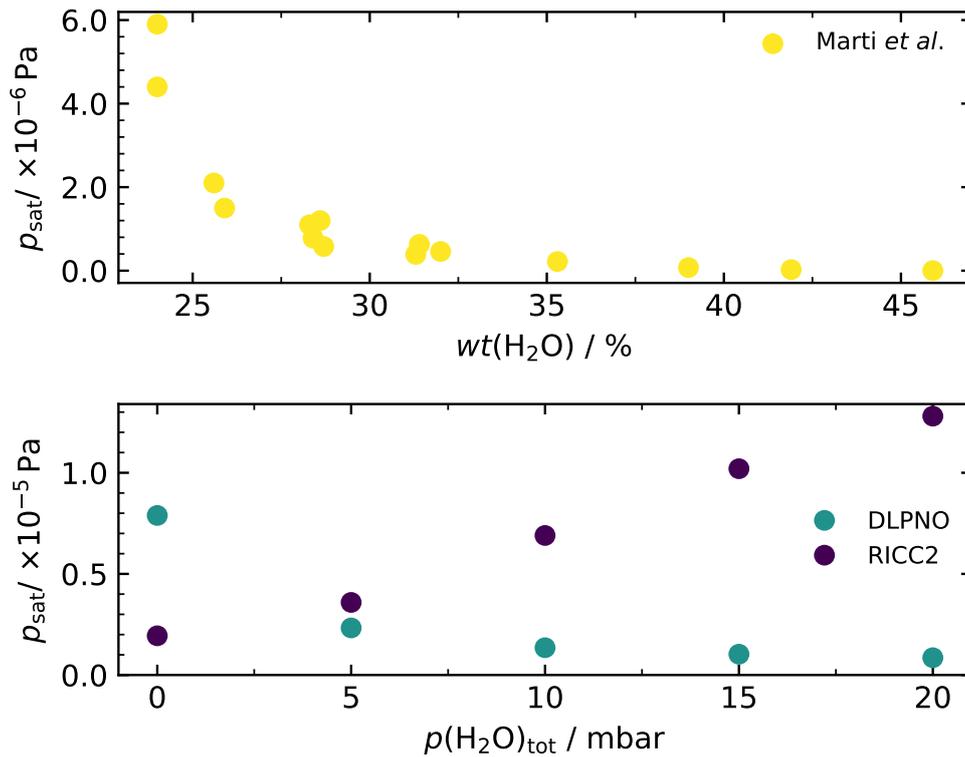


Abbildung C.7: Qualitativer Verlauf des Sättigungsdampfdruckes nach MARTI *et al.*^[59] (abgelesen aus der dortigen Tabelle 3 und umgerechnet gemäß $\text{wt}(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \text{wt}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, wt = Massenanteil) und aus den DLPNO/RICC2-Simulationen bei 100 ppb SO_2 . Die Verläufe für 10 ppb Schwefeldioxid sind qualitativ gleich. Adaptiert nach CARLSSON *et al.*^[26] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis nach *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 10, 4239–4244. © 2020 American Chemical Society).

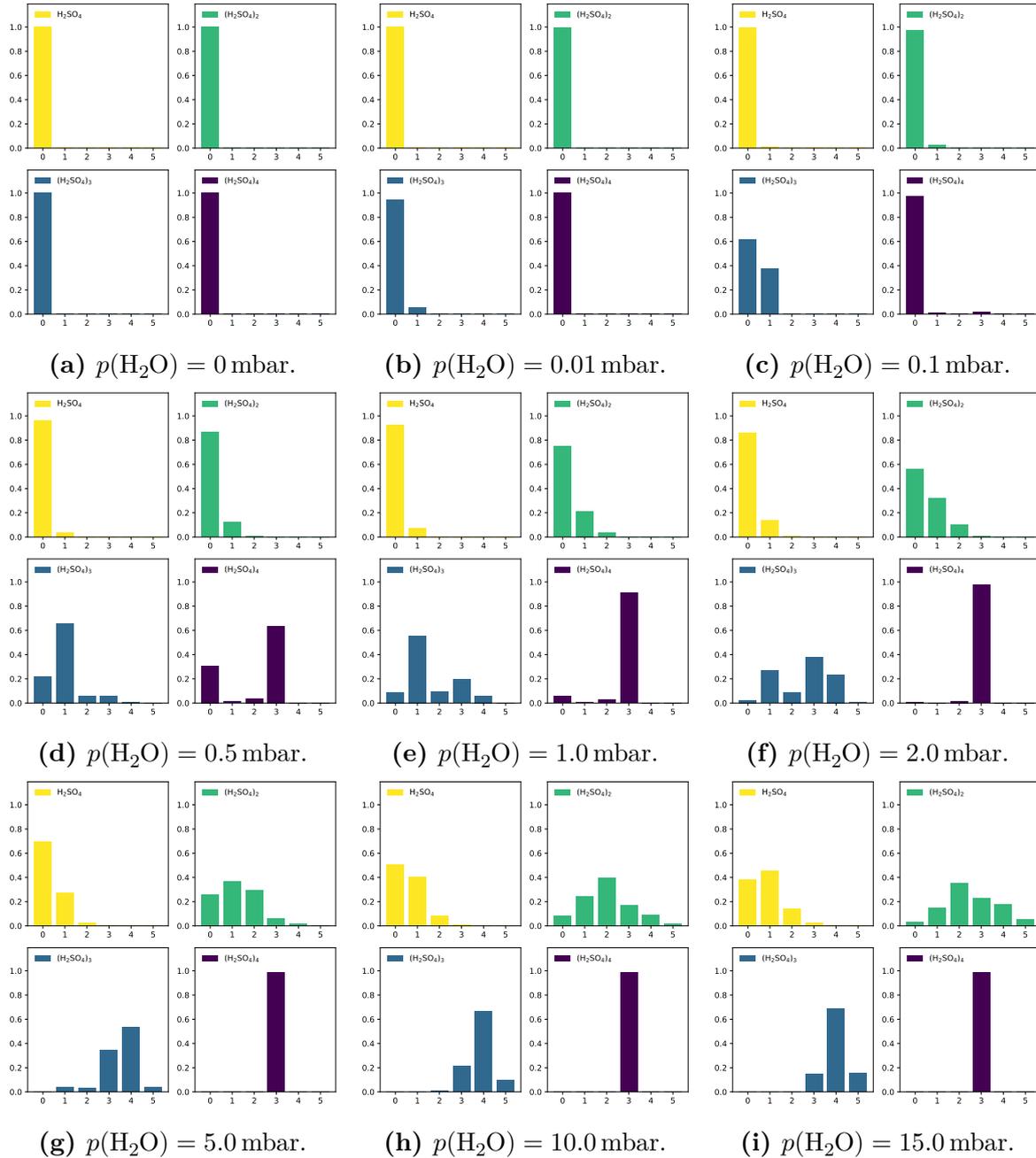
C.7. Populationen von $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Clustern

Abbildung C.8: Mit den Literaturwerten von HENSCHEL *et al.* berechnete relative Populationen für hydratisierte Schwefelsäure-Spezies.^[54] Die Wasserpartialdrücke entsprechen denen der vorliegenden Arbeit aus Abbildung 25. **Gelb:** H_2SO_4 ; **Grün:** $(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$; **Blau:** $(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$; **Lila:** $(\text{H}_2\text{SO}_4)_4$.

D. Modifizierter Quellcode zur kinetischen Partikelbildungs-Simulation

Die in Quellcode 5 vorgestellte Modifikation basiert auf dem von CARLSSON entwickelten Fortran-90-Code. Dieser sowie Beispiele für Eingabe und Ausgabe-Dateien sind in dessen Masterarbeit und Dissertation bereitgestellt.^[23,24] Grundlegend findet vor Beginn der Simulation eine Initialisierung statt. Diese umfasst unter anderem die Vorberechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten auf der Partikelebene, also z.B. die Koagulation von Partikeln verschiedener Größen untereinander. Die Raten der Gasphasenreaktionen für den Kinetiksolver werden aus der Datei „*InputRedKinMec.txt*“ abgerufen. Neu sind die in Unterabschnitt 4.1.4 beschriebenen Zerfallsraten der Schwefelsäure-Cluster und des sCI, die Arrhenius-artig über $k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ definiert sind. E_a ist in kJmol^{-1} einzugeben.

Um diese Geschwindigkeitskoeffizienten zu aktualisieren, muss also die Variable „*Temperature*“ zur richtigen Zeit überschrieben werden. Das in Unterabschnitt 3.2.2 charakterisierte Temperaturprofil wird dazu als zusätzliche Eingabe-Datei „*T_profile.txt*“ vorgegeben. Im Rahmen der Initialisierung werden über die Variable „*T_index*“ 250 Einträge geladen, die den ersten 250 s des Experimentes entsprechen.

Die Aktualisierung dieser 250 Werte erfolgt dann in einer doppelten *if*-Schleife, die zu Beginn definiert ist. Einerseits wird geprüft, ob die Simulationszeit „*CurrentTime*“ kleiner als 250 s ist und damit noch der Frühphase entspricht. Die zweite *if*-Schleife sorgt dafür, dass das Überschreiben nicht zu schnell, sondern genau mit der experimentellen Zeitauflösung von 1 s erfolgt. Die Variable „*Last_time*“ stellt dies sicher. Sie speichert den Wert der letzten Simulationszeit, bei der die zweite *if*-Schleife durchgeführt wurde. Erst wenn über die in Zeile 39 definierte Bedingung eine Sekunde vergangen ist, wird die Schleife erneut ausgeführt. In der Schleife selber wird über den fortlaufenden Zähler „*Temp_Counter*“ (vgl. Zeile 40) stets die nächste Temperatur aus dem Profil genutzt und damit „*Temperature*“ überschrieben. Die Neuberechnung der Evaporations-, Kondensations-, und Koagulationsmatrizen für Partikel geschieht dann ebenfalls mit den aktuellen Temperaturwerten.

Nachdem die Simulationszeit den Wert von 250 s überschritten hat, ist die Bedingung der ersten Schleife nicht mehr wahr und alle Raten bleiben von dort an konstant. Die letzte Temperatur wird dafür in Zeile 153 entsprechend der Kryostat-Einstellung auf 296.15 K gesetzt.

Auch der experimentell veränderte Probenfluss und damit die Verdünnung der Gasphase wird berücksichtigt. Der Volumenstrom von 2.5 l min^{-1} des 1 nm-SMPS entspricht für das Gesamtvolumen von 64 l einer Verdünnung von $3.9\% \text{ min}^{-1}$ und ist in der Eingabedatei hinterlegt. Bei $CurrentTime \geq 300$ wird diese auf $0.3125\% \text{ min}^{-1}$ reduziert, was einem Fluss von 0.2 l min^{-1} (altes SMPS) entspricht (vgl. ab Zeile 158).

```

1 ...
2 ...
3
4 !#####
5 !READ T_PROFILE FROM INPUT FILE#
6 !#####

```

Anhang

```
7
8 open (unit = 10, file = 'T_profile.txt', status = 'old', action = 'read')
9 read(10, *), T_index
10 allocate(T_profile(T_index))
11 read(10,*) T_profile
12 close(10)
13
14 print *, '### READ TEMPERATURE PROFILE ###'
15 !print *, T_profile
16
17 Temp_Counter = 1
18 Dilution_Counter = 1
19 Last_time = 0.0
20
21 DO WHILE (CurrentTime .le. FinalTime)
22 CurrentTime = CurrentTime + deltaTime
23
24
25 ! CALL LOGE_API_AdvanceSolverConstP(Unknowns, deltaTime, Pressure, Success)
26 CALL LOGE_API_AdvanceSolverConstV(Unknowns, deltaTime, Density, Success)
27 Massfractions=Unknowns(1: n_Species)
28 IF (Success .NE. 0) then
29     PRINT*, 'Kinetic Solver convergence not achieved for current time step!'
30     pause
31 endif
32
33 !#####
34 !#####
35 !#####
36 ! Change Temperature
37
38 if (CurrentTime .le. 250.0) then
39     if ((CurrentTime - Last_time) .ge. 1.0) then
40         Temp_Counter = Temp_Counter + 1
41         print *, '### UPDATE TEMPERATURE ###'
42         print *, 'Temp_Counter: ', Temp_Counter
43         Unknowns(indTemperature) = T_profile(Temp_Counter)
44         Temperature = Unknowns(indTemperature)
45         print *, 'NEW TEMPERATURE: ', Temperature
46
47         print *, '+++ UPDATE COAGULATION +++'
48         !Calculate particle velocities, diffusion coefficients, mean free path and "delta"-coefficient
49         i = 1
50         do while (i .le. steps)
51             M_i = ((pi*(particleSize(i,1)**3))/6)*rho_particle*N_a
52             particleVelocities(i) = sqrt((8*Rgas*Temperature)/(pi*M_i))
53             particleDiffusionCoefficients(i) = (Rgas*Temperature*particleSlipCorrection(i))/(3*pi*N_a*AirViscosity*ParticleSize(i,1)
54             )
55             ! particleMeanFreePath(i) = 8*particleDiffusionCoefficients(i)/(pi*particleVelocities(i))
56             ! particleDelta(i) = (1/(3*particleSize(i,1)*particlemeanFreePath(i)))*((particleSize(i,1)+particleMeanFreePath(i))**3-
57             sqrt(particleSize(i,1)**2+particleMeanFreePath(i)**2)**3)-particleSize(i,1)
58             i = i+1
59         enddo
60
61         !Calculate enhancement factors according to Sceats89 and Chan01. Chan01 gives the value of A' as 16+-6
62         Enhancement_null = (1 + 0.0757 * log(17.0d0) + 0.0015 * log(17.0d0)**3)
63         Enhancement_infinity = (1 + (sqrt(16.0d0/3) / (1 + 0.0151 * sqrt(16.0d0))) - 0.186 * log(17.0d0) - 0.0163 * log(17.0d0)
64         **3)
65
66         !Calculate coagulation coefficients
67         !kinetic regime, von Chan01
68         i=1
69         j=1
70         do while (i .le. steps)
71             do while (j .le. steps)
72                 coagulation_kinetic(i,j) = (pi/2 * ( (particleSize(i,1)/2 + particleSize(j,1)/2)**2 )*(sqrt(particleVelocities(i)**2+
73                 particleVelocities(j)**2)) * Enhancement_infinity)
74                 j=j+1
75             enddo
76             i=i+1
77             j=1
78         enddo
79
80         !diffusion regime, von Chan01
81         i=1
82         j=1
83         do while (i .le. steps)
84             do while (j .le. steps)
85                 coagulation_diffusion(i,j) = (2*pi*(particleSize(i,1)/2 + particleSize(j,1)/2) * (particleDiffusionCoefficients(i) +
86                 particleDiffusionCoefficients(j)) * Enhancement_null)
```

```

82     j=j+1
83     enddo
84     i=i+1
85     j=1
86     enddo
87
88     !combination for transition region
89     i=1
90     j=1
91     do while (i .le. steps)
92         do while (j .le. steps)
93             coagulationRates(i,j) = (coagulation_kinetic(i,j) * (sqrt(1 + ((coagulation_kinetic(i,j))/(2 * coagulation_diffusion(i
94             ,j)))**2) - (coagulation_kinetic(i,j))/(2 * coagulation_diffusion(i,j))))
95             j=j+1
96             enddo
97             i=i+1
98             j=1
99             enddo
100     print *, '++++ UPDATE CONDENSATION +++'
101     !Condensation Rate calculations
102
103     !Allocate (monomer_velocities(n_monomer))
104     m=1
105     do while (m .le. n_monomer)
106         currentSpecies = monomer(m)
107         monomer_velocities(m) = sqrt((8*Rgas*Temperature)/(pi*weights(LOGE_API_GetSpeciesIndex(CurrentSpecies))))
108         m=m+1
109     enddo
110
111     !Allocate (condensationrates(steps,n_monomer))
112     i=1
113     do while (i .le. steps)
114         if (i .le. Cond_index) then
115             m=1
116             do while (m .le. n_monomer)
117                 knudsenNumber = (2*3*(monomer_diffusion(m)+particleDiffusionCoefficients(i)))/(monomer_velocities(m)*particlesize(i
118                 ,1))
119                 condensationrates(i,m) = Cond_small*2*pi*(particleSize(i,1)+monomer_size(m))*(monomer_diffusion(m)+
120                 particleDiffusionCoefficients(i))*((1+knudsenNumber)/(1+1.71d0*knudsenNumber+1.33*knudsenNumber**2))
121                 m=m+1
122             enddo
123             else
124                 m=1
125                 do while (m .le. n_monomer)
126                     knudsenNumber = (2*3*(monomer_diffusion(m)+particleDiffusionCoefficients(i)))/(monomer_velocities(m)*particlesize(i
127                     ,1))
128                     condensationrates(i,m) = Cond_large*2*pi*(particleSize(i,1)+monomer_size(m))*(monomer_diffusion(m)+
129                     particleDiffusionCoefficients(i))*((1+knudsenNumber)/(1+1.71d0*knudsenNumber+1.33*knudsenNumber**2))
130                     m=m+1
131                 enddo
132             endif
133             i=i+1
134         enddo
135     print *, '++++ UPDATE EVAPORATION +++'
136     !Evaporation Rate calculations
137     !Allocate (evaporationRates(steps,n_evapSpecies))
138     m=1
139     do while (m .le. n_evapSpecies)
140         i=1
141         do while (i .le. steps)
142             currentSpecies = monomer(evaporationSpecies(m))
143             evaporationRates(i,m) = condensationrates(i, evaporationSpecies(m)) * evaporationVariables(m,1) * exp((4*evaporationVariables
144             (m,2)*weights(LOGE_API_GetSpeciesIndex(CurrentSpecies)))/(Rgas*Temperature*rho_particle*particlesize(i,1)))
145             i=i+1
146         enddo
147         m=m+1
148     enddo
149     Last_time = aint(CurrentTime)
150
151     else
152         Unknowns(indTemperature) = T_profile(Temp_Counter)
153         Temperature = Unknowns(indTemperature)
154     endif
155     else
156         Unknowns(indTemperature) = 296.150
157         Temperature = Unknowns(indTemperature)
158     endif
159 endif

```

```
156
157
158 !Change Dilution Rate
159 if (CurrentTime .ge. 300.0) then
160   if (Dilution_Counter == 1) then
161     print *, '### ADJUST DILUTION RATE ###'
162     DilutionRate = 0.3125
163     print *, 'NEW DILUTION RATE: ', DilutionRate
164     Dilution_Counter = 2
165   endif
166 endif
167
168 !#####
169 !#####
170 !#####
171
172 ...
173 ...
```

Quellcode 5: Modifizierter Code (Auszug) des kinetischen Modells zur Berücksichtigung zwischenzeitlicher Temperaturänderungen. Die anderen Teile des Codes (...) sind der Arbeit von CARLSSON zu entnehmen.^[23] (Wiedergabe von Quellcode-Auszügen erfolgt mit freundlicher Genehmigung durch Dr. P. T. M. Carlsson).

E. Quellcode zur Evaporationsdynamik von Wasserclustern

E.1. Auswertungsskript zur Korrektur von Massenspektren

Für die Korrektur der Massenspektren ist eine Vorauswertung der Rohdaten (*.asc-Dateien) durch das von ZURHEIDE erstellte *Python*-Skript nötig.^[37] Es werden davon folgende Ausgaben benötigt:

- *Verteilung.txt*
- *Peakstarts.txt*
- *Peakends.txt*
- *Fitparameter.txt*

Die Weiterverarbeitung geschieht durch das in Quellcode 6 gezeigte Skript. Sofern Peakgrenzen vorliegen, werden alle zugehörigen Kanäle aufsummiert und dem entsprechenden Cluster als Gesamtsignal zugeordnet. Für die großen Spezies mit zusammenlaufenden Kanälen liegt ein kontinuierliches Signal statt klar getrennter Peaks vor. Es werden hier entsprechend der Beziehung aus Flugzeit und m/z -Verhältnis die Kanäle zu $n \pm 0.5$ berechnet und dann ebenfalls summiert. Dies spiegelt somit eine kontinuierliche Auswertung aller Kanäle wider. In erster Näherung wird damit auch das Verhalten gerade noch auflösbarer Peaks reproduziert, da diese teils auch direkt ineinander übergehen.

```

1 #####
2 #BINNING CLUSTER MASS SPECTRA#
3 #####
4
5 import numpy as np
6 import scipy
7 import matplotlib as plt
8 import os
9
10 # constants
11
12 M_Na = 22.9898
13 M_H2O = 18.0153
14 max_n = 950
15
16 # loading cluster distribution from text file "Verteilung.txt"
17
18 distribution_raw = np.loadtxt('Verteilung.txt')
19
20 # split the total distribution in such without and with IR
21
22 without_IR_raw = np.split(distribution_raw, 2)[0]
23 with_IR_raw = np.split(distribution_raw, 2)[1]
24
25 # load Peakstarts, Peakends and Fitparameters
26
27 peakstarts = np.loadtxt('Peakstarts.txt')
28 peakends = np.loadtxt('Peakends.txt')
29
30 fitparameters = np.loadtxt('Fitparameter.txt')
31
32 t_0 = fitparameters[0]
33 c = fitparameters[1]
34 b = fitparameters[2]

```

```

35
36 # create the channel array
37
38 channels = np.arange(1, without_IR_raw.shape[0]+1, 1)
39
40 # convert channels into m/z
41
42 m_z = np.zeros(shape=(channels.shape))
43
44 for t in channels:
45     #print(channels[t-1,])
46     current_m_z = ((float(t)-t_0)**2/c-M_Na)/M_H20+b
47     m_z[t-1,] = current_m_z
48
49 # bin channels to discrete peaks
50
51 n_matrix_boundaries = np.zeros(shape=(peakstarts.shape[0], 5))
52
53 # use boundaries found by Florians' skript
54
55 for i in range(0, peakstarts.shape[0]):
56     n = i + 4
57     print('Using boundaries from Peakstarts and Peakends. Current n is:', n)
58     current_without_IR = without_IR_raw[int(peakstarts[i,]): int(peakends[i,]), ]
59     current_with_IR = with_IR_raw[int(peakstarts[i,]): int(peakends[i,]), ]
60     n_matrix_boundaries[i,0] = n
61     n_matrix_boundaries[i,1] = peakstarts[i,]
62     n_matrix_boundaries[i,2] = peakends[i,]
63     n_matrix_boundaries[i,3] = np.sum(current_without_IR)
64     n_matrix_boundaries[i,4] = np.sum(current_with_IR)
65
66 print('No more boundaries found. Start calculating boarders from fitparameters')
67
68 # calculating boarders from fitparameters
69
70 min_n = peakstarts.shape[0]+4
71 n_matrix_fit = np.zeros(shape=(max_n-peakstarts.shape[0]-4, 5))
72
73
74 for j in range(min_n, max_n):
75     n = j
76     print('Calculating boundaries from fit parameters. Current n is:', n)
77     n_min = n-0.5
78     n_max = n+0.5
79     t_min = (((n_min-b) * M_H20 + M_Na)* c)**0.5 +t_0
80     t_max = (((n_max-b) * M_H20 + M_Na)* c)**0.5 +t_0
81     current_without_IR = without_IR_raw[int(t_min): int(t_max), ]
82     current_with_IR = with_IR_raw[int(t_min): int(t_max), ]
83     n_matrix_fit[j-min_n, 0] = n
84     n_matrix_fit[j-min_n, 1] = t_min
85     n_matrix_fit[j-min_n, 2] = t_max
86     n_matrix_fit[j-min_n, 3] = np.sum(current_without_IR)
87     n_matrix_fit[j-min_n, 4] = np.sum(current_with_IR)
88
89 # Concatenate both arrays
90
91 output_matrix = np.concatenate((n_matrix_boundaries, n_matrix_fit), axis=0)
92
93 np.savetxt("binned_cluster_distribution.txt", output_matrix, fmt='%1.2f', delimiter='\t')

```

Quellcode 6: Auswertungsroutine zur Korrektur der Massenspektren. Eine Vorauswertung zur Identifizierung der Kanäle und Erzeugen der Rohverteilung erfolgte durch das freundlicherweise zur Verfügung gestellte Programm von ZURHEIDE.^[37]

E.2. Quellcode der Simulation

Der nachfolgende Quellcode 7 wurde konzeptionell im Haupttext vorgestellt und technische Details werden durch ausführliche Kommentierungen an den entsprechenden Stellen abgedeckt. Die erforderliche Datei „*input_distribution.txt*“ ist die experimentelle Referenzverteilung ohne IR-Einwirkung. Sie wurde entsprechend der vorherigen Auswertung korrigiert und geglättet. Künstliche Verteilungen (z.B. monodispers) können ebenfalls erzeugt und eingegeben werden. Aus Gründen der statistischen Gewichtung dürfen nicht populierte Fraktionen dabei nicht den Wert Null besitzen, sondern sollten einen künstlichen sehr kleinen Wert erhalten. Dies kann sonst zu Problemen bei der Berechnung eines gewichteten Temperaturmittels führen.

Die zweite nötige Datei ist „*input_parameters.txt*“, welche einerseits Angaben zum Initialisieren und Durchführen der Simulation enthält, aber auch einige substanzspezifische Clustereigenschaften. Im nächsten Abschnitt E.3 ist ein Beispiel gezeigt.

Die optionale Datei „*start_temperatures.txt*“ enthält eine Cluster-Temperatur-Verteilung, falls diese nicht beim gleichen Wert starten sollen und „*temp_tracking_in.txt*“ benennt die Größenklassen, zu denen das zeitliche Temperaturprofil abgespeichert werden soll.

Die beiden Dateien „*mapping_columns.txt*“ und „*mapping_rows.txt*“ enthalten die deterministischen und daher vorberechneten Trajektorien (in Form von Spalten-/Zeilenverschiebungen) im Phasenraum/Simulationsmatrix ausgehend von jedem Startpunkt. Um vor allem bei großen Simulationsansätzen (viele Größenklassen und Temperaturklassen) Zeit einzusparen, können diese aus anderen Durchläufen geladen werden, anstatt sie neu zu berechnen.

```

1 #####
2 # #
3 # #
4 #         cluster_evaporation_V10 #
5 # #
6 #   updated comments (for use in my PhD thesis) #
7 #   new index search for size bin selection #
8 #   new counter for temperature assignment #
9 #   check files as .check #
10 #   changed order of input file entries #
11 # #
12 #           Daniel Becker #
13 #           (21.03.2022) #
14 # #
15 #####
16
17 # requirements:
18
19 # Python 3.7.X (this program was successfully tested with 3.7.6)
20 # additional modules: numpy, scipy and matplotlib
21
22 # required input:
23
24 # input_parameters.txt
25 # input_distribution.txt
26
27 # optional input:
28
29 # start_temperatures.txt   this contains a temperature distribution, if not all clusters shall have the same start
   #                         temperature.
30 # temp_tracking_in.txt     this specifies the size bins for which the temperatures will be tracked.
31 # mapping_columns.txt     this specifies the displacements of clusters with respect to size.
32 # mapping_rows.txt       this specifies the displacements of clusters with respect to temperature.
33
34 # load packages
35
36 import numpy as np
37 import scipy

```

Anhang

```
38 import matplotlib.pyplot as plt
39 import os
40 import glob
41 import time
42 from math import exp
43
44 # Set timer to evaluate computational time
45
46 start_time_code = time.time()           # timestamp for calculation of computational time (in unix-time format)
47 log_time = time.strftime("%b %d %Y %H:%M:%S") # timestamp for logfile (formatted)
48
49 # constants
50
51 k_b = 1.3807E-23
52 pi = 3.14159
53 k_prefactor = (36*pi)**(1/3)
54 h_planck = 6.6261E-34
55
56 #####
57 # define functions that can be called later in the code#
58 #####
59
60 # sum_size_bins:
61 # at given simulation times (defined in the input_parameters) all the cluster concentrations corresponding to the same size
62 # are summed up.
63 # this does NOT differentiate between clusters of different temperatures.
64 # array1 has to be the matrix, the matrix was composed from a vector of temperature bins (index 0) and a vector of size
65 # bins (index 1).
66 # array2 has to be the size_bin_vector.
67
68 def sum_size_bins(array1, array2, current_time): # do this method only at the current_time predefined from input
69     # parameters.
70     current_x_data = []
71     current_y_data = []
72     for i in range(array1.shape[1]): # looping through every size bin.
73         current_x_data.append(array2[i]) # get the corresponding size of ith bin.
74         current_y_data.append(np.sum(array1[:, i])) # at certain size bin (column of matrix): sum over all entries of the
75         # other dimension (rows of matrix).
76     current_x_data = np.asarray(current_x_data)
77     current_y_data = np.asarray(current_y_data)
78     output_distribution = np.vstack((current_x_data, current_y_data))
79     current_filename = 'distribution_output' + str(round(current_time, 10)) + 's.out'
80     np.savetxt(current_filename, output_distribution.T, delimiter = '\t', fmt='%1.4e')
81
82 # plot_k_temp:
83 # this tool allows to show the evolution of the calculated unimolecular rate coefficients as a function of cluster
84 # temperature.
85 # array1 has to be the k_matrix.
86 # col is the column of the k_matrix, which is to be plotted. Correlation between col and particle size is given via the
87 # size_bin_vector.
88 # array2 has to be the temperature_bin_vector.
89
90 def plot_k_temp(array1, col, array2):
91     x_data = array2
92     y_data = array1[:, col]
93     plt.plot(x_data, y_data)
94     plt.show()
95
96 # plot_k_size:
97 # this tool allows to show the evolution of the calculated unimolecular rate coefficients as a function of cluster size.
98 # array1 has to be the k_matrix.
99 # row is the row of the k_matrix, which is to be plotted. Correlation between row and cluster temperature is given via the
100 # temperature_bin_vector.
101 # array2 has to be the size_bin_vector.
102
103 def plot_k_size(array1, row, array2):
104     x_data = array2
105     y_data = array1[row, :]
106     plt.plot(x_data, y_data)
107     plt.show()
108
109 # plot_c_v_size:
110 # this tool allows to show the evolution of the calculated heat capacities as a function of cluster size.
111 # array1 has to be the c_v_matrix.
112 # row is the row of the c_v_matrix wich is to be plotted. Correlation between row and cluster temperature is given via the
113 # temperature_bin_vector.
114 # array2 has to be the size_bin_vector.
115
116 def plot_c_v(array1, row, array2):
```

```

110 x_data = array2
111 y_data = array1[row,]
112 plt.plot(x_data, y_data)
113 plt.show()
114
115
116
117
118 #####
119 #start of the program#
120 #####
121
122 print('')
123 #####
124 # #
125 # #
126 # cluster_evaporation_V10 #
127 # #
128 # updated comments (for use in my PhD thesis) #
129 # new index search for size bin selection #
130 # new counter for temperature assignment #
131 # check files as .check #
132 # changed order of input file entries #
133 # #
134 # Daniel Becker #
135 # (21.03.2022) #
136 # #
137 #####
138 '')
139
140
141 # try to read input files or print error message
142
143 try:
144 input_distribution = np.loadtxt('input_distribution.txt')
145 print('Try to load input_distribution.txt:\ninput_distribution.txt loaded \n')
146 except:
147 print('Could not find input_distribution.txt\n')
148
149 try:
150 input_parameters = open('input_parameters.txt', 'r')
151 input_parameters_list = input_parameters.readlines()
152 print('Try to open input_parameters.txt:\ninput_paramters.txt opened\n')
153 except:
154 print('Could not find input_parameters.txt\n')
155
156
157 # extract the input parameters
158 # the delimiter is always ' = '
159
160 print('Reading parameters from input_parameters.txt\n') #index, line in text file
161 systemsize = input_parameters_list[0].split(' = ')[1].split('\n')[0] #0,1
162 evap_cutoff = float(input_parameters_list[1].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #1,2
163 time_start = float(input_parameters_list[2].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #2,3
164 timestep = float(input_parameters_list[3].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #3,4
165 time_max = float(input_parameters_list[4].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #4,5
166 bins_min = input_parameters_list[5].split(' = ')[1].split('\n')[0] #5,6
167 bins_max = input_parameters_list[6].split(' = ')[1].split('\n')[0] #6,7
168 temperature = input_parameters_list[7].split(' = ')[1].split('\n')[0] #7,8
169 single_temp = float(input_parameters_list[8].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #8,9
170 temp_start = input_parameters_list[9].split(' = ')[1].split('\n')[0] #9,10
171 temp_bin = input_parameters_list[10].split(' = ')[1].split('\n')[0] #10,11
172 temp_end = input_parameters_list[11].split(' = ')[1].split('\n')[0] #11,12
173 H_v = float(input_parameters_list[12].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #12,13
174 H_v_exp = float(input_parameters_list[13].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #13,14
175 v_prefactor = float(input_parameters_list[14].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #14,15
176 v_normal_mode = float(input_parameters_list[15].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #15,16
177 number_evap = float(input_parameters_list[16].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #16,17
178 heat_capacity = float(input_parameters_list[17].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #17,18
179 temp_tracking = input_parameters_list[18].split(' = ')[1].split('\n')[0] #18,19
180 number_outputs = int(input_parameters_list[19].split(' = ')[1].split('\n')[0]) #19,20
181 # fst tracking time #20,21
182 # snd tracking time #21,22
183 #... #...
184
185 # output times are stored in a list. later this list is used to save data at specific simulation times.
186
187 output_times = []
188 for i in range(number_outputs):
189 output_times.append(float(input_parameters_list[19+i+1].split('\n')[0]))

```

Anhang

```
190
191 # i starts at 0 and ends at number of outputs -1, which is a definition in python.
192 # the number of outputs is in the 20th line of the text file and has index 19 in python.
193 # the first time is in line 21 of the text file, thus one needs to access the index 20, which is 19 + i=0 + 1.
194 # the next entry of line 22 needs index 21, which is 19 + i=1 + 1.
195 # ...
196
197 # is used for correct rounding of time steps which are float numbers.
198
199 digits = str(temp_bin)[: -1].find('.')
200 # print('digits:', digits, '\n')
201
202
203 # one can specify wether the whole input distribution shall be used for the simulation or only a fraction of it.
204 # in that way the size bin boundaries are set.
205
206 # finally, the concentrations are normalized. Because this will lead to very small numbers, an arbitrary chosen systemsize is
    multiplied.
207
208 if bins_min == 'false' or bins_max == 'false':
209     print('no bins are set. use full input distribution')
210     bins_min = float(input_distribution[0, 0]) # this is the first entry of the input distribution, left column. usually it
        is 4 (smallest cluster).
211     print('size bin minimum: ', bins_min) # this is the penultimate entry of the input distribution, left column (
        depends on expansion conditions and largest cluster).
212     bins_max = float(input_distribution[-1, 0])
213     print('size bin maximum: ', bins_max, '\n')
214 else:
215     print('use bins from input parameters')
216     bins_min = float(bins_min)
217     print('size bin minimum: ', bins_min)
218     bins_max = float(bins_max)
219     print('size bin maximum: ', bins_max, '\n')
220
221 # next, the vector containing the size bins is defined.
222 # referring to the defined bin boundaries, a part of the input distribution is cut out.
223
224 lower_cutoff = np.argwhere(input_distribution[0:,0] == float(bins_min))[0,0]
225 upper_cutoff = np.argwhere(input_distribution[0:,0] == float(bins_max))[0,0]+1
226 bin_vector = input_distribution[lower_cutoff:upper_cutoff,0]
227
228
229 # NOTE: the measured mass spectra are only a fraction of clusters in the molecular beam, because:
230 # not all of them are doped with sodium
231 # not all doped clusters are ionized
232 # hence, ion counts are not absolute numbers of the original cluster beam,
233 # but they show the RELATIVE abundance, e.g. more large or more small clusters.
234 # thus, we do not need absolute numbers here. We only need relative populations.
235 # we can scale them to get 'nice numbers'.
236
237
238 concentrations_normalized = np.divide(input_distribution[:,1], input_distribution[:,1].sum()) # normalizing to a distribution
    INTEGRAL of 1.
239 concentration_scaled= np.multiply(concentrations_normalized, float(systemsize)) # rescale them, just to have
    nice numbers.
240 concentration_vector = concentration_scaled[lower_cutoff:upper_cutoff] # as above, cut out a part
    defined by the minimum and maximum cluster size.
241 concentration_matrix = np.array([concentration_vector])
242
243 # temperature tracking is initialized.
244 # for that the specified columns = cluster sizes in temp_tracking_in.txt are loaded.
245 # numbers in temp_tracking belong to indices of simulation matrix.
246 # simulations from e.g. 10 to 110 --> entry of 0 is i = 0 --> cluster of size 10 will be tracked.
247 # simulations from e.g. 30 to 130 --> entry of 0 is i = 0 --> cluster of size 30 will be tracked.
248 # for monodispers input distribution --> choose a narrow bin vector AND track EVERY bin.
249
250 if temp_tracking == 'true':
251     print('temperature tracking is activated. load temp_tracking_in.txt for setting up temperature tracking of clusters:')
252     temp_tracking_bins = np.loadtxt('temp_tracking_in.txt')
253     print('size bins, which are going to be tracked were successfully loaded\n')
254 else:
255     pass
256
257 # check the temperature setup.
258 # one can choose between a single temperature for all starting clusters by typing 'single' in the input parameters.
259 # otherwise the code tries to open a file in which the initial temperatures for each cluster size are stored.
260
261 print('checking initial temperatures:')
262
263 if temperature == 'single':
```

```

264 print('use single temperature from input parameters\n')
265 else:
266     try:
267         start_temperatures = np.loadtxt('start_temperatures.txt')
268         start_temperatures = start_temperatures[lower_cutoff:upper_cutoff]
269         temp_start = float(np.amax(start_temperatures))
270         print('no single temperature is defined. Load temperatures from start_temperatures.txt:\n starting temperatures loaded\n')
271     except:
272         print('no temperature file found\n')
273 temp_start = float(temp_start)
274 temp_end = float(temp_end)
275 temp_bin = float(temp_bin)
276 temp_vector = np.arange(temp_end, temp_start+0.5, temp_bin)
277
278 # setup matrix.
279 # the simulation matrix is generated. the dimensions are:
280 # rows = length of the temperature bin vector --> array-dimension = 0 in Python
281 # columns = length of the size bin vector --> array-dimension = 1 in Python
282
283 print('the initial simulation matrix is generated from the size bin vector, the temperature bin vector (and the initial
temperature profile)\n')
284
285 matrix = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0]))
286 print('setup matrix, matrix dimensions are:')
287 print('rows:', matrix.shape[0])
288 print('columns:', matrix.shape[1], '\n')
289
290 # it has to be checked in wich row (= temperature bin) the initial cluster-distributions belongs.
291 # temp_assigned is a boolean variable to check if the temperature for a certain cluster size has already been found.
292 # it is set as True if an assignment for a certain cluster size has been made.
293
294 temp_assigned = False # define boolean counter to do the assignment only once per size bin.
295 if temperature == 'single':
296     print('the matrix is set up with the same startig temperature for all clusters\n')
297     for i in range(matrix.shape[1]): # looping through array dimension 1 (= columns/size bin).
298         current_temp = single_temp
299         for j in range(matrix.shape[0]):
300             if int(current_temp) in range(int(temp_vector[j]),int(temp_vector[j]+1.0)): # +1.0 -> maximal temp bin is limited to 1 K
301                 .
302                 if temp_assigned == False:
303                     index_counter = j
304                     temp_assigned = True # assignment has been made, don't repeat this --> set counter True.
305                 else:
306                     pass
307             matrix[index_counter, i] = concentration_vector[i] # set counter for ith size bin.
308             temp_assigned = False # reset the boolean counter to begin with the assignment for the next size.
309 else:
310     print('the matrix is set up with startig temperatures from start_temperatures.txt\n')
311     for i in range(matrix.shape[1]): # looping through array dimension 1 (= columns/size bin).
312         current_temp = start_temperatures[i]
313         for j in range(matrix.shape[0]):
314             if int(current_temp) in range(int(temp_vector[j]),int(temp_vector[j]+1.0)): # +1.0 -> maximal temp bin is limited to 1 K
315                 .
316                 if temp_assigned == False:
317                     index_counter = j
318                     temp_assigned = True # assignment has been made, don't repeat this --> set counter True.
319                 else:
320                     pass
321             matrix[index_counter, i] = concentration_vector[i] # set counter for ith size bin.
322             temp_assigned = False # reset the boolean counter to begin with the assignment for the next size.
323
324 # check if all clusters have been placed. that means, the sum over all elements should be the system size.
325 systemsize_start = np.sum(matrix)
326
327 # finally, the initial matrix is saved as output for checking.
328 print('initial matrix was successfully generated. to check, if everything is okay, copies of the initial matrix, temp_vector
and bin_vector are saved to a file\n')
329 np.savetxt('initial_matrix.check', matrix, delimiter = '\t', fmt='%1.4e')
330 np.savetxt('temp_vector.check', temp_vector, delimiter = '\t', fmt='%1.4e')
331 np.savetxt('bin_vector.check', bin_vector, delimiter = '\t', fmt='%1.4e')
332
333 #####
334 # define c_v(n):
335 # n = cluster size
336 # a matrix with dimensions of no. size bins x no. temperature bins is created.
337 # for each matrix element the heat capacity with respect to the temperature and size is calculated. This value is stored into
the matrix element.
338 # once defined, the c_v_matrix stays constant. The specific elements are recalled to calculate the temperature loss of a
reacting cluster.
339 # the c_v_matrix is saved to a file.

```

Anhang

```
338 # it is assumed, that each added water molecule increases the number of degrees of freedom by 8.1 k_b.
339 # two references assume it to be 7.1 k_b
340 # N. Gimelshein et al., J. Chem. Phys., 142, 244305 (2015).
341 # R. Jansen et al., J. Chem. Phys., 132, 244105 (2010).
342 # the slightly increased value used here results from Udo Buck. Larger clusters should have a slightly higher value than 7.1
    k_B .
343 # furthermore Borner et al showed, that c_v is not a function of temperature in the range 150K - 250K.
344 # A.E. Sunden et al., J. Chem. Phys., 130, 224308 (2009).
345 # A. Borner et al., J. Chem. Phys., 138, 064302 (2013).
346
347 c_v_matrix = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0]))
348
349 for i in range(c_v_matrix.shape[1]):
350     for j in range(c_v_matrix.shape[0]):
351         current_c_v = heat_capacity * k_b * bin_vector[i,]
352         c_v_matrix[j, i] = current_c_v
353
354 np.savetxt('c_v_matrix.check', c_v_matrix, delimiter = '\t', fmt='%1.5e')
355 #####
356
357 #####
358 # define k(H_v, v, T, n):
359 # n = cluster size, T = temperature, H_v = binding energy, v = prefactor
360 # a matrix with dimensions of no. size bins x no. temperature bins is created.
361 # for each matrix element the k of the corresponding temperature is calculated. This value is stored into the matrix element.
362 # once defined, the k_matrix stays constant. The specific elements are recalled to calculate the fraction of reacting clusters
    in a timestep.
363 # the k_matrix is saved to a file.
364 # an unimolecular reaction rate expression from Borner et al. is used. The prefactor is taken from Okada and Hara.
365 # A. Borner et al., J. Chem. Phys., 138, 064302 (2013).
366 # Y. Okada and Y. Hara, Earozoru Kenkyu, 22, 147-151 (2007).
367 # Different descriptions of k are possible. They can be changed by commenting in/out (but SOME are ONLY TESTS).
368
369 k_matrix = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0]))
370
371 for i in range(k_matrix.shape[1]): # looping through dimension 1 (columns/size bins)
372     for j in range(k_matrix.shape[0]):
373         #current_E = h_planck * v_prefactor * (3*(bin_vector[i]-1)-6)/(exp(h_planck* v_prefactor /(k_b * temp_vector[j]))-1) +
            H_v_exp
374         #current_k = v_prefactor* ((current_E-H_v_exp)/current_E)**(3*bin_vector[i]-6) #Okada
375
376
377         #current_E_int = temp_vector[j]*k_b*0.5*((2*bin_vector[i]*c_v_matrix[j,i]*(1.0 / k_b))-3.0)
378         #current_k = k_prefactor * (bin_vector[i]**(1/3) -1)**2 * v_prefactor * ((current_E_int - H_v_exp)/current_E_int)**(3*
            bin_vector[i]-7.0) #Jansen, Gimelshein
379
380
381         #current_E = h_planck * v_normal_mode * (3*(bin_vector[i]-1)-6)/(exp(h_planck* v_normal_mode /(k_b * temp_vector[j]))-1) +
            H_v_exp
382         #current_k = v_prefactor * k_prefactor * (bin_vector[i]**(1/3) -1)**2 * ((current_E-H_v_exp)/current_E)**(3*bin_vector[i]
            ]-6) #Hybrid-Ansatz
383
384         current_k = 1.0 * bin_vector[i]**(2/3) * v_prefactor * exp((-H_v_exp*number_evap)/(k_b*temp_vector[j]))
            #Borner, UDT
385
386         k_matrix[j, i] = current_k
387
388 np.savetxt('k_matrix.check', k_matrix, delimiter = '\t', fmt='%1.5e')
389 #####
390
391 #####
392 # define shrink_matrix(n):
393 # n = cluster size
394 # a matrix with dimensions of no. size bins x no. temperature bins is created.
395 # for each matrix element the size of the new cluster (after a evaporation event) is calculated.
396 # in one timestep, a fixed number of H2O molecules may be evaporated.
397 # in the current version this is always one molecule --> number_evap = 1.
398 # the shrink_matrix is saved to a file.
399 # once defined, the shrink matrix stays constant.
400 # the number/fracion of clusters must be transferred to the next bin for the next timestep. This is done with this matrix,
    which has the indices as matrix elements.
401
402 shrink_matrix = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0]))
403
404 for i in range(shrink_matrix.shape[1]):
405     for j in range(shrink_matrix.shape[0]):
406         new_size = bin_vector[i,] - number_evap
407         shrink_matrix[j, i] = new_size
408
409
```

```

410 np.savetxt('shrink_matrix.check', shrink_matrix, delimiter = '\t', fmt='%1.5e')
411 #####
412
413
414 #####
415 # define cooling_matrix(n, T, H_v):
416 # n = cluster size, T = temperature, H_v = binding energy
417 # a matrix with dimensions of no. size bins x no. temperature bins is created.
418 # during a timestep a certain fraction of clusters loses number_evap (here = 1) (because this is defined by the shrinking
    procedure) H2O molecule(s).
419 # for this loss, energy must be transferred to the leaving monomer --> thus, energy is removed from the cluster, leading to
    evaporative cooling.
420
421 # if one knows the change of energy DeltaE = H_v (notation taken from Borner et al.) resulting from evaporation as well as the
    size specific heat capacity,
422 # one can also calculate the change in temperature:
423 # c_v = dU/dT -> delta T = dU/c_v \approx H_v / c_v
424 # A. Borner et al., J. Chem. Phys., 138, 064302 (2013)
425
426 # with the change of temperature and the temperature prior to the evaporation, one can calculate the new temperature:
427 # T = T - delta T, use the minus sign here or alternatively include it on line 437
428
429 # this means, that a cluster will get colder and colder during evaporation process, until k(T) gets small enough to prevent
    further evaporation.
430 # this matrix is used to "sort" the clusters into the correct temperature bin, before the next timestep occurs. For that the
    index is stored in the matrix element.
431 # cooling by collisions with e.g. carrier gas is not considered, because the molecular beam is far away from the nozzle and
    has reached constant conditions.
432
433 cooling_matrix = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0]))
434
435 for i in range(cooling_matrix.shape[1]):
436     for j in range(cooling_matrix.shape[0]):
437         delta_T = (number_evap * H_v)/c_v_matrix[j,i] # calculate the size (and in principle temperature) specific
            temperature loss delta_T(n, T).
438         new_temp = temp_vector[j,]-delta_T # temp_vector[j] has the original temperature wich is now reduced.
439         # ~ print(new_temp)
440         new_temp = ((new_temp-temp_end) // temp_bin)*temp_bin+temp_end # post-processing of new temp:
441         # ~ print(new_temp) # new temp created with the precision of temp_bin, equal to round
            function
442
443         cooling_matrix[j, i] = new_temp # set the entry in the corresponding element of the cooling matrix.
444
445 np.savetxt('cooling_matrix.check', cooling_matrix, delimiter = '\t', fmt='%1.5e')
446 #####
447
448
449 #####
450 # define a matrix, which reflects the trajectory of a cluster along the size axis.
451 # this parameter is zero for the first column and minus n_evap for the others.
452 # the components are NOT a function of temperature, so the entries are the same along the rows.
453 # because this is time consuming, the code tries to open a given mapping_i-matrix (mapping_columns.txt)
454
455 try:
456     mapping_i = np.loadtxt('mapping_columns.txt')
457     print('Load existing matrix with size displacements')
458     print('mapping_columns dimensions are:')
459     print('rows:', mapping_i.shape[0])
460     print('columns:', mapping_i.shape[1], '\n')
461 except:
462     print('Start calculating mapping_columns (sizes)')
463     mapping_i = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0])) # a matrix with dimensions of no. size bins x no.
        temperature bins is created.
464
465     for i in range(mapping_i.shape[1]):
466         # looping through dimension 1 (columns/size bins) in mapping_i
        matrix .
467         print('Calculating size-displacements along column:', i)
468         for a in range(shrink_matrix.shape[1]):
469             # looping through dimension 1 (columns/size bins) in shrink matrix
470             .
471             if int(shrink_matrix[0,i]) < int(bin_vector[0,]): # new size would be smaller than limits of size distribution.
472                 a_offset = 0 # --> don't shrink it (no displacement along columns, a = 0).
473             elif int(shrink_matrix[0,i]) == int(bin_vector[a,]): # cluster sizes are the same, but the indices are different:
474                 # in bin_vector, a certain size appears at index a.
475                 # in shrink_matrix it appears at index i (which is larger than a).
476                 # displacement along columns is given by the difference in indices
477                 a_offset = a-i
478             .
479         else:
480             pass
481         mapping_i[:, i] = a_offset # write displacement entry at the correct element of the
        mapping_i_matrix.

```

```

477 np.savetxt('mapping_columns.txt', mapping_i, fmt='%1.2e', delimiter = '\t')
478 #####
479
480
481 #####
482 # define a matrix, which reflects the trajectory of a cluster along the temperature axis (rows).
483 # this parameter is zero if clusters would cool beyond the lower limit of the temperature range.
484 # they are a function of cluster size, because large clusters will cool down slower due to the larger heat capacity.
485 # in principle they are also a function of temperature. this would play a role if a temperature dependent heat capacity is
    used.
486 # therefore each element of the mapping_j-matrix has to be determined explicitly.
487 # because this is VERY time consuming, the code tries to open a given mapping_j-matrix.
488
489 try:
490     mapping_j = np.loadtxt('mapping_rows.txt')
491     print('Load existing matrix with temperature displacements')
492     print('mapping_rows dimensions are:')
493     print('rows:', mapping_j.shape[0])
494     print('columns:', mapping_j.shape[1], '\n')
495 except:
496     print('\nStart calculating mapping_rows (temperatures)')
497     mapping_j = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0])) # a matrix with dimensions of no. size bins x no.
        temperature bins is created.
498
499 for i in range(mapping_j.shape[1]):                # looping through dimension 1 (columns/size bins) in mapping_j
        matrix.
500     print('Calculating temperature-displacements along row:', i)
501     for j in range(mapping_j.shape[0]):            # looping through dimension 0 (rows/temperature bins) in mapping_j
        matrix.
502         b_searching = True                        # define boolean counter to check if a search still needs to be done
        .
503         for b in range(cooling_matrix.shape[0]):
504             if round(cooling_matrix[j,i], digits) < round(temp_vector[0], digits) and b_searching == True: # the new cluster
                would be colder than the lower temperature limit.
505                 b_offset = 0                      # don't cool it down, leave it at the coldest bin (offset = 0).
506                 b_searching = False
507             elif round(cooling_matrix[j,i], digits) == round(temp_vector[b], digits) and b_searching == True: # cluster
                temperatures are the same, but indices are different.
508
509                 # in temperature_vector, a certain temp. appears at index b.
510                 # in cooling matrix it appears at index j (which is larger than b).
511                 # displacement along rows is given by the difference in indices.
512                 # displacement was found, don't search again.
513                 # as b = False, the next iteration will go to the else statement.
514             else:
515                 break                               # aborts iteration over b, once b is found -> save time.
516                 mapping_j[j,i] = b_offset          # write displacement entry at the correct element of the
                mapping_j_matrix.
517
518 # post processing is done to handle the cases in which the cooling would go lower than the lower boundary of the temperature
        vector.
519 # in such cases, the cluster ist not cooled beyond the lower boundary, but it is cooled to the lowest possible bin.
520
521 print('\n'+start post processing of mapping_j:')
522 for i in range(mapping_j.shape[1]):                # looping through dimension 1 (columns/size bins) in mapping_j
        matrix.
523         b_processing = True                        # define boolean counter to check if a search still needs to be done
        .
524         print('post processing temperature displacements along row:', i)
525         for j in range(mapping_i.shape[0]):        # looping through dimension 0 (rows/temperature bins) in mapping_j
        matrix.
526             if mapping_j[j,i] < mapping_j[0,i] and b_processing == True: # comparing jth row element with first row element with
                the first entry.
527
528                 # in the upper code some rows have displacements of 0.
529                 # 0 is not smaller 0 and the loop doesn't start.
530                 # only if the condition is fullfilled and a non-zero displacement
                was calculated, the condition is fullfilled.
531                 processing_counter = j            # defining a counter which is the index at which the temperature
                displacement becomes non-zero.
532                 b_processing = False              # don't search for b in the next iteration.
533             else:
534                 pass
535         for j in range(processing_counter):        # defining values from 0,1,2,3... index, where the displacement was
                non-zero for the first time.
536             mapping_j[j,i] = - int(j)             # replacing the displacement 0 with a new displacement, which will
                map to the lowest temperature bin.
537
538 np.savetxt('mapping_rows.txt', mapping_j, fmt='%1.2e', delimiter = '\t')
539 #####
540

```

```

540
541 #####
542 # start the simulation loop#
543 #####
544
545 simulation_time = time_start
546
547 print('')
548 #####
549 #Start simulation loop#
550 #####\n''')
551
552 while simulation_time < (time_max + timestep):      # simulation condition, the additional timestep guarantees that the
    last outputfile is generated.
553
554 # tracking_temp:
555 # this tool monitors the temperature evolution as a function of time for a given cluster size.
556 # array1 has to be the simulation matrix.
557 # array2 has to be the temp_tracking_bins file.
558 # array3 has to be the temperature_bin_vector.
559 # current_time is the simulation time.
560 # time_start is the start time specified in the input_parameters.txt
561 # time_max is the maximum simulation time specified in the input_parameters.txt
562
563 if temp_tracking == 'true':                        # temperature tracking is activated.
564     if simulation_time <= time_start:              # tracking starts before first timestep is made -> track initial
        conditions.
565         print('Start temperature tracking of clusters\n')
566         current_means = [simulation_time]           # creates list with the current simulation time.
567         for i in temp_tracking_bins:                # temp_tracking_bins contains the indices of size bins to be monitored
        .
568                                                     # it was loaded from temp_tracking_in.txt, see code-line 252.
569         col_counter = int(i)
570         current_weighting = matrix[:, col_counter] # copy the ith column of the matrix (corresponding to the ith size bin
        ) as an array of weights.
571         current_temp = np.average(temp_vector, weights=current_weighting) # averaging over the temperature vector.
572                                                     # weighting is the population of clusters of size bin i at the current
        time.
573         current_means.append(current_temp)          # save average temperature of cluster size to list.
574         temp_tracking_matrix = np.array(current_means) # convert list to array.
575
576     elif round(simulation_time, 13) in output_times: # check if the current simulation time shall be saved or not.
577                                                     # this elif statement is just for caching. E.g. if the code runs too
        long and is manually aborted.
578                                                     # the tracking will be continued for other times, too. see next elif-
        statement.
579         current_means = [simulation_time]           # see above
580         for i in temp_tracking_bins:                # see above
581             col_counter = int(i)                   # see above
582             current_weighting = matrix[:, col_counter] # see above
583             current_temp = np.average(temp_vector, weights=current_weighting) # see above
584             current_means.append(current_temp)      # see above
585             current_mean_vector = np.array(current_means) # see above
586             temp_tracking_matrix = np.vstack((temp_tracking_matrix, current_mean_vector)) # append the tracking matrix by the
        stacking method for arrays.
587         print('save temperature tracking file')
588         np.savetxt('temperature_traces.out', temp_tracking_matrix, fmt='%1.4e', delimiter = '\t') # save to file (and
        overwrite this at the next tracking event).
589         elif simulation_time > time_start and simulation_time < time_max: # keep tracking for other times, which
        were not defined as output times.
590             current_means = [simulation_time]       # see above
591             for i in temp_tracking_bins:            # see above
592                 col_counter = int(i)               # see above
593                 current_weighting = matrix[:, col_counter] # see above
594                 current_temp = np.average(temp_vector, weights=current_weighting) # see above
595                 current_means.append(current_temp) # see above
596                 current_mean_vector = np.array(current_means) # see above
597                 temp_tracking_matrix = np.vstack((temp_tracking_matrix, current_mean_vector)) # see above
598         else:
599             pass
600     else:
601         pass
602
603
604 # create the output corresponding to the output_times.
605 # this may also contain temperature tracking.
606
607 if round(simulation_time, 13) in output_times:
608     print('Output time detected. Export distribution')
609     sum_size_bins(matrix, bin_vector, simulation_time) # method defined above.

```

Anhang

```
610                                     # summation of all clusters of size i.
611                                     # over all rows (thus, no difference between different
                                     temperatures is made).
612     else:
613         pass
614
615 #####
616 # define a matrix, containing the fraction of clusters, which evaporate in a time-step.
617 # for that use the first order kinetics equation, where N_n is the population N of clusters with size n.
618 #  $dN_{n,T}/dt = k(H_v, v, T, n) * [N_{n,T}]$ 
619 #  $dN_{n,T} = k(H_v, v, T, n) * [N_{n,T}] * dt$ 
620
621 # from a mathematical point of view this is an approximation to the exp-function, which can have infinitesimal changes
622 # in single size simulations with subsequent temperature_map_analysis this will distort the average.
623 # thus, to prevent very small changes --> define evap_cutoff --> smaller than this population is not allowed to evaporate.
624 # this will lead to a very small loss of clusters, but this is negligible. it can be checked by the initial and final total
        population.
625 # THIS MATRIX IS TRANSIENT AND IS THEREFORE RECALCULATED IN EACH LOOP!
626 # it is created by elementwise multiplication of the current matrix (in which each element is the current population [N_n,T]
        and the precalculated k_matrix.
627 # and final scalar multiplication with the time step.
628
629     fraction_evap = np.multiply(matrix, k_matrix)*timestep
630 #####
631
632
633 #####
634 # define a matrix, collecting the concentrations
635 # a matrix with dimensions of no. size bins x no. temperature bins is created.
636 # additionally, use fraction_evap, mapping_i and mapping_j
637 # each element has to be addressed explicitly and is "transferred" into the corresponding element of the addition_matrix
638 # this is, because the trajectories (expressed by the mappings) for different cluster sizes (and temperature) are different.
639 # THIS MATRIX IS TRANSIENT AND IS THEREFORE RECALCULATED IN EACH LOOP!
640
641     addition_matrix = np.zeros((temp_vector.shape[0], bin_vector.shape[0]))
642
643     for i in range(fraction_evap.shape[1]):           # looping through dimension 1 (columns/size bins) in fraction
        evap_matrix.
644         a_offset = int(mapping_i[0,i])               # extract the displacements in size columns.
645         for j in range(fraction_evap.shape[0]):     # looping through dimension 0 (rows/temperature bins) in fraction
            evap_matrix.
646             b_offset = int(mapping_j[j,i])          # extract the displacements in temperature columns.
647             if fraction_evap[j, i] < evap_cutoff:  # prevent evaporation of very small numbers.
648                 addition_matrix[(j+b_offset), (i+a_offset)] = addition_matrix[(j+b_offset), (i+a_offset)] # keep zeros.
649             else:
650                 addition_matrix[(j+b_offset), (i+a_offset)] = addition_matrix[(j+b_offset), (i+a_offset)] + fraction_evap[j, i]
651
652 # both transient matrices are defined. Now the original matrix is updated by first subtracting the fractions_evap.
653 # then those fractions are added again by addition_matrix, but this is done in other bins.
654
655
656     matrix = np.subtract(matrix, fraction_evap)      # subtract the evaporating fraction.
657     matrix = np.add(matrix, addition_matrix)         # add them again, but at different bins.
658                                                     # in total, this combined scheme is a bin transfer.
659 #####
660
661 # finally, update the simulation time
662
663     simulation_time = simulation_time + timestep
664     print('simulation time:', round(simulation_time, 13), 's')
665
666
667
668 # check if all clusters have been preserved. that means, the sum over all elements should be the system size.
669     systemsize_end = np.sum(matrix)
670
671
672 # timestamp for calculation of computational time (in unix-time format)
673     end_time_code = time.time()
674
675
676     print('\nCode finished, total computing time was:', end_time_code - start_time_code, ' seconds')
677     print('a logfile has been created')
678
679
680
681
682
683     f = open('simulation_completed.log', 'w')
684     f.write('')
```

```

685 #####
686 # #
687 # #
688 # cluster_evaporation_V10 #
689 # #
690 # updated comments (for use in my PhD thesis) #
691 # new index search for size bin selection #
692 # new counter for temperature assignment #
693 # check files as .check #
694 # changed order of input file entries #
695 # #
696 # Daniel Becker #
697 # (21.03.2022) #
698 # #
699 #####
700 '')
701 f.write('\nthe simulation was successful!\n')
702 f.write('\nsimulation started on: ' + log_time + '\n')
703 f.write('\ntotal computing time was:\t'+str(round((end_time_code - start_time_code), 2))+ ' s\n')
704 f.write('\nsimulation parameters were:')
705 f.write('\nsystemsizedefined:\t' +str(systemsize))
706 f.write('\nevaporation_cutoff:\t' +str(evap_cutoff))
707 f.write('\nsystemsized_start:\t' +str(systemsize_start))
708 f.write('\nsystemsized_end:\t' +str(systemsize_end))
709 f.write('\nstart time:\t' +str(time_start)+' s')
710 f.write('\ntimestep:\t' +str(timestep)+' s')
711 f.write('\nend time:\t' +str(time_max)+' s')
712 f.write('\nsmallest cluster:\t' +str(bin_vector[0]))
713 f.write('\nlargest cluster:\t' +str(bin_vector[-1]))
714 f.write('\ntemperature type:\t' +str(temperature))
715 f.write('\nsingle_temp:\t' +str(single_temp)+' K')
716 f.write('\nminimal temperature:\t' +str(temp_vector[0])+ ' K')
717 f.write('\nmaximal temperature:\t' +str(temp_vector[-1])+ ' K')
718 f.write('\ntemperature bin size:\t' +str(temp_bin)+' K')
719 f.write('\nbinding energy:\t' +str(H_v)+'Joule per evaporating monomer')
720 f.write('\nvibration frequency_prefactor:\t' +str(v_prefactor)+' s-1')
721 f.write('\nvibration frequency_normal_mode:\t' +str(v_normal_mode)+' s-1')
722 f.write('\nnumber of evaporating molecules:\t' +str(number_evap))
723 f.write('\nheat capacity:\t' +str(heat_capacity))
724 f.write('\ntemperature tracking activated?:\t' +str(temp_tracking))
725 f.close()

```

Quellcode 7: Python-Quellcode für das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Evaporation von Wasserclustern mit expliziter Zuordnung der Cluster-Temperaturen.

E.3. Beispiel der Eingabedatei

Die Beispiele in Quellcode 8 und Quellcode 9 dienen der Simulation einer vollständigen Clusterverteilung. Die Anfangsverteilung wurde aus den korrigierten experimentellen Daten nach Unterabschnitt E.1 erzeugt. Die Bedeutungen einzelner Einträge lauten wie folgt:

Tabelle E.1: Bedeutung der Einträge in *input_parameters.txt*.

Zeile	Erläuterung
1	Systemgröße. Da nur relative Populationen relevant sind, dient diese Variable lediglich der Skalierung von ausgegebenen Zahlenwerten.
2	Nur bei Simulationen mit einzelner Startgröße: Da die benachbarten Größen mit 10^{-100} angegeben sind, würden selbst kleine Änderungen ein statistisches Gewicht haben. Durch die Begrenzung wird nur ein Transfer vorgenommen, wenn eine signifikante Menge evaporiert.
3	Startzeitpunkt der Simulation.
4	Zeitinkrement während der Simulation.
5	Endzeitpunkt der Simulation.
6	Untere Clustergröße in der Simulation. Alle Größen darunter werden aus der Eingabe-Verteilung abgeschnitten.
7	Obere Clustergröße in der Simulation. Alle Größen darüber werden aus der Eingabe-Verteilung abgeschnitten.
8	Art der Starttemperatur. Bei „ <i>single</i> “ werden alle Cluster in die gleiche initiale Temperatursektion eingeordnet. Bei anderen Signalwörtern oder Beschreibungen wird die initiale Temperaturverteilung aus „ <i>start_temperatures.txt</i> “ geladen.
9	Starttemperatur beim Signalwort „ <i>single</i> “. In diesem Beispiel starten alle Cluster mit 350 K.
10	Obere Temperaturgrenze der Simulationsmatrix. Die Bezeichnung „ <i>temp_start</i> “ wurde gewählt, da Cluster zuerst warm sind.
11	Temperaturinkrement während der Simulation.
12	Untere Temperaturgrenze der Simulationsmatrix.
13	Bindungsenergie eines Wassermoleküls an den Cluster in Joule. Die Bezeichnung H_v folgt der Nomenklatur von BORNER <i>et al.</i> ^[201] ($v = „vaporization“$)
14	Selbiger Ausdruck, kann bei einer alternativen Berechnung von $k(n, T_C)$ verwendet werden.
15	Vorfaktor für unimolekularen Zerfall nach BORNER <i>et al.</i> , ^[201] entnommen aus OKADA und HARA. ^[209]
16	Schwingungsmodus für eine alternative Berechnung von $k(n, T_C)$.
17	Anzahl der evaporierenden Wassermoleküle pro Evaporations-Ereignis.
18	Wärmekapazität der Wassercluster (pro n) in k_B . Der Wert ist leicht höher als der Literaturwert für $n = 14$ ^[198,199] und basiert auf einer Einschätzung durch BUCK für größere Einheiten. ^[115,200]
19	Aktivierung der Temperaturverfolgung ausgewählter Clustergrößen. Diese sind in „ <i>temp_tracking_in.txt</i> “ definiert.
20	Anzahl der zu erzeugenden Verteilungen.
21-29	Simulations-Zeitpunkte, zu denen die dann aktuelle Verteilung ausgegeben werden soll.

```

1  systemsize = 10000
2  evap_cutoff = 1.0E-10
3  time_start = 0E-9
4  timestep = 1.0E-9
5  time_max = 5.0E-5
6  bins_min = 10
7  bins_max = 500
8  temperature = single
9  single_temp = 350.0
10 temp_start = 352.0
11 temp_bin = 0.1
12 temp_end = 200.0
13 H_v = 6.255E-20
14 H_v_exp = 6.255E-20
15 v_prefactor = 2.68E12
16 v_normal_mode = 1.0E14
17 number_evap = 1.0
18 heat_capacity = 8.1
19 temp_tracking = true
20 number_outputs = 9
21 0E-9
22 1E-8
23 5E-8
24 1E-7
25 5E-7
26 1E-6
27 5E-6
28 1E-5
29 5E-5

```

Quellcode 8: Beispiel-Eingabedatei für „*input_parameters.txt*“.

```

1 ...
2 100 9647.30676799021
3 101 9608.38965774989
4 102 9585.04542005482
5 103 9557.85137262452
6 104 9533.21656209653
7 105 9509.48330086751
8 106 9502.64451629708
9 107 9497.27970055946
10 108 9493.37152596888
11 109 9487.02076490973
12 110 9468.04984824118
13 111 9447.93574033387
14 112 9431.7153559537
15 113 9426.02811501959
16 114 9420.80312691114
17 115 9416.873598496
18 116 9376.07744229767
19 117 9358.41691771048
20 118 9328.72045233188
21 119 9299.8820754717
22 120 9285.38410836033
23 121 9241.07833133253
24 122 9210.54188656595
25 123 9159.69599537928
26 124 9114.70309067023
27 125 9063.00055493896
28 126 9012.21652812068
29 ...

```

Quellcode 9: Beispiel-Eingabedatei für „*input_distribution.txt*“ (Ausschnitt der Clustergrößen mit 100 bis 126 Monomeren).

E.4. Skalierung der CPU-Zeit mit den Eingabe-Parametern

Die Rechendauer des hier vorgestellten Programms variiert je nach Einstellungen in der Eingabedatei. Simulationen zum Zerfall von Einzelgrößen auf ns-Skala sind in wenigen Sekunden Programmlaufzeit abgeschlossen. Komplette Größenverteilungen mit einer breiten Ausgangslage, fein eingeteiltem Temperatur- und Zeitinkrement und einer großen Maximalzeit t_{\max} können mehrere Stunden in Anspruch nehmen. In der nachfolgenden Abbildung E.1 wurden Simulationen auf mittlerer Zeitskala angesetzt (einige Minuten Rechenzeit), um die Skalierungen zu überprüfen. Als Kenngröße wurde die Programmlaufzeit verfolgt (benutztes System: *Dell Inspiron 5510*, *Intel®Core™ i7*-Prozessor (11. Generation) @ 3.4 GHz, 16 GB DDR4). Die genauen Steigungen sind nicht aussagekräftig, da diese stets von der Wahl anderer Parameter abhängen, sodass nur die Linearität zum Beleg der Proportionalitäten in Gleichung 4.21 interessiert. Im Prinzip kann aber bei Veränderung nur einer Einstellung und sonst gleichen Systemparametern die Laufzeit z.B. zwecks Arbeitsplanung abgeschätzt werden.

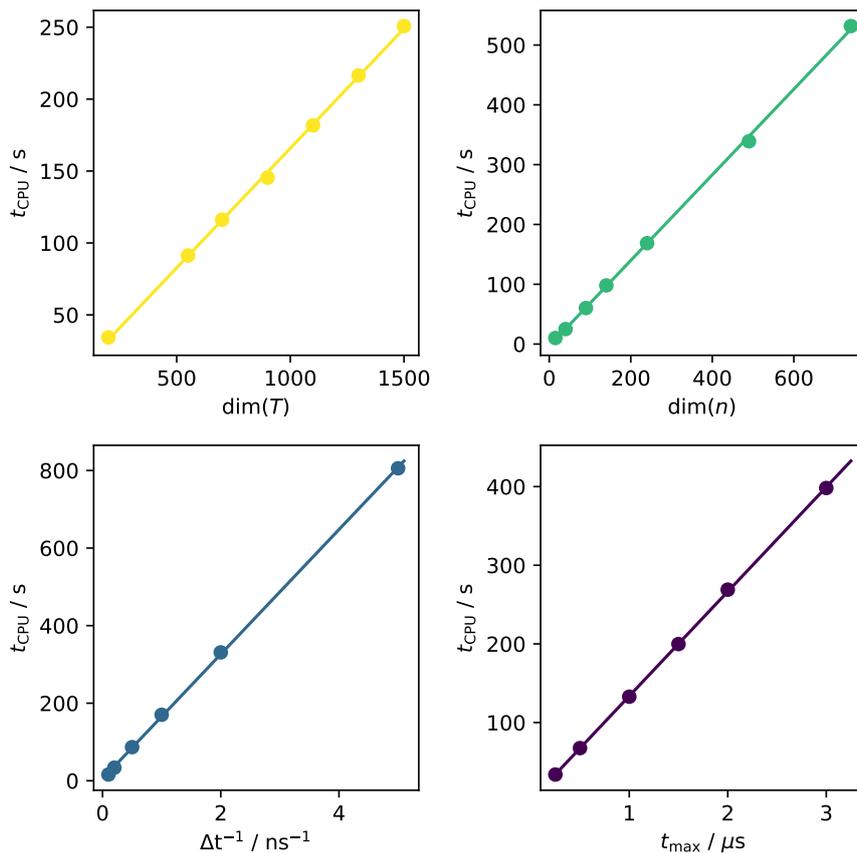


Abbildung E.1: Skalierung der Programmlaufzeit in Abhängigkeiten der Dimensionen von Temperaturvektor und Größenvektor sowie dem inversen Zeitinkrement und maximaler Simulationszeit.

Literatur

- [1] *IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (Hrsg.: V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. Matthews, T. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, B. Zhou), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA, 2391 pp., **2021**, DOI 10.1017/9781009157896.
- [2] J. Merikanto, D. V. Spracklen, G. W. Mann, S. J. Pickering, K. S. Carslaw, „Impact of nucleation on global CCN“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 8601–8616, DOI 10.5194/acp-9-8601-2009.
- [3] M. O. Andreae, „Correlation between cloud condensation nuclei concentration and aerosol optical thickness in remote and polluted regions“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 543–556, DOI 10.5194/acp-9-543-2009.
- [4] A. Jefferson, „Empirical estimates of CCN from aerosol optical properties at four remote sites“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 6855–6861, DOI 10.5194/acp-10-6855-2010.
- [5] S. Twomey, „Pollution and the planetary albedo“, *Atmospheric Environment (1967)* **1974**, *8*, 1251–1256, DOI 10.1016/0004-6981(74)90004-3.
- [6] *IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (Hrsg.: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller), Cambridge University Press., **2007**.
- [7] E. J. Freney, K. Adachi, P. R. Buseck, „Internally mixed atmospheric aerosol particles: Hygroscopic growth and light scattering“, *Journal of Geophysical Research* **2010**, *115*, DOI 10.1029/2009jd013558.
- [8] I. N. Tang, „Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients“, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1996**, *101*, 19245–19250, DOI 10.1029/96jd03003.
- [9] A. Hamed, H. Korhonen, S.-L. Sihto, J. Joutsensaari, H. Järvinen, T. Petäjä, F. Arnold, T. Nieminen, M. Kulmala, J. N. Smith, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen, „The role of relative humidity in continental new particle formation“, *Journal of Geophysical Research* **2011**, *116*, DOI 10.1029/2010jd014186.

- [10] V.-M. Kerminen, T. Petäjä, H. E. Manninen, P. Paasonen, T. Nieminen, M. Sipilä, H. Junninen, M. Ehn, S. Gagné, L. Laakso, I. Riipinen, H. Vehkamäki, T. Kurten, I. K. Ortega, M. D. Maso, D. Brus, A. Hyvärinen, H. Lihavainen, J. Leppä, K. E. J. Lehtinen, A. Mirme, S. Mirme, U. Hörrak, T. Berndt, F. Stratmann, W. Birmili, A. Wiedensohler, A. Metzger, J. Dommen, U. Baltensperger, A. Kiendler-Scharr, T. F. Mentel, J. Wildt, P. E. W. P. M. Winkler and, A. Petzold, A. Minikin, C. Plass-Dülmer, U. Pöschl, A. Laaksonen, M. Kulmala, „Atmospheric nucleation: highlights of the EUCAARI project and future directions“, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2010**, *10*, 16497–16549.
- [11] J. L. Wolf, „Mechanismen der Partikelbildung bei der Ozonolyse von Alkenen“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2010**.
- [12] J. L. Wolf, S. Richters, J. Pecher, T. Zeuch, „Pressure dependent mechanistic branching in the formation pathways of secondary organic aerosol from cyclic-alkene gas-phase ozonolysis“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 10952, DOI 10.1039/c0cp02499f.
- [13] C. Keunecke, „Partikelbildung bei der Alkenozonolyse und ihre Kopplung an die Radikalchemie“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2012**.
- [14] R. J. Weber, P. H. McMurry, R. L. Mauldin, D. J. Tanner, F. L. Eisele, A. D. Clarke, V. N. Kapustin, „New Particle Formation in the Remote Troposphere: A Comparison of Observations at Various Sites“, *Geophysical Research Letters* **1999**, *26*, 307–310, DOI 10.1029/1998gl1900308.
- [15] T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann, J. Heintzenberg, M. Kulmala, „Rapid Formation of Sulfuric Acid Particles at Near-Atmospheric Conditions“, *Science* **2005**, *307*, 698–700, DOI 10.1126/science.1104054.
- [16] T. Berndt, F. Stratmann, S. Bräsel, J. Heintzenberg, A. Laaksonen, M. Kulmala, „SO₂ oxidation products other than H₂SO₄ as a trigger of new particle formation. Part 1: Laboratory investigations“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8*, 6365–6374, DOI 10.5194/acp-8-6365-2008.
- [17] M. Sipilä, T. Berndt, T. Petäjä, D. Brusa, J. Vanhanen, F. Stratmann, J. Patokoski, R. L. Mauldin III, A.-P. Hyvärinen, H. Lihavainen, M. Kulmala, „The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation“, *Science* **2010**, *327*, 1243–1246.
- [18] D. Stolzenburg, M. Simon, A. Ranjithkumar, A. Kürten, K. Lehtipalo, H. Gordon, S. Ehrhart, H. Finkenzeller, L. Pichelstorfer, T. Nieminen, X.-C. He, S. Brilke, M. Xiao, A. Amorim, R. Baalbaki, A. Baccarini, L. Beck, S. Bräkling, L. C. Murillo, D. Chen, B. Chu, L. Dada, A. Dias, J. Dommen, J. Duplissy, I. E. Haddad, L. Fischer, L. G. Carracedo, M. Heinritzi, C. Kim, T. K. Koenig, W. Kong, H. Lamkaddam, C. P. Lee, M. Leiminger, Z. Li, V. Makhmutov, H. E. Manninen, G. Marie, R. Marten, T. Müller, W. Nie, E. Partoll, T. Petäjä, J. Pfeifer, M. Philippov, M. P. Rissanen, B. Rörup, S. Schobesberger,

- S. Schuchmann, J. Shen, M. Sipilä, G. Steiner, Y. Stozhkov, C. Tauber, Y. J. Tham, A. Tomé, M. Vazquez-Pufleau, A. C. Wagner, M. Wang, Y. Wang, S. K. Weber, D. Wimmer, P. J. Wlasits, Y. Wu, Q. Ye, M. Zauner-Wieczorek, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, J. Curtius, N. M. Donahue, R. C. Flagan, A. Hansel, M. Kulmala, J. Lelieveld, R. Volkamer, J. Kirkby, P. M. Winkler, „Enhanced growth rate of atmospheric particles from sulfuric acid“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2020**, *20*, 7359–7372, DOI 10.5194/acp-20-7359-2020.
- [19] A. Kürten, T. Jokinen, M. Simon, M. Sipilä, N. Sarnela, H. Junninen, A. Adamov, J. Almeida, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, J. Dommen, N. M. Donahue, J. Duplissy, S. Ehrhart, R. C. Flagan, A. Franchin, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, M. Hutterli, J. Kangasluoma, J. Kirkby, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, M. Leiminger, V. Makhmutov, S. Mathot, A. Onnela, T. Petäjä, A. P. Praplan, F. Riccobono, M. P. Rissanen, L. Rondo, S. Schobesberger, J. H. Seinfeld, G. Steiner, A. Tomé, J. Tröstl, P. M. Winkler, C. Williamson, D. Wimmer, P. Ye, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, M. Kulmala, D. R. Worsnop, J. Curtius, „Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid–dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, *111*, 15019–15024, DOI 10.1073/pnas.1404853111.
- [20] O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross, C. A. Taatjes, „Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate CH_2OO Formed by Reaction of CH_2I with O_2 “, *Science* **2012**, *335*, 204–207, DOI 10.1126/science.1213229.
- [21] C. A. Taatjes, O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. E. Shallcross, B. Rotavera, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, D. K. W. Mok, D. L. Osborn, C. J. Percival, „Direct Measurements of Conformer-Dependent Reactivity of the Criegee Intermediate CH_3CHOO “, *Science* **2013**, *340*, 177–180, DOI 10.1126/science.1234689.
- [22] P. T. M. Carlsson, C. Keunecke, B. C. Krüger, M.-C. Maaß, T. Zeuch, „Sulfur dioxide oxidation induced mechanistic branching and particle formation during the ozonolysis of β -pinene and 2-butene“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 15637, DOI 10.1039/c2cp42992f.
- [23] P. T. M. Carlsson, „Kinetische Simulation von Partikelgrößenverteilungen mit einer sektionalen Methode“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2013**.
- [24] P. T. M. Carlsson, „Kinetische und spektroskopische Untersuchungen der Partikelbildung bei der Ozonolyse“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2018**.
- [25] P. T. M. Carlsson, T. Zeuch, „Investigation of nucleation kinetics in H_2SO_4 vapor through modeling of gas phase kinetics coupled with particle dynamics“, *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 104303, DOI 10.1063/1.5017037.

- [26] P. T. M. Carlsson, S. Celik, D. Becker, T. Olenius, J. Elm, T. Zeuch, „Neutral Sulfuric Acid–Water Clustering Rates: Bridging the Gap between Molecular Simulation and Experiment“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 4239–4244, DOI 10.1021/acs.jpcllett.0c01045.
- [27] S. Celik, „Untersuchungen zum Wassereinfluss auf die Schwefelsäurenukleation in der Gasphase“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2019**.
- [28] D. Becker, J. Heitland, P. T. M. Carlsson, J. Elm, T. Olenius, S. Tödter, A. Kharrazizadeh, T. Zeuch, „Real-time monitoring of aerosol particle formation from sulfuric acid vapor at elevated concentrations and temperatures“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24*, 5001–5013, DOI 10.1039/d1cp04580f.
- [29] R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina, M. J. Molina, „Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids“, *Science* **2004**, *304*, 1487–1490, DOI 10.1126/science.1095139.
- [30] J. Elm, N. Myllys, T. Kurtén, „What Is Required for Highly Oxidized Molecules To Form Clusters with Sulfuric Acid?“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121*, 4578–4587, DOI 10.1021/acs.jpca.7b03759.
- [31] A. B. Nadykto, F. Yu, „Strong hydrogen bonding between atmospheric nucleation precursors and common organics“, *Chemical Physics Letters* **2007**, *435*, 14–18, DOI 10.1016/j.cplett.2006.12.050.
- [32] Y. Li, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Xu, A. B. Nadykto, „Interactions of sulfuric acid with common atmospheric bases and organic acids: Thermodynamics and implications to new particle formation“, *Journal of Environmental Sciences* **2020**, *95*, 130–140, DOI 10.1016/j.jes.2020.03.033.
- [33] D. Becker, „Größenselektive Untersuchung zur Kristallisation natriumdotierter Wassercluster in Überschallexpansionen“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2018**.
- [34] C. W. R. H. Dierking, „Photoionization and vibrational spectroscopy of sodium doped water clusters“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2019**.
- [35] D. R. Moberg, D. Becker, C. W. Dierking, F. Zurheide, B. Bandow, U. Buck, A. Hudait, V. Molinero, F. Paesani, T. Zeuch, „The end of ice I“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, *116*, 24413–24419, DOI 10.1073/pnas.1914254116.
- [36] K. D. Jordan, „Smallest water clusters supporting the ice I structure“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, *116*, 24383–24385, DOI 10.1073/pnas.1918178116.
- [37] F. Zurheide, „IR-anregungsmodulierte Photoionisationsspektroskopie an natriumdotierten Wasserclustern“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2021**.

- [38] D. Becker, „Zeitabhängige IR-induzierte Wirkungsspektroskopie natriumdotierter Wassercluster“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2016**.
- [39] W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, 2nd, John Wiley & Sons, **1999**, 504 S., ISBN: 0471194107.
- [40] Gesellschaft für Aerosolforschung e. V., „Positionspapier der Gesellschaft für Aerosolforschung zum Verständnis der Rolle von Aerosolpartikeln beim SARS-CoV-2 Infektionsgeschehen“, www.info.gaef.de/position-paper, abgerufen 07.2022, **2021**.
- [41] J. Jortner, „Level Structure and Dynamics of Clusters“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1984**, *88*, 188–201, DOI 10.1002/bbpc.19840880303.
- [42] *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, (Hrsg.: K. Willeke, P. A. Baron), Van Nostrand Reinhold, New York, **2011**, 904 S., ISBN: 0470387416.
- [43] Z. Zhao, K. Kong, S. Wang, Y. Zhou, D. Cheng, W. Wang, X. C. Zeng, H. Li, „Understanding Hygroscopic Nucleation of Sulfate Aerosols: Combination of Molecular Dynamics Simulation with Classical Nucleation Theory“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 1126–1132, DOI 10.1021/acs.jpcllett.9b00152.
- [44] R. Zhang, „Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation“, *Science* **2010**, *328*, 1366–1367, DOI 10.1126/science.1189732.
- [45] R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, „Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere“, *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 1957–2011, DOI 10.1021/cr2001756.
- [46] B. E. Wyslouzil, J. Wölk, „Overview: Homogeneous nucleation from the vapor phase—The experimental science“, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 211702, DOI 10.1063/1.4962283.
- [47] T. Olenius, L. Pichelstorfer, D. Stolzenburg, P. M. Winkler, K. E. J. Lehtinen, I. Riipinen, „Robust metric for quantifying the importance of stochastic effects on nanoparticle growth“, *Scientific Reports* **2018**, *8*, DOI 10.1038/s41598-018-32610-z.
- [48] I. K. Ortega, O. Kupiainen, T. Kurtén, T. Olenius, O. Wilkman, M. J. McGrath, V. Loukonen, H. Vehkamäki, „From quantum chemical formation free energies to evaporation rates“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2012**, *12*, 225–235, DOI 10.5194/acp-12-225-2012.
- [49] R. Halonen, E. Zapadinsky, T. Kurtén, H. Vehkamäki, B. Reischl, „Rate enhancement in collisions of sulfuric acid molecules due to long-range intermolecular forces“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2019**, *19*, 13355–13366, DOI 10.5194/acp-19-13355-2019.
- [50] J. Kubečka, V. Besel, T. Kurtén, N. Myllys, H. Vehkamäki, „Configurational sampling of noncovalent (atmospheric) molecular clusters: Sulfuric acid and guanidine“, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 6022–6033.

- [51] B. Temelso, T. E. Morrell, R. M. Shields, M. A. Allodi, E. K. Wood, K. N. Kirschner, T. C. Castonguay, K. A. Archer, G. C. Shields, „Quantum Mechanical Study of Sulfuric Acid Hydration: Atmospheric Implications“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 2209–2224, DOI 10.1021/jp2119026.
- [52] L. Partanen, H. Vehkamäki, K. Hansen, J. Elm, H. Henschel, T. Kurtén, R. Halonen, E. Zapadinsky, „Effect of Conformers on Free Energies of Atmospheric Complexes“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 8613–8624, DOI 10.1021/acs.jpca.6b04452.
- [53] J. Elm, J. Kubečka, V. Besel, M. J. J. abd R. Halonen, T. Kurtén, H. Vehkamäki, „Modeling the Formation and Growth of Atmospheric Molecular Clusters: A Review“, *J. Aerosol. Sci.* **2020**, *149*, 105621.
- [54] H. Henschel, J. C. A. Navarro, T. Yli-Juuti, O. Kupiainen-Määttä, T. Olenius, I. K. Ortega, S. L. Clegg, T. Kurtén, I. Riipinen, H. Vehkamäki, „Hydration of Atmospherically Relevant Molecular Clusters: Computational Chemistry and Classical Thermodynamics“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 2599–2611, DOI 10.1021/jp500712y.
- [55] G. Schmitz, J. Elm, „Assessment of the DLPNO binding energies of strongly non-covalent bonded atmospheric molecular clusters“, *ACS Omega* **2020**, *5*, 7601–7612.
- [56] J. Elm, „An Atmospheric Cluster Database Consisting of Sulfuric Acid, Bases, Organics, and Water“, *ACS Omega* **2019**, *4*, 10965–10974, DOI 10.1021/acsomega.9b00860.
- [57] N. Myllys, J. Elm, R. Halonen, T. Kurtén, H. Vehkamäki, „Coupled Cluster Evaluation of the Stability of Atmospheric Acid–Base Clusters with up to 10 Molecules“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 621–630, DOI 10.1021/acs.jpca.5b09762.
- [58] D. M. Murphy, D. J. Cziczo, P. K. Hudson, M. E. Schein, D. S. Thomson, „Particle density inferred from simultaneous optical and aerodynamic diameters sorted by composition“, *Journal of Aerosol Science* **2004**, *35*, 135–139, DOI 10.1016/s0021-8502(03)00386-0.
- [59] J. J. Marti, A. Jefferson, X. P. Cai, C. Richert, P. H. McMurry, F. Eisele, „H₂SO₄ vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions“, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **1997**, *102*, 3725–3735, DOI 10.1029/96jd03064.
- [60] H. S. Morris, V. H. Grassian, A. V. Tivanski, „Humidity-dependent surface tension measurements of individual inorganic and organic submicrometre liquid particles“, *Chemical Science* **2015**, *6*, 3242–3247, DOI 10.1039/c4sc03716b.
- [61] H. D. Lee, A. V. Tivanski, „Atomic Force Microscopy: An Emerging Tool in Measuring the Phase State and Surface Tension of Individual Aerosol Particles“, *Annual Review of Physical Chemistry* **2021**, *72*, 235–252, DOI 10.1146/annurev-physchem-090419-110133.

- [62] C. W. Dierking, F. Zurheide, T. Zeuch, J. Med, S. Parez, P. Slavíček, „Revealing isomerism in sodium-water clusters: Photoionization spectra of $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2\text{--}90$)“, *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *146*, 244303, DOI 10.1063/1.4986520.
- [63] J. L. Gras, G. P. Avers, „On Sizing Impacted Sulfuric Acid Aerosol Particles“, *Journal of Applied Meteorology* **1979**, *18*, 634–638, DOI 10.1175/1520-0450(1979)018<0634:osisaa>2.0.co;2.
- [64] H. S. Morris, A. D. Estillore, O. Laskina, V. H. Grassian, A. V. Tivanski, „Quantifying the Hygroscopic Growth of Individual Submicrometer Particles with Atomic Force Microscopy“, *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 3647–3654, DOI 10.1021/acs.analchem.5b04349.
- [65] F. Drewnick, „Aerosolmesstechnik II Moderne Methoden der Aerosolmesstechnik“, Vorlesungsskript, Max-Planck Institut für Chemie Mainz, **2005**.
- [66] J. Kuula, T. Mäkelä, M. Aurela, K. Teinilä, S. Varjonen, Ó. González, H. Timonen, „Laboratory evaluation of particle-size selectivity of optical low-cost particulate matter sensors“, *Atmospheric Measurement Techniques* **2020**, *13*, 2413–2423, DOI 10.5194/amt-13-2413-2020.
- [67] W. Griffiths, D. Mark, I. Marshall, A. Nichols, *Aerosol Particle Size Analysis: Good Calibration Practices*, AEA Technology, **1998**.
- [68] C.-H. Chien, A. Theodore, C.-Y. Wu, Y.-M. Hsu, B. Birky, „Upon correlating diameters measured by optical particle counters and aerodynamic particle sizers“, *Journal of Aerosol Science* **2016**, *101*, 77–85, DOI 10.1016/j.jaerosci.2016.05.011.
- [69] E. Knutson, K. Whitby, „Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications“, *Journal of Aerosol Science* **1975**, *6*, 443–451, DOI 10.1016/0021-8502(75)90060-9.
- [70] „Electrostatic Classifier 3082“, Operation and Service Manual, TSI Incorporated, **2016**.
- [71] S. C. Wang, R. C. Flagan, „Scanning electrical mobility spectrometer“, *Journal of Aerosol Science* **1989**, *20*, 1485–1488, DOI 10.1016/0021-8502(89)90868-9.
- [72] S. C. Wang, R. C. Flagan, „Scanning Electrical Mobility Spectrometer“, *Aerosol Science and Technology* **1990**, *13*, 230–240, DOI 10.1080/02786829008959441.
- [73] „Choosing the right CPC for your application“, Application Note, TSI Incorporated, **2015**.
- [74] K. Iida, M. R. Stolzenburg, P. H. McMurry, „Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter“, *Aerosol Science and Technology* **2009**, *43*, 81–96, DOI 10.1080/02786820802488194.
- [75] „Theory of Operation Nanoenhancer Model 3777“, Application Note, TSI Incorporated, **2015**.

- [76] A. Wiedensohler, E. Lütkeemeier, M. Feldpausch, C. Helsper, „Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions“, *Journal of Aerosol Science* **1986**, *17*, 413–416, DOI 10.1016/0021-8502(86)90118-7.
- [77] P. Kallinger, W. W. Szymanski, „Experimental determination of the steady-state charging probabilities and particle size conservation in non-radioactive and radioactive bipolar aerosol chargers in the size range of 5–40 nm“, *Journal of Nanoparticle Research* **2015**, *17*, DOI 10.1007/s11051-015-2981-x.
- [78] L. Tigges, A. Wiedensohler, K. Weinhold, J. Gandhi, H.-J. Schmid, „Bipolar charge distribution of a soft X-ray diffusion charger“, *Journal of Aerosol Science* **2015**, *90*, 77–86, DOI 10.1016/j.jaerosci.2015.07.002.
- [79] N. A. Fuchs, „On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere“, *Geofisica Pura e Applicata* **1963**, *56*, 185–193, DOI 10.1007/bf01993343.
- [80] A. Wiedensohler, H. Fissan, „Aerosol charging in high purity gases“, *Journal of Aerosol Science* **1988**, *19*, 867–870, DOI 10.1016/0021-8502(88)90054-7.
- [81] A. Wiedensohler, „An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range“, *Journal of Aerosol Science* **1988**, *19*, 387–389, DOI 10.1016/0021-8502(88)90278-9.
- [82] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, „New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles“, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 25–28, DOI 10.1088/0957-4484/10/1/006.
- [83] J. Söderlund, L. B. Kiss, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, „Lognormal Size Distributions in Particle Growth Processes without Coagulation“, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 2386–2388, DOI 10.1103/physrevlett.80.2386.
- [84] „Aerosol Statistics Lognormal Distributions and $dN/d\log D_p$ “, Application Note, TSI Incorporated, **2012**.
- [85] „Nanoscan SMPS Nanoparticle Sizer 3910“, Operation and Service Manual, TSI Incorporated, **2016**.
- [86] „Scientific Software for Modelling of Chemical Kinetic Systems“, LOGERESEARCH Manual, Book 1, LOGE AB, **2017**.
- [87] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Inc, **2006**, ISBN: 1118947401.
- [88] R. H. Heist, H. He, „Review of Vapor to Liquid Homogeneous Nucleation Experiments from 1968 to 1992“, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1994**, *23*, 781–805, DOI 10.1063/1.555951.

- [89] L. Dada, K. Lehtipalo, J. Kontkanen, T. Nieminen, R. Baalbaki, L. Ahonen, J. Duplissy, C. Yan, B. Chu, T. Petäjä, K. Lehtinen, V.-M. Kerminen, M. Kulmala, J. Kangasluoma, „Formation and growth of sub-3-nm aerosol particles in experimental chambers“, *Nature Protocols* **2020**, *15*, 1013–1040, DOI 10.1038/s41596-019-0274-z.
- [90] J. Duplissy, J. Merikanto, A. Franchin, G. Tsagkogeorgas, J. Kangasluoma, D. Wimmer, H. Vuollekoski, S. Schobesberger, K. Lehtipalo, R. C. Flagan, D. Brus, N. M. Donahue, H. Vehkamäki, J. Almeida, A. Amorim, P. Barmet, F. Bianchi, M. Breitenlechner, E. M. Dunne, R. Guida, H. Henschel, H. Junninen, J. Kirkby, A. Kürten, A. Kupc, A. Määttä, V. Makhmutov, S. Mathot, T. Nieminen, A. Onnela, A. P. Praplan, F. Riccobono, L. Rondo, G. Steiner, A. Tome, H. Walther, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, J. Dommen, A. Hansel, T. Petäjä, M. Sipilä, F. Stratmann, A. Vrtala, P. E. Wagner, D. R. Worsnop, J. Curtius, M. Kulmala, „Effect of ions on sulfuric acid-water binary particle formation: 2. Experimental data and comparison with QC-normalized classical nucleation theory“, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2016**, *121*, 1752–1775, DOI 10.1002/2015jd023539.
- [91] A. Kupc, A. Amorim, J. Curtius, A. Danielczok, J. Duplissy, S. Ehrhart, H. Walther, L. Ickes, J. Kirkby, A. Kürten, J. Lima, S. Mathot, P. Minginette, A. Onnela, L. Rondo, P. Wagner, „A fibre-optic UV system for H₂SO₄ production in aerosol chambers causing minimal thermal effects“, *Journal of Aerosol Science* **2011**, *42*, 532–543, DOI 10.1016/j.jaerosci.2011.05.001.
- [92] A. Kürten, F. Bianchi, J. Almeida, O. Kupiainen-Määttä, E. M. Dunne, J. Duplissy, C. Williamson, P. Barmet, M. Breitenlechner, J. Dommen, N. M. Donahue, R. C. Flagan, A. Franchin, H. Gordon, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, L. Ickes, T. Jokinen, J. Kangasluoma, J. Kim, J. Kirkby, A. Kupc, K. Lehtipalo, M. Leiminger, V. Makhmutov, A. Onnela, I. K. Ortega, T. Petäjä, A. P. Praplan, F. Riccobono, M. P. Rissanen, L. Rondo, R. Schnitzhofer, S. Schobesberger, J. N. Smith, G. Steiner, Y. Stozhkov, A. Tomé, J. Tröstl, G. Tsagkogeorgas, P. E. Wagner, D. Wimmer, P. Ye, U. Baltensperger, K. Carslaw, M. Kulmala, J. Curtius, „Experimental particle formation rates spanning tropospheric sulfuric acid and ammonia abundances, ion production rates, and temperatures“, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2016**, *121*, DOI 10.1002/2015jd023908.
- [93] T. Petäjä, I. R. L. Mauldin, E. Kosciuch, J. McGrath, T. Nieminen, P. Paasonen, M. Boy, A. Adamov, T. Kotiaho, M. Kulmala, „Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 7435–7448, DOI 10.5194/acp-9-7435-2009.
- [94] F. Bianchi, J. Tröstl, H. Junninen, C. Frege, S. Henne, C. R. Hoyle, U. Molteni, E. Herrmann, A. Adamov, N. Bukowiecki, X. Chen, J. Duplissy, M. Gysel, M. Hutterli, J. Kangasluoma, J. Kontkanen, A. Kürten, H. E. Manninen, S. Münch, O. Peräkylä, T. Petäjä, L. Rondo, C. Williamson, E. Weingartner, J. Curtius, D. R. Worsnop, M.

- Kulmala, J. Dommen, U. Baltensperger, „New particle formation in the free troposphere: A question of chemistry and timing“, *Science* **2016**, *352*, 1109–1112, DOI 10.1126/science.aad5456.
- [95] L. Yao, O. Garmash, F. Bianchi, J. Zheng, C. Yan, J. Kontkanen, H. Junninen, S. B. Mazon, M. Ehn, P. Paasonen, M. Sipilä, M. Wang, X. Wang, S. Xiao, H. Chen, Y. Lu, B. Zhang, D. Wang, Q. Fu, F. Geng, L. Li, H. Wang, L. Qiao, X. Yang, J. Chen, V.-M. Kerminen, T. Petäjä, D. R. Worsnop, M. Kulmala, L. Wang, „Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity“, *Science* **2018**, *361*, 278–281, DOI 10.1126/science.aao4839.
- [96] J. Kirkby, J. Curtius, J. Almeida, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, A. Franchin, S. Gagné, L. Ickes, A. Kürten, A. Kupc, A. Metzger, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Tsagkogeorgas, D. Wimmer, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, A. Downard, M. Ehn, R. C. Flagan, S. Haider, A. Hansel, D. Hauser, W. Jud, H. Junninen, F. Kreissl, A. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, J. Lima, E. R. Lovejoy, V. Makhmutov, S. Mathot, J. Mikkilä, P. Minginette, S. Mogo, T. Nieminen, A. Onnela, P. Pereira, T. Petäjä, R. Schnitzhofer, J. H. Seinfeld, M. Sipilä, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tomé, J. Vanhanen, Y. Viisanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, H. Walther, E. Weingartner, H. Wex, P. M. Winkler, K. S. Carslaw, D. R. Worsnop, U. Baltensperger, M. Kulmala, „Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation“, *Nature* **2011**, *476*, 429–433, DOI 10.1038/nature10343.
- [97] J. D. Fenske, A. S. Hasson, A. W. Ho, S. E. Paulson, „Measurement of Absolute Unimolecular and Bimolecular Rate Constants for CH₃CHOO Generated by the *trans*-2-Butene Reaction with Ozone in the Gas Phase“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 9921–9932, DOI 10.1021/jp0016636.
- [98] D. L. Osborn, C. A. Taatjes, „The physical chemistry of Criegee intermediates in the gas phase“, *International Reviews in Physical Chemistry* **2015**, *34*, 309–360, DOI 10.1080/0144235x.2015.1055676.
- [99] D. Johnson, A. G. Lewin, G. Marston, „The Effect of Criegee-Intermediate Scavengers on the OH Yield from the Reaction of Ozone with 2-methylbut-2-ene“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 2933–2935, DOI 10.1021/jp003975e.
- [100] M. A. H. Khan, C. J. Percival, R. L. Caravan, C. A. Taatjes, D. E. Shallcross, „Criegee intermediates and their impacts on the troposphere“, *Environmental Science: Processes & Impacts* **2018**, *20*, 437–453, DOI 10.1039/c7em00585g.
- [101] P. T. M. Carlsson, „Organische vs. Anorganische Chemie: Untersuchung der Konkurrenz von Alkenozonolyse und Schwefelsäurechemie bei der Aerosolbildung“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2011**.

- [102] J. F. Wilsch, „Temperatureinfluss auf die Schwefelsäure dominierte Partikelbildung während der 2-Buten Ozonolyse in Anwesenheit von SO₂“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2022**.
- [103] F. Peters, „A new method to measure homogeneous nucleation rates in shock tubes“, *Experiments in Fluids* **1983**, *1*, 143–148, DOI 10.1007/bf00272013.
- [104] P. Milani, S. Iannotta, *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1999**, ISBN: 3-540-64370-2.
- [105] D. B. Atkinson, M. A. Smith, „Design and characterization of pulsed uniform supersonic expansions for chemical applications“, *Review of Scientific Instruments* **1995**, *66*, 4434–4446, DOI 10.1063/1.1145338.
- [106] A. Manka, H. Pathak, S. Tanimura, J. Wölk, R. Strey, B. E. Wyslouzil, „Freezing water in no-man's land“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 4505, DOI 10.1039/c2cp23116f.
- [107] B. Schläppi, J. H. Litman, J. J. Ferreiro, D. Stapfer, R. Signorell, „A pulsed uniform Laval expansion coupled with single photon ionization and mass spectrometric detection for the study of large molecular aggregates“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 25761–25771, DOI 10.1039/c5cp00061k.
- [108] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I*, Springer, Berlin, **2000**, ISBN: 3-540-66945-0.
- [109] O. F. Hagen, „Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows“, *Surface Science* **1981**, *106*, 101–116, DOI 10.1016/0039-6028(81)90187-4.
- [110] O. F. Hagen, „Condensation in Free Jets: Comparison of Rare Gases and Metals“, *Zeitschrift für Physik D - Atoms Molecules and Clusters* **1987**, *4*, 291–299, DOI 10.1007/BF01436638.
- [111] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach, U. Buck, „Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters“, *The European Physical Journal D* **2002**, *19*, 183–192, DOI 10.1140/epjd/e20020070.
- [112] O. F. Hagen, „Cluster ion sources (invited)“, *Review of Scientific Instruments* **1992**, *63*, 2374–2379, DOI 10.1063/1.1142933.
- [113] C. Steinbach, „Streuung und Spektroskopie von Wasserstoffbrückensystemen“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2000**.
- [114] O. F. Hagen, W. Obert, „Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas“, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 1793–1802, DOI 10.1063/1.1677455.

- [115] D. Becker, C. W. Dierking, J. Suchan, F. Zurheide, J. Lengyel, M. Fárník, P. Slavíček, U. Buck, T. Zeuch, „Temperature evolution in IR action spectroscopy experiments with sodium doped water clusters“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 7682–7695, DOI 10.1039/d0cp05390b.
- [116] J. Ahrens, P. T. M. Carlsson, N. Hertl, M. Olzmann, M. Pfeifle, J. L. Wolf, T. Zeuch, „IR-Nachweis der bei der β -Pinen-Ozonolyse gebildeten Criegee- Intermediate und ihre Reaktivität gegenüber Schwefeldioxid“, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 733–737, DOI 10.1002/ange.201307327.
- [117] A. Kharrazizadeh, „Druckabhängigkeit der Schwefelsäure-Partikelbildung im 2-Buten-SO₂-Ozonolyse-System“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2019**.
- [118] S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie, V. L. Orkin, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics und Space Administration, **2006**.
- [119] A. Serdyuchenko, V. Gorshelev, M. Weber, W. Chehade, J. P. Burrows, „High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 2: Temperature dependence“, *Atmospheric Measurement Techniques* **2014**, *7*, 625–636, DOI 10.5194/amt-7-625-2014.
- [120] J. F. da Silveira Petrucci, P. R. Fortes, V. Kokoric, A. Wilk, I. M. Raimundo, A. A. Cardoso, B. Mizaikoff, „Real-time monitoring of ozone in air using substrate-integrated hollow waveguide mid-infrared sensors“, *Scientific Reports* **2013**, *3*, DOI 10.1038/srep03174.
- [121] D. McCaa, J. Shaw, „The infrared spectrum of ozone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1968**, *25*, 374–397, DOI 10.1016/s0022-2852(68)80050-5.
- [122] A. Dias, S. Ehrhart, A. Vogel, C. Williamson, J. Almeida, J. Kirkby, S. Mathot, S. Mumford, A. Onnela, „Temperature uniformity in the CERN CLOUD chamber“, *Atmospheric Measurement Techniques* **2017**, *10*, 5075–5088, DOI 10.5194/amt-10-5075-2017.
- [123] A. Hussin, H. Scheibel, K. Becker, J. Porstendörfer, „Bipolar diffusion charging of aerosol particles—I: experimental results within the diameter range 4–30 nm“, *Journal of Aerosol Science* **1983**, *14*, 671–677, DOI 10.1016/0021-8502(83)90071-x.
- [124] V. A. Mohnen in *Electrical Processes in Atmospheres*, (Hrsg.: H. Dolezalek, R. Reiter), Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH, Darmstadt, **1976**, S. 1–17.
- [125] A. V. Filippov, I. N. Derbenev, N. A. Dyatko, S. A. Kurkin, G. B. Lopantseva, A. F. Pal, A. N. Starostin, „Ionic composition of a humid air plasma under ionizing radiation“, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **2017**, *125*, 246–267, DOI 10.1134/s1063776117070020.

- [126] „Advanced Aerosol Neutralizer Model 3088“, Operation and Service Manual, TSI Incorporated, **2013**.
- [127] P. M. Winkler, G. W. Steiner, G. Reischl, A. Vrtala, P. Wagner in 17th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, (Hrsg.: C. O’Dowd, P. E. Wagner), **2007**, S. 358–362.
- [128] P. M. Winkler, G. Steiner, A. Vrtala, H. Vehkamäki, M. Noppel, K. E. J. Lehtinen, G. P. Reischl, P. E. Wagner, M. Kulmala, „Heterogeneous Nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles“, *Science* **2008**, *319*, 1374–1377, DOI 10.1126/science.1149034.
- [129] „Diffusion Correction Using TSI’s 1 nm SMPS System Model 3938“, Application Note, TSI Incorporated, **2019**.
- [130] „Nanoenhancer Model 3757“, Operation Manual, TSI Incorporated, **2018**.
- [131] „Aerosol Instrument Manager Software For Scanning Mobility Particle Size (SMPS) Spectrometers“, User’s Manual, TSI Incorporated, **2018**.
- [132] J. Tröstl, T. Tritscher, O. F. Bischof, H.-G. Horn, T. Krinke, U. Baltensperger, M. Gysel, „Fast and precise measurement in the sub-20nm size range using a Scanning Mobility Particle Sizer“, *Journal of Aerosol Science* **2015**, *87*, 75–87, DOI 10.1016/j.jaerosci.2015.04.001.
- [133] „Series 3080 Electrostatic Classifiers“, Operation and Service Manual, TSI Incorporated, **1999**.
- [134] „Soft-X-Ray-Neutralizer Charge Distribution in Aerosol Instrument Manager Software Version 9 for SMPS Spectrometer“, Application Note, TSI Incorporated, **2014**.
- [135] „Model 3076 Constant Output Atomizer“, Instruction Manual, TSI Incorporated, **2005**.
- [136] W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Third, (Hrsg.: E. Hutchinson, P. V. Ryselberghe), Academic Press Inc., **1960**.
- [137] M. R. Stolzenburg, P. H. McMurry, „Equations Governing Single and Tandem DMA Configurations and a New Lognormal Approximation to the Transfer Function“, *Aerosol Science and Technology* **2008**, *42*, 421–432, DOI 10.1080/02786820802157823.
- [138] M. R. Stolzenburg, „An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System“, Dissertation, University of Minnesota, **1988**.
- [139] S.-H. Zhang, R. C. Flagan, „Resolution of the radial differential mobility analyzer for ultrafine particles“, *Journal of Aerosol Science* **1996**, *27*, 1179–1200, DOI 10.1016/0021-8502(96)00036-5.
- [140] R. C. Flagan, „On Differential Mobility Analyzer Resolution“, *Aerosol Science and Technology* **1999**, *30*, 556–570, DOI 10.1080/027868299304417.

- [141] M. R. Stolzenburg, J. H. T. Scheckman, M. Attoui, H.-S. Han, P. H. McMurry, „Characterization of the TSI model 3086 differential mobility analyzer for classifying aerosols down to 1 nm“, *Aerosol Science and Technology* **2018**, *52*, 748–756, DOI 10.1080/02786826.2018.1456649.
- [142] M. R. Stolzenburg, „A review of transfer theory and characterization of measured performance for differential mobility analyzers“, *Aerosol Science and Technology* **2018**, *52*, 1194–1218, DOI 10.1080/02786826.2018.1514101.
- [143] J. Heitland, „Der Einfluss atmosphärischer Spurengase auf Partikelbildung und Criegee-Konzentrationen in der Alken-Ozonolyse“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2020**.
- [144] S. C. Soderholm, „Analysis of diffusion battery data“, *Journal of Aerosol Science* **1979**, *10*, 163–175, DOI 10.1016/0021-8502(79)90065-x.
- [145] K. Lehtipalo, J. Leppä, J. Kontkanen, J. Kangasluoma, A. Franchin, D. Wimmer, S. Schobesberger, H. Junninen, T. Petäjä, M. Sipilä, J. Mikkilä, J. Vanhanen, D. R. Worsnop, M. Kulmala, „Methods for determining particle size distribution and growth rates between 1 and 3 nm using the Particle Size Magnifier“, *Boreal Environment Research* **2014**, *19 (suppl.B)*, 215–236.
- [146] J. Tröstl, W. K. Chuang, H. Gordon, M. Heinritzi, C. Yan, U. Molteni, L. Ahlm, C. Frege, F. Bianchi, R. Wagner, M. Simon, K. Lehtipalo, C. Williamson, J. S. Craven, J. Duplissy, A. Adamov, J. Almeida, A.-K. Bernhammer, M. Breitenlechner, S. Brilke, A. Dias, S. Ehrhart, R. C. Flagan, A. Franchin, C. Fuchs, R. Guida, M. Gysel, A. Hansel, C. R. Hoyle, T. Jokinen, H. Junninen, J. Kangasluoma, H. Keskinen, J. Kim, M. Krapf, A. Kürten, A. Laaksonen, M. Lawler, M. Leiminger, S. Mathot, O. Möhler, T. Nieminen, A. Onnela, T. Petäjä, F. M. Piel, P. Miettinen, M. P. Rissanen, L. Rondo, N. Sarnela, S. Schobesberger, K. Sengupta, M. Sipilä, J. N. Smith, G. Steiner, A. Tomè, A. Virtanen, A. C. Wagner, E. Weingartner, D. Wimmer, P. M. Winkler, P. Ye, K. S. Carslaw, J. Curtius, J. Dommen, J. Kirkby, M. Kulmala, I. Riipinen, D. R. Worsnop, N. M. Donahue, U. Baltensperger, „The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere“, *Nature* **2016**, *533*, 527–531, DOI 10.1038/nature18271.
- [147] H. Chen, M. J. Ezell, K. D. Arquero, M. E. Varner, M. L. Dawson, R. B. Gerber, B. J. Finlayson-Pitts, „New particle formation and growth from methanesulfonic acid, trimethylamine and water“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 13699–13709, DOI 10.1039/c5cp00838g.
- [148] P. Hamill, „The time dependent growth of H₂O-H₂SO₄ aerosols by heteromolecular condensation“, *Journal of Aerosol Science* **1975**, *6*, 475–482, DOI 10.1016/0021-8502(75)90064-6.

- [149] S. M. Kane, F. Caloz, M.-T. Leu, „Heterogeneous Uptake of Gaseous N_2O_5 by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , and H_2SO_4 Aerosols“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 6465–6470, DOI 10.1021/jp010490x.
- [150] M. Kulmala, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen, „Cluster activation theory as an explanation of the linear dependence between formation rate of 3nm particles and sulphuric acid concentration“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6*, 787–793, DOI 10.5194/acp-6-787-2006.
- [151] B. E. Wyslouzil, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, K. Okuyama, „Binary nucleation in acid–water systems. II. Sulfuric acid–water and a comparison with methanesulfonic acid–water“, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6842–6850, DOI 10.1063/1.460262.
- [152] E. R. Lovejoy, J. Curtius, K. D. Froyd, „Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water“, *Journal of Geophysical Research* **2004**, *109*, DOI 10.1029/2003jd004460.
- [153] A. Kürten, „New particle formation from sulfuric acid and ammonia: nucleation and growth model based on thermodynamics derived from CLOUD measurements for a wide range of conditions“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2019**, *19*, 5033–5050, DOI 10.5194/acp-19-5033-2019.
- [154] A. Shcherbacheva, T. Balehowsky, J. Kubečka, T. Olenius, T. Helin, H. Haario, M. Laine, T. Kurtén, H. Vehkamäki, „Identification of molecular cluster evaporation rates, cluster formation enthalpies and entropies by Monte Carlo method“, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2020**, *20*, 15867–15906, DOI 10.5194/acp-20-15867-2020.
- [155] K. T. Kuwata, M. R. Hermes, M. J. Carlson, C. K. Zogg, „Computational Studies of the Isomerization and Hydration Reactions of Acetaldehyde Oxide and Methyl Vinyl Carbonyl Oxide“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 9192–9204, DOI 10.1021/jp105358v.
- [156] C. Yin, K. Takahashi, „How does substitution affect the unimolecular reaction rates of Criegee intermediates?“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 12075–12084, DOI 10.1039/c7cp01091e.
- [157] T. Olenius, persönliche Mitteilung., **2021**.
- [158] B. Hein-Janke, „Kinetische Untersuchung zur Ozonolyse von *cis*-2-Buten“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2014**.
- [159] A. Münch, „Kinetische Untersuchung der Gasphasen-Ozonolyse von Ethen und *trans*-2-Buten“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2014**.
- [160] A. K. Misch, „Kinetische Untersuchung zur Partikelbildung bei Alkenozonolysen“, Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2015**.

- [161] C. Baehr, „Kinetische Untersuchungen zu Alkenozonolysen in Gegenwart vom Criegee-Intermediat-Fängern“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2015**.
- [162] A. D. Estillore, A. P. S. Hettiyadura, Z. Qin, E. Leckrone, B. Wombacher, T. Humphry, E. A. Stone, V. H. Grassian, „Water Uptake and Hygroscopic Growth of Organosulfate Aerosol“, *Environmental Science & Technology* **2016**, *50*, 4259–4268, DOI 10.1021/acs.est.5b05014.
- [163] J. M. Anglada, P. Aplincourt, J. M. Bofill, D. Cremer, „Atmospheric Formation of OH Radicals and H₂O₂ from Alkene Ozonolysis under Humid Conditions“, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 215–221, DOI 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<215::aid-cphc215>3.0.co;2-3.
- [164] T. Kurtén, C. Kuang, P. Gómez, P. H. McMurry, H. Vehkamäki, I. Ortega, M. Noppel, M. Kulmala, „The role of cluster energy nonaccommodation in atmospheric sulfuric acid nucleation“, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 024304, DOI 10.1063/1.3291213.
- [165] L.-C. Lin, H.-T. Chang, C.-H. Chang, W. Chao, M. C. Smith, C.-H. Chang, J. J.-M. Lin, K. Takahashi, „Competition between H₂O and (H₂O)₂ reactions with CH₂OO/CH₃CHOO“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 4557–4568, DOI 10.1039/c5cp06446e.
- [166] L. Sheps, A. M. Scully, K. Au, „UV absorption probing of the conformer-dependent reactivity of a Criegee intermediate CH₃CHOO“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 26701–26706, DOI 10.1039/c4cp04408h.
- [167] W. Chao, J.-T. Hsieh, C.-H. Chang, J. J.-M. Lin, „Direct kinetic measurement of the reaction of the simplest Criegee intermediate with water vapor“, *Science* **2015**, *347*, 751–754, DOI 10.1126/science.1261549.
- [168] C. A. Taatjes, „Criegee Intermediates: What Direct Production and Detection Can Teach Us About Reactions of Carbonyl Oxides“, *Annual Review of Physical Chemistry* **2017**, *68*, 183–207, DOI 10.1146/annurev-physchem-052516-050739.
- [169] H. Henschel, T. Kurtén, H. Vehkamäki, „Computational Study on the Effect of Hydration on New Particle Formation in the Sulfuric Acid/Ammonia and Sulfuric Acid/Dimethylamine Systems“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 1886–1896, DOI 10.1021/acs.jpca.5b11366.
- [170] F. R. Rasmussen, J. Kubečka, V. Besel, H. Vehkamäki, K. V. Mikkelsen, M. Bilde, J. Elm, „Hydration of Atmospheric Molecular Clusters III: Procedure for Efficient Free Energy Surface Exploration of Large Hydrated Clusters“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 5253–5261, DOI 10.1021/acs.jpca.0c02932.
- [171] S. Tödter, „Monitoring H₂SO₄ Nucleation and Particle Growth in Presence of Methanol and Other Stabilizing Species“, Forschungspraktikum, Georg-August-Universität Göttingen, **2021**.

- [172] J. Kangasluoma, H. Junninen, K. Lehtipalo, J. Mikkilä, J. Vanhanen, M. Attoui, M. Sipilä, D. Worsnop, M. Kulmala, T. Petäjä, „Remarks on Ion Generation for CPC Detection Efficiency Studies in Sub-3-nm Size Range“, *Aerosol Science and Technology* **2013**, *47*, 556–563, DOI 10.1080/02786826.2013.773393.
- [173] D. Grosjean, „Organic Acids in Southern California Air: Ambient Concentrations, Mobile Source Emissions, in Situ Formation and Removal Processes“, *Environ. Sci. Technol* **1989**, *23*, 1506–1514.
- [174] J. Kesselmeier, M. Staudt, „Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology“, *Journal of Atmospheric Chemistry* **1999**, *33*, 23–88, DOI 10.1023/a:1006127516791.
- [175] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [176] O. Welz, A. J. Eskola, L. Sheps, B. Rotavera, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. L. Osborn, D. Lowe, A. Murray Booth, P. Xiao, M. Anwar H. Khan, C. J. Percival, D. E. Shallcross, C. A. Taatjes, „Rate Coefficients of C1 and C2 Criegee Intermediate Reactions with Formic and Acetic Acid Near the Collision Limit: Direct Kinetics Measurements and Atmospheric Implications“, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 4635–4638, DOI 10.1002/ange.201400964.
- [177] R. Chhantyal-Pun, B. Rotavera, M. R. McGillen, M. A. H. Khan, A. J. Eskola, R. L. Caravan, L. Blacker, D. P. Tew, D. L. Osborn, C. J. Percival, C. A. Taatjes, D. E. Shallcross, A. J. Orr-Ewing, „Criegee Intermediate Reactions with Carboxylic Acids: A Potential Source of Secondary Organic Aerosol in the Atmosphere“, *ACS Earth and Space Chemistry* **2018**, *2*, 833–842, DOI 10.1021/acsearthspacechem.8b00069.
- [178] R. Fall, A. A. Benson, „Leaf methanol — the simplest natural product from plants“, *Trends in Plant Science* **1996**, *1*, 296–301, DOI 10.1016/s1360-1385(96)88175-0.
- [179] I. E. Galbally, W. Kirstine, „The Production of Methanol by Flowering Plants and the Global Cycle of Methanol“, *Journal of Atmospheric Chemistry* **2002**, *43*, 195–229, DOI 10.1023/a:1020684815474.
- [180] Y.-H. Lin, K. Takahashi, J. J.-M. Lin, „Reactivity of Criegee Intermediates toward Carbon Dioxide“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *9*, 184–188, DOI 10.1021/acs.jpcllett.7b03154.
- [181] N. A. I. Watson, J. A. Black, T. M. Stonelake, P. J. Knowles, J. M. Beames, „An Extended Computational Study of Criegee Intermediate–Alcohol Reactions“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *123*, 218–229, DOI 10.1021/acs.jpca.8b09349.
- [182] J. Elm, M. Bilde, K. V. Mikkelsen, „Influence of Nucleation Precursors on the Reaction Kinetics of Methanol with the OH Radical“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 6695–6701, DOI 10.1021/jp4051269.

- [183] J. Elm, Sulfuric Acid - Formic Acid Clusters, persönliche Mitteilung, **2020**.
- [184] J. D. Cyran, E. H. G. Backus, M.-J. van Zadel, M. Bonn, „Vergleichende Acetonadsorption an Wasser- und Eisoberflächen“, *Angewandte Chemie* **2019**, *131*, 3659–3663, DOI 10.1002/ange.201813517.
- [185] V. Buch, S. Bauerecker, J. P. Devlin, U. Buck, J. K. Kazimirski, „Solid water clusters in the size range of tens–thousands of H₂O: a combined computational/spectroscopic outlook“, *International Reviews in Physical Chemistry* **2004**, *23*, 375–433, DOI 10.1080/01442350412331316124.
- [186] R. J. Cooper, M. J. DiTucci, T. M. Chang, E. R. Williams, „Delayed Onset of Crystallinity in Ion-Containing Aqueous Nanodrops“, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *138*, 96–99, DOI 10.1021/jacs.5b11880.
- [187] R. M. Forck, I. Dauster, Y. Schieweck, T. Zeuch, U. Buck, M. Ončák, P. Slavíček, „Communications: Observation of two classes of isomers of hydrated electrons in sodium-water clusters“, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 221102, DOI 10.1063/1.3439393.
- [188] R. M. Forck, „Strukturaufklärung von Natrium-Solvens-Clustern durch IR-anregungsmodulierte Photoionisationsspektroskopie“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2012**.
- [189] I. Dauster, „Die Ionisationsdynamik in Natrium-Solvens-Clustern“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2008**.
- [190] C. C. Pradzynski, „Größenselektive Untersuchungen zur Kristallisation und Struktur von Wasserclustern“, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2014**.
- [191] S. Wolff, „Analysis of mass spectra of temporally delayed two step photoionisation of Sodium doped water clusters“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2014**.
- [192] U. Näher, K. Hansen, „Temperature of large clusters“, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 5367–5371, DOI 10.1063/1.467390.
- [193] C. E. Klots, „The evaporative ensemble“, *Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules and Clusters* **1987**, *5*, 83–89, DOI 10.1007/bf01436578.
- [194] E. D. Belega, E. A. Cheremukhin, P. V. Elyutin, D. N. Trubnikov, „On the definition of the microcanonical temperature of small weakly bound molecular clusters“, *Chemical Physics Letters* **2010**, *496*, 167–171, DOI 10.1016/j.cplett.2010.07.022.
- [195] M. F. Vernon, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, J. M. Lisy, Y. R. Shen, Y. T. Lee, „Infrared vibrational predissociation spectroscopy of water clusters by the crossed laser-molecular beam technique“, *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 47–57, DOI 10.1063/1.443631.

- [196] P. Andersson, C. Steinbach, U. Buck, „Vibrational spectroscopy of large water clusters of known size“, *The European Physical Journal D - Atomic Molecular and Optical Physics* **2003**, *24*, 53–56, DOI 10.1140/epjd/e2003-00105-x.
- [197] C. Steinbach, P. Andersson, J. K. Kazimirski, U. Buck, V. Buch, T. A. Beu, „Infrared Predissociation Spectroscopy of Large Water Clusters: A Unique Probe of Cluster Surfaces“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 6165–6174, DOI 10.1021/jp049276+.
- [198] R. Jansen, I. Wysong, S. Gimelshein, M. Zeifman, U. Buck, „Nonequilibrium numerical model of homogeneous condensation in argon and water vapor expansions“, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 244105, DOI 10.1063/1.3447379.
- [199] N. Gimelshein, S. Gimelshein, C. C. Pradzynski, T. Zeuch, U. Buck, „The temperature and size distribution of large water clusters from a non-equilibrium model“, *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 244305, DOI 10.1063/1.4922312.
- [200] U. Buck, persönliche Mitteilung, **2022**.
- [201] A. Borner, Z. Li, D. A. Levin, „Development of a molecular-dynamics-based cluster-heat-capacity model for study of homogeneous condensation in supersonic water-vapor expansions“, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 064302, DOI 10.1063/1.4790476.
- [202] C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haberland, B. v.Issendorff, „Calorimetric Observation of the Melting of Free Water Nanoparticles at Cryogenic Temperatures“, *Physical Review Letters* **2009**, *103*, DOI 10.1103/physrevlett.103.073401.
- [203] C. E. Klots, „Evaporative cooling“, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 5854–5860, DOI 10.1063/1.449615.
- [204] D. Schwarzer, J. Lindner, P. Vöhringer, „Energy relaxation versus spectral diffusion of the OH-stretching vibration of HOD in liquid-to-supercritical deuterated water“, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 161105, DOI 10.1063/1.2110087.
- [205] D. Schwarzer, J. Lindner, P. Vöhringer, „OH-Stretch Vibrational Relaxation of HOD in Liquid to Supercritical D₂O“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *110*, 2858–2867, DOI 10.1021/jp0530350.
- [206] A. Kandratsenka, J. Schroeder, D. Schwarzer, V. S. Vikhrenko, „Nonequilibrium molecular dynamics simulations of vibrational energy relaxation of HOD in D₂O“, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 174507, DOI 10.1063/1.3126781.
- [207] T. Schäfer, J. Lindner, P. Vöhringer, D. Schwarzer, „OD stretch vibrational relaxation of HOD in liquid to supercritical H₂O“, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 224502, DOI 10.1063/1.3151673.

- [208] C. Caleman, D. van der Spoel, „Temperature and structural changes of water clusters in vacuum due to evaporation“, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 154508, DOI 10.1063/1.2357591.
- [209] Y. Okada, Y. Hara, „Calculation of the Sticking Probability of a Water Molecule to a Water Cluster“, *Eurozoju Kenkyu* **2007**, *22*, 147–151, DOI 10.11203/jar.22.147.
- [210] F. Calvo, J. Douady, F. Spiegelman, „Accurate evaporation rates of pure and doped water clusters in vacuum: A statistico-dynamical approach“, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 024305, DOI 10.1063/1.3280168.
- [211] A. E. K. Sundén, K. Støchkel, S. Panja, U. Kadhane, P. Hvelplund, S. B. Nielsen, H. Zettergren, B. Dynefors, K. Hansen, „Heat capacities of freely evaporating charged water clusters“, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 224308, DOI 10.1063/1.3149784.
- [212] M. Marciante, F. Calvo, „Modelling infrared action spectra of protonated water clusters“, *Molecular Simulation* **2013**, *40*, 176–184, DOI 10.1080/08927022.2013.844804.
- [213] C. C. Pradzynski, C. W. Dierking, F. Zurheide, R. M. Forck, U. Buck, T. Zeuch, S. S. Xantheas, „Infrared detection of (H₂O)₂₀ isomers of exceptional stability: a drop-like and a face-sharing pentagonal prism cluster“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 26691–26696, DOI 10.1039/c4cp03642e.
- [214] C. E. Klots, „Temperatures of evaporating clusters“, *Nature* **1987**, *327*, 222–223, DOI 10.1038/327222a0.
- [215] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules I – Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*, (Hrsg.: V. I. Goldanskii, F. P. Schäfer, J. P. Toennies), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1994**, ISBN: 354053332X.
- [216] M. Simon, L. Dada, M. Heinritzi, W. Scholz, D. Stolzenburg, L. Fischer, A. C. Wagner, A. Kürten, B. Rörup, X.-C. He, J. Almeida, R. Baalbaki, A. Baccarini, P. S. Bauer, L. Beck, A. Bergen, F. Bianchi, S. Bräkling, S. Brilke, L. Caudillo, D. Chen, B. Chu, A. Dias, D. C. Draper, J. Duplissy, I. El-Haddad, H. Finkenzeller, C. Frege, L. Gonzalez-Carracedo, H. Gordon, M. Granzin, J. Hakala, V. Hofbauer, C. R. Hoyle, C. Kim, W. Kong, H. Lamkaddam, C. P. Lee, K. Lehtipalo, M. Leiminger, H. Mai, H. E. Manninen, G. Marie, R. Marten, B. Mentler, U. Molteni, L. Nichman, W. Nie, A. Ojdanic, A. Onnela, E. Partoll, T. Petäjä, J. Pfeifer, M. Philippov, L. L. J. Quéléver, A. Ranjithkumar, M. P. Rissanen, S. Schallhart, S. Schobesberger, S. Schuchmann, J. Shen, M. Sipilä, G. Steiner, Y. Stozhkov, C. Tauber, Y. J. Tham, A. R. Tomé, M. Vazquez-Pufleau, A. L. Vogel, R. Wagner, M. Wang, D. S. Wang, Y. Wang, S. K. Weber, Y. Wu, M. Xiao, C. Yan, P. Ye, Q. Ye, M. Zauner-Wieczorek, X. Zhou, U. Baltensperger, J. Dommen, R. C. Flagan, A. Hansel, M. Kulmala, R. Volkamer, P. M. Winkler, D. R. Worsnop, N. M. Donahue, J. Kirkby, J. Curtius, „Molecular understanding of new-particle formation from α -pinene

- between -50 and $+25^{\circ}\text{C}$ “, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2020**, *20*, 9183–9207, DOI 10.5194/acp-20-9183-2020.
- [217] A. M. Tokita, persönliche Mitteilung „Zusammenfassung HiWi-Arbeit“, **2019**.
- [218] Y. Schieweck, „Vergleichende Untersuchung der Mikrosolvatation von Natrium in OH- und NH-brückengebundenen Clustern“, Examensarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [219] T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, „Protonated water clusters and their black body radiation induced fragmentation“, *Chemical Physics Letters* **1996**, *250*, 301–308, DOI 10.1016/0009-2614(96)00002-4.
- [220] „Elektromagnetisch betätigte Absperrventile der Baureihe LCPVEK“, Betriebsanleitung, Edwards Limited, **2014**.
- [221] „HV-Eckventil elektromagnetisch betätigt mit automatischer Spannungsanpassung 90 ... 264 V“, Gebrauchsanleitung, VAT, **2013**.
- [222] M. Freytes, D. Hurtmans, S. Kassi, J. Liévin, J. V. Auwera, A. Campargue, M. Herman, „Overtone spectroscopy of formic acid“, *Chemical Physics* **2002**, *283*, 47–61, DOI 10.1016/s0301-0104(02)00507-4.
- [223] P. T. M. Carlsson, J. E. Dege, C. Keunecke, B. C. Krüger, J. L. Wolf, T. Zeuch, „Pressure dependent aerosol formation from the cyclohexene gas-phase ozonolysis in the presence and absence of sulfur dioxide: a new perspective on the stabilisation of the initial clusters“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 11695, DOI 10.1039/c2cp40714k.
- [224] R. Atkinson, J. Arey, „Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds“, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 4605–4638, DOI 10.1021/cr0206420.
- [225] J. Ahrens, „Kinetische Untersuchungen zu Reaktionen von Criegee-Intermediaten in der Gasphase mittels zeitaufgelöster FTIR-Spektroskopie“, Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2013**.
- [226] A. Erdmann, persönliche Mitteilung, **2021**.
- [227] „TSI Model 375X Condensation Particle Counter Programming Guide“, TSI Incorporated, **2018**.
- [228] Z. Slanina, „A theoretical evaluation of water oligomer populations in the Earth's atmosphere“, *Journal of Atmospheric Chemistry* **1988**, *6*, 185–190, DOI 10.1007/bf00053854.
- [229] D. Sonntag, „Important New Values of the Physical Constants of 1986, Vapor Pressure Formulations based on the ITS-90 and Psychrometer Formulae“, *Z. Meteorol* **1990**, *70*, 340–344.
- [230] B. Ruscic, „Active Thermochemical Tables: Water and Water Dimer“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 11940–11953, DOI 10.1021/jp403197t.

Abbildungsverzeichnis

1. Konzept des Äquivalentdurchmessers: Ein beliebiger Partikel liefert einen experimentellen Messwert, den auch ein kugelförmiger Partikel mit einem bestimmten geometrischen Durchmesser liefern würde (nähere Erläuterungen im Text). 9
2. Schematische Darstellung der Strömungspfade verschiedener Partikel entlang der DMA-Trennstrecke. Nur Aerosole passender Elektromobilität gelangen durch den Auslass. Weitere Erläuterungen und ähnliche Abbildungen finden sich in der Arbeit von KNUTSON und WHITBY.^[69] 11
3. Schematische Darstellung der einzelnen Komponenten eines SMPS-Systems und deren Funktionsweise. Erläuterungen sind im Text von Unterabschnitt 2.1.3.1 und Unterabschnitt 3.4 zu finden. 14
4. Schematische Darstellung der zweistufigen Dateninversion mit einem SMPS-System. Beispieldatensatz gemessen am 30.04.2020. 15
5. **Gelb:** Ausgangsverteilung der Anzahl, $D_P \gtrsim 100$ nm auf Rauschniveau; **Grün:** Ausgangsverteilung der Masse, wegen der kubischen Relation trägt das Rauschen hier signifikant bei (schwarzer Rahmen); **Blau:** Angepasste Anzahlverteilung mit Rauschunterdrückung; **Lila:** Daraus abgeleitete u. bereinigte Massenverteilung (gestrichelter Rahmen). Beispieldatensatz gemessen am 25.05.2020. 17
6. Vereinfachtes Reaktionsschema der 2-Buten-Ozonolyse und Bildung von Schwefelsäure über stabilisierte Criegee-Intermediate (sCI). 20
7. Charakteristisches Ausbreitungsprofil einer *freien Überschallexpansion* und schematische Cluster-Bildung (hier: Dimer) in der Kollisionszone. Einordnungen der lokalen Machzahlen ($a = \text{„ambient“}$) angelehnt an PAULY.^[108] Abschätzungen typischer Cluster-Temperaturen nach MOBERG *et al.* und der darin zitierten Literatur.^[35] Die Abstände sind nicht maßstabsgetreu. 21
8. Schematische Übersicht zur neuen Apparatur und zugehörigem Messablauf. . . . 24
9. Zeitlicher Verlauf des Ozon-Signals für eine simultane Expansion und eine bewusst induzierte Inhomogenität. Vordruck $p_{VMK} = 2.1$ bar bzw. 1 bar mit nachträglichem Auffüllen, Ventiladapter $\varnothing = 24$ mm (90°), $[O_3] = 30$ und 50 ppm. Die hinterlegte Fläche markiert die Standardabweichung des Mittelwertes (1σ). Messung vom 05.07.2019 und 11.07.2019. Adaptiert nach BECKER *et al.*^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften). 27
10. Charakterisierung des experimentellen Temperaturprofils. Die gefärbten Flächen entsprechen der Standardabweichung des Mittelwertes (1σ). Die zeitliche Auflösung beträgt 1 s. 31
11. Schematische Darstellung einer sich schnell entwickelnden PGV und prinzipielle Ansätze zur Verfolgung dieser Dynamik. 33

12.	Charakterisierung der Transportzeiten anhand von Partikeln mit $D_P = 30$ nm aus einer gealterten PGV. Die farbige Fläche stellt die Standardabweichung (1σ) aus mehreren Wiederholungen dar. Die Daten zum alten SMPS entstammen Testmessungen in Zusammenarbeit mit CARLSSON. ^[24] Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	36
13.	Nachweisempfindlichkeiten der verwendeten Partikelzähler in Abhängigkeit zur Partikelgröße. Auftragung und Wiedergabe erfolgt nach Herstellerangaben ^[131] und mit dessen freundlicher Erlaubnis.	37
14.	Berechnung der Transfer-Funktionen verschiedener DMAs für einen Partikeldurchmesser von $D_P = 4$ nm unter Berücksichtigung von Diffusionsverbreiterung entlang der Trennstrecke mit Teilangaben nach STOLZENBURG. ^[137,142]	40
15.	Berechnete Penetrationsfaktoren P für beide SMPS-Systeme als Funktion des Partikeldurchmessers D_P . Für 1 nm-SMPS-Daten muss die Gesamtkorrektur (Produkt aus Herstellerangaben ^[131] und eigenen Rechnungen für Schlauch-Verluste) vorgenommen werden, ^[129] beim alten SMPS werden geräteinterne Verluste in der Software berücksichtigt und nur Korrekturen bzgl. der Verbindungsschläuche sind vorzunehmen. Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	42
16.	Schematische Darstellung der bisherigen experimentellen und theoretischen Datenlage und des Forschungsziels zur Vermessung der Frühphase.	44
17.	Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel unterschiedl. D_P in Abhängigkeit d. initialen SO_2 -Konzentration und damit unterschiedl. Wachstums-Szenarien. Datensätze wurden ggf. gemittelt/geglättet. Lücken sind den bereits genannten Druckartefakten geschuldet. Fehlerbalken wurden zwecks Anschaulichkeit entfernt. Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	46
18.	Zusammengefasste dynamische Scans der transienten Größenverteilungen bei einer SO_2 -Konzentration von 14.6 ± 0.3 ppb. Messungen aus 05.2020.	49
19.	Gemessene PGVs bei 460 s in Abhängigkeit der initialen SO_2 -Konzentration. Zwischen 6 und 19 Datensätze wurden pro Bedingung gemittelt, die schraffierte Fläche entspricht der Standardabweichung des Mittelwertes (1σ). Teilweise adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/ gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	51
20.	Anpassung der temperaturabhängigen Zerfallsraten initialer Cluster. Rohdaten bereitgestellt durch OLENIUS. ^[157] SA = Sulfuric Acid, H_2SO_4	54
21.	PGVs der temperaturabhängigen Simulation bei $t = 460$ s für 46.8 ppb SO_2 . Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/ gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	55

22.	Simulierte Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel unterschiedlicher Durchmesser in Abhängigkeit der initialen SO_2 -Konzentration und damit unterschiedlicher Wachstums-Szenarien. Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	57
23.	Zeitprofile der Kontrollsimulationen bei $T = 296 \text{ K} = \text{const.}$ und erhöhten Skalierungsfaktoren BSF_2	58
24.	Verschiebung einer Partikelgrößenverteilung bei erhöhter RH und damit zunehmender Cluster-Stabilisierung. Beispieldatensatz für 100 ppb SO_2 , für weitere Auftragungen siehe Masterarbeit von CELIK. ^[27]	66
25.	Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel mit $D_P = 4 \text{ nm}$ und einer initialen SO_2 -Konzentration von 4 ppb. Durch Variation des zugegebenen Wasserpartialdrucks wird Partikelbildung aktiviert. Datensätze wurden ggf. gemittelt und geglättet. Weitere Auftragungen sind in der Arbeit von HEITLAND zu finden. ^[143]	67
26.	Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel mit $D_P = 4 \text{ nm}$ und einer initialen SO_2 -Konzentration von 3 ppb. ^[bh] Durch Variation der zugegebenen Ameisensäure-Menge wird Partikelbildung aktiviert. Datensätze wurden ggf. gemittelt und geglättet. Die Daten wurden in Kooperation mit HEITLAND erhoben und sind auch dort in Verbindung mit weiteren Messungen gezeigt. ^[143]	69
27.	Gemessene Zeitprofile für H_2SO_4 -Partikel mit $D_P = 4 \text{ nm}$ und einer initialen SO_2 -Konzentration von 3 ppb. ^[bi] Durch Variation der zugegebenen Methanol-Menge wird Partikelbildung aktiviert. Datensätze wurden ggf. gemittelt und geglättet. Die Daten wurden gemeinsam mit TÖDTER erhoben und sind auch dort gezeigt. ^[171]	71
28.	Einfluss der Datenkorrektur auf Massenspektren von H_2O -Clustergrößenverteilungen. Drei charakteristische Bereiche wurden vergrößert. Daten gemessen am 07., 08. und 11.06.18 (während meiner Masterarbeit/zusammen mit ZURHEIDE) bei einer Expansion mit $p(\text{Ar}) = 1.25 \text{ bar}$	76
29.	Schematische Darstellung der Clusterevaporation als Trajektorie im Phasenraum und deren Repräsentation in einer Simulations-Matrix \underline{S} , vgl. mit der Arbeit von NÄHER und HANSEN. ^[192] Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[115] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	77
30.	Vergleich von Clusterverteilungen bei einer Expansion mit $p(\text{Ar}) = 1.25 \text{ bar}$	82
31.	Vergleich von Clusterverteilungen bei einer Expansion mit $p(\text{He}) = 3.9 \text{ bar}$	84
32.	Zeitkurven der Signalzunahme und simulierter Evaporation zu einem charakteristischen Einzel-Größenbereich.	85
33.	Experimentelle Clusterverteilungen ($p(\text{Ar}) = 1.25 \text{ bar}$) mit reduziertem IRMPD-Effekt.	87

34. Simulierte Zerfallskette eines $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ -Clusters bei verschiedenen Starttemperaturen, welche aus unterschiedlichen Aufheiz-Effizienzen durch unterschiedlich absorbierende Struktur motive resultieren könnten.	93
A.1. Korrelation zwischen der i -ten Durchmesser-Sektion der Simulation und den zugeordneten Fraktionen verschiedener DMAs.	95
A.2. Bestimmung der minimalen Öffnungszeit Δt der neuen Magnetventile (<i>VAT, 21628-KE61-000</i>), bei der ein Druckgleichgewicht erreicht wird. Messungen vom 13.05.2019, 26.06.2019 und 05.07.2019.	96
A.3. Anpassung des Vormischkammer-Drucks bei zuvor kalibrierter Öffnungszeit der Magnetventile ($\Delta t = 1400$ ms). Messung vom 13.05.2019.	97
A.4. IR-spektroskopische Bestimmung des Transportfaktors anhand von Ameisensäure. Messung vom 15.06.2020. Adaptiert nach HEITLAND ^[143] und BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	99
A.5. Zeitabhängige IR-Spektren einer simultanen Expansion mit 50 ppm O_3 . Messung vom 11.07.2019. Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	100
A.6. Partikelverteilungen gemessen bei unterschiedlichen Drücken/Einfüllmethoden. Die Messungen wurden an der originalen Apparatur (nur 1 bar Vormischdruck möglich, 5 min bis zum Start d. Messung gewartet) im Frühjahr 2019 und unter Beteiligung von KHARRAZIZADEH ^[117] durchgeführt.	102
A.7. Simultane Expansion von Ozon und 2-Buten als Beispiel zur Verfolgung der Reaktionskinetik. Punkte: Messungen vom 15.10.2021. Linien: Kinetische Simulation mit $k_{\text{Buten}+\text{O}_3} = 1.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ^[25]	104
A.8. Messspitzen verschiedener Thermoelemente. a) geschlossen, kurze Einbautiefe; b) geschlossen, lange Einbautiefe; c) offen, kurze Einbautiefe; d) offen, lange Einbautiefe. a) und b) zeigen die alten, c) und d) hingegen die neuen Thermoelemente. Die Teilstriche der weißen Skalierung entsprechen 1 mm.	105
A.9. Temperaturprofile der mittigen Position, gemessen mit den Thermoelementen b) und d) aus Abbildung A.8. $p_{\text{VMK}} = 2.1$ bar (simultane Expansion). Messungen vom 04.03.2021 (altes Thermoelement) und 27.08.2021 (neues Thermoelement).	106
A.10. Temperaturverläufe (Einzelmessung) als Funktion der Experimentdauer bei unterschiedlichen Startdrücken in den Vormischkammern. Es wurde das Thermoelement aus Abbildung A.8 Teil a) in der unteren Einbauposition verwendet. Messungen vom 13.05.2019.	107
A.11. Kalibrationskurve für den in dieser Arbeit benutzen Flowcontroller. Messung vom 24.01.2019 (unter Mitwirkung von CELIK und KHARRAZIZADEH). Vordruck an Stickstoff-Gasflasche = 2 bar (absolut).	108

A.12. Schematische Darstellung des Bypass-Systems zur Kopplung der SMPS-Systeme an den Auslass der Aerosol-Zelle. V1,3 = <i>Danfoss VV213H 16AL KF16 NC000</i> ; V2,4 = <i>Whitey SS 42S6MM</i> , V5 = optionaler Anschluss.	109
A.13. Rohsignale zweier Experimente zur Aufzeichnung von Partikelprofilen mit $D_P = 3$ nm (tBENS008 aus Messkampagne 2020: 28.04.2020, 5.09 ppb SO ₂ , tBENS077 aus Messkampagne 2019: 29.07.2019, 4.91 ppb SO ₂). Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	110
C.1. Aus Zeitprofilen extrahierte Nachweiszeiten für verschiedene Durchmesser.	115
C.2. Zusammengefasste Scans bei weiteren SO ₂ -Konzentrationen. Vgl. mit Abbildung 18 Teil b).	116
C.3. Zusammengefasste Scans bei erhöhter Feuchtigkeit und einer geringen SO ₂ -Menge von etwa 3 ppb. Vgl. mit Abbildung C.2, Teil a).	117
C.4. Simulierte Konzentrationen des H ₂ SO ₄ -Monomers und -Dimers bei verschiedenen Startmengen von SO ₂ . Das Temperaturprofil der Reaktormitte wurde dabei berücksichtigt. Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	118
C.5. Gegenüberstellung des Anteils von (H ₂ O) ₂ bei verschiedenen $p(\text{H}_2\text{O}_{\text{tot}})$ aus den Modellen CELIK ^[27] /SLANINA ^[228] und der später genutzten Aktualisierung nach CHAO. ^[167] Die ersten Werte aus Tabelle C.1 wurden um die gesättigten Bedingungen erweitert.	120
C.6. Entwicklung der simulierten Gesamtpartikelmasse m_{tot} als Funktion des auf die sCI-Wasser-Reaktion angewendeten SF _{H₂O} . Die Zwischenwerte wurden mit einem Polynom 4. oder 5. Grades interpoliert. Exemplarischer Datensatz mit 100 ppb SO ₂ und 10 mbar Wasser, welcher dann in $RD_{\text{tot,SO}_2}$ einfließt.	121
C.7. Qualitativer Verlauf des Sättigungsdampfdruckes nach MARTI <i>et al.</i> ^[59] (abgelesen aus der dortigen Tabelle 3 und umgerechnet gemäß $w(\text{H}_2\text{O}) = 1 - w(\text{H}_2\text{SO}_4)$, w = Massenanteil) und aus den DLPNO/RICC2-Simulationen bei 100 ppb SO ₂ . Die Verläufe für 10 ppb Schwefeldioxid sind qualitativ gleich. Adaptiert nach CARLSSON <i>et al.</i> ^[26] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis nach <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2020 , 11, 10, 4239–4244. © 2020 American Chemical Society).	123
C.8. Mit den Literaturwerten von HENSCHTEL <i>et al.</i> berechnete relative Populationen für hydratisierte Schwefelsäure-Spezies. ^[54] Die Wasserpartialdrücke entsprechen denen der vorliegenden Arbeit aus Abbildung 25. Gelb: H ₂ SO ₄ ; Grün: (H ₂ SO ₄) ₂ ; Blau: (H ₂ SO ₄) ₃ ; Lila: (H ₂ SO ₄) ₄	124
E.1. Skalierung der Programmlaufzeit in Abhängigkeiten der Dimensionen von Temperaturvektor und Größenvektor sowie dem inversen Zeitinkrement und maximaler Simulationszeit.	144

Tabellenverzeichnis

1.	Füllmengen an Spurengasen für die H_2SO_4 -Partikelbildung.	26
2.	Transportzeiten von Partikeln mit $D_P = 30$ nm vom Reaktor (AZ) zum CPC. $t_{50\%}$ entspricht der Zeit zu 50% der Signalhöhe. Im Falle des SMPS 3936 ist $t_{50\%}$ die Summe aus Transportzeit und der Auffüllzeit der Zelle ($t_{50\%} = t'_{50\%} + 23$ s). Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	36
3.	Abgelesene Grenzmobilitäten zur Definition der Halbwertsbreite $\Delta\tilde{Z}_P$ und daraus resultierende Durchmesser für die selektierten Partikel während der Aufnahme von Zeitprofilen. Die Werte zum DMA 3086 gehören zu den hier durchgeführten Messungen, die Werte zum DMA 3085 entsprechen vorausgegangenen Testmessungen, ^[24] welche in dieser Arbeit rückwirkend berechnet wurden. Teilweise adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	40
4.	Größen zur Berechnung von Diffusionsverlusten in Schläuchen, P_{tube} . Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	43
5.	(Interpolierte) Zerfallsraten des C_2 -Criegee-Intermediates.	53
6.	Arrhenius-Parametrisierung der Clusterzerfallsraten von Schwefelsäure. SA = Sulfuric Acid, H_2SO_4 . Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	54
7.	Beste Skalierungsfaktoren (BSF) für die Einbindung der theoretisch vorhergesagten Evaporationsraten nicht hydratisierter Schwefelsäure-Cluster. BSF_1 bezieht sich auf Simulationen mit dem experimentell gefundenen Temperaturprofil. BSF_2 sind Gegenproben bei konstanten 296 K. Adaptiert nach BECKER <i>et al.</i> ^[28] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis/gemäß den Bestimmungen der PCCP-Eigentümergeellschaften).	56
8.	Bimolekulare Reaktionsraten der C_2 -Criegee-Intermediate.	62
9.	Effektive Zerfallsraten ($\gamma_{i+j \rightarrow i,j}^{\text{eff}}$) für hydratisierte H_2SO_4 -Cluster bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit (RH) und basierend auf zwei unterschiedlichen quantenchemischen Näherungsmethoden. Zugehörige Skalierungsfaktoren (BSF) sind jene, bei denen die beste Übereinstimmung mit experimentellen Partikelverteilungen bei $t = 460$ s erzielt wurde. SA = Sulfuric Acid, H_2SO_4 . Adaptiert nach CARLSSON <i>et al.</i> ^[26] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis nach <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2020 , 11, 10, 4239–4244. © 2020 American Chemical Society).	63
10.	Bimolekulare Reaktionsraten des C_2 -Criegee-Intermediates mit Ameisensäure.	69
11.	Bimolekulare Reaktionsraten des C_2 -Criegee-Intermediates mit Methanol.	71
12.	Theoretische Freie Bildungsenthalpien (Dimer) der hier betrachteten Systeme.	73

A.1. Liste verwendeter Materialien und deren Eigenschaften.	94
A.2. Justage-Parameter und Spezifikationen der Magnetventile.	97
A.3. Kalibriergeraden für [HCOOH] <i>via</i> FTIR-Spektroskopie. ($A = m \cdot [\text{HCOOH}] + b$).	99
C.1. Nominell eingefüllter Wasserpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})_{\text{tot}}$, zugehörige rel. Luftfeuchtigkeit (295 K, nur letzter Wert bei 298 K) und sich ergebende Drücke des Wassermonomers und -dimers. Teilweise adaptiert nach CARLSSON <i>et al.</i> ^[26] (Wiederverwendung erfolgt mit Erlaubnis nach <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2020 , 11, 10, 4239–4244. © 2020 American Chemical Society).	119
E.1. Bedeutung der Einträge in <i>input_parameters.txt</i>	142

Danksagung

Beim Promotionsvorhaben der letzten 3 Jahre war ich nicht allein auf mich gestellt, sondern erfuhr Unterstützung auf vielen verschiedenen Ebenen. Daher möchte ich den zahlreichen Beteiligten an dieser Stelle herzlich danken.

Zunächst möchte ich meinem Erstbetreuer und Doktorvater apl. Prof. Dr. Thomas Zeuch für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit danken. Insbesondere die zahlreichen Gespräche wurden oft sehr kreativ geführt und waren somit zugleich inspirierend als auch motivierend.

Den weiteren Mitgliedern meines Betreuungs-Ausschusses, apl. Prof. Dr. Dirk Schwarzer und Prof. Dr. Philipp Vana, sei ebenfalls für die Unterstützung und die weitere Begutachtung der Arbeit gedankt.

Ebenso bedanke ich mich bei apl. Prof. Dr. Burkhard Geil, Dr. Tim Schäfer und Dr. Oliver Bünermann für die Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Weiterhin danke ich dem kollegialen Umfeld. Hier sei einerseits Prof. Dr. Martin A. Suhm und seine gesamte Arbeitsgruppe erwähnt. Speziell und ganz besonders möchte ich aber nochmal den engen Kollegen und Gästen aus der Zeuch-Gruppe danken, die mich in den letzten Jahren begleitet haben. Durch Beteiligung an Messungen im Rahmen von Abschlussarbeiten & Praktika, Diskussionen von Ergebnissen, gemeinsame Veröffentlichungen, Weitergabe von Erfahrung & Wissen und manchmal auch einfach Motivation und Zuspruch haben sie sehr zum Fortschritt und Gelingen der Arbeit beigetragen. Ein großes Dankeschön geht daher an (in alphabetischer Reihenfolge): Dr. Philip Carlsson, Steven Celik, Dr. Christoph Dierking, Jonas Heitland, Amir Kharrazizadeh, Sophia Tödter, Alea Tokita, Marcus Weißgärber, Jonas Wilsch und Dr. Florian Zurheide.

Der Umbau der Aerosolapparatur wäre ohne die Werkstätten unserer Fakultät niemals möglich gewesen. Ich danke daher den Leitern Mike Zippert, Reinhard Hildebrandt, Andreas Knorr, Annika von Roden-Wendhausen und all ihren Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen vielmals. Besonders möchte ich zudem Bernd Wichmann für die unzähligen Reparaturen unserer Pumpen danken. Für die Behebung mancher Probleme an den Aerosol-Messgeräten bzw. Ratschläge danke ich zudem Dr. Sebastian Schmitt, Dr. Torsten Tritscher und Dr. Carsten Kykal.

Die Umbauten und die Forschung wurden finanziell durch die DFG-Projekte ZE890 3-1 und 3-2, (Nr. 250936489 und 417233848) ermöglicht. Zudem danke ich für die individuelle finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums (Nr. 104371) den Fonds der Chemischen Industrie.

Ebenfalls zum reibungslosen Ablauf des alltäglichen Betriebs haben Clemens Heymann, Josef Schikowski, Michael Schlote, Norbert Neisen (EDV) und Dr. Friedrich Güthoff (Strahlenschutz) beigetragen.

Auch wenn die Entwicklung neuer Methoden das Verständnis unserer Experimente verbessert hat, ist die Ergänzung von theoretischer Seite unabdingbar. Daher möchte ich Dr. Jonas Elm, Dr. Tinja Olenius, Prof. Dr. Petr Slavíček und Prof. Dr. Udo Buck danken und freue mich auf die weitere Zusammenarbeit. Verschiedenen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen von *Logesoft* sei für Einrichtung und Lizenzverwaltung der Simulationssoftware gedankt.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die daraus resultierenden Anmerkungen danke ich Isabelle Rüter, Steven Celik, Jonas Wilsch und Dr. Christoph Dierking. Außerdem bedanke ich mich bei Dagmar Becker, Kristin de Jong und Maximilian Nerling für das Aufspüren von Tippfehlern.

Zuletzt ist es an der Zeit, den vielen Menschen aus dem privaten Umfeld zu danken. Ich freue mich über die zahlreichen Kommilitonen und Kommilitoninnen, die ich während meines Studiums kennengelernt habe und aus denen teils sehr gute Freunde geworden sind. Natürlich danke ich ebenso meinen Freunden und vor allem Bandkollegen, mit denen ich durch gemeinsame Hobbies stets einen Ausgleich zum Arbeitsalltag habe. Schließlich danke ich meiner Familie und meiner Partnerin Isabelle für den Zuspruch, die Aufmunterungen und die Unterstützung, die mir immer zugeteilt wurden und werden.

Lebenslauf und wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Angaben

Name: Daniel Becker
Geburtsort: Witzenhausen

Ausbildung und Studium

- 2018–2022: **Promotionsstudium Chemie (Dr. rer. nat.)**
Georg-August-Universität, Göttingen
Doktorarbeit: „*Aggregations- und Evaporationsdynamik von Clustern und Aerosolpartikeln im H_2SO_4 - H_2O -System*“
- 2016–2018: **Masterstudium Chemie (M. Sc.)**
Georg-August-Universität, Göttingen
Masterarbeit: „*Größenselektive Untersuchung zur Kristallisation natriumdotierter Wassercluster in Überschallexpansionen*“
- 2013–2016: **Bachelorstudium Chemie (B. Sc.)**
Georg-August-Universität, Göttingen
Bachelorarbeit: „*Zeitabhängige IR-induzierte Wirkungsspektroskopie natriumdotierter Wassercluster*“
- 2010–2013: **Berufsausbildung Chemielaborant**
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Kassel
- 2007–2010: **Gymnasiale Oberstufe**
Freiherr-vom-Stein-Schule, Hessisch Lichtenau

Publikationen im Kontext der Promotion

Fachartikel

- [1] D. R. Moberg, D. Becker, C. W. Dierking, F. Zurheide, B. Bandow, U. Buck, A. Hudait, V. Molinero, F. Paesani, T. Zeuch, „The end of ice I“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, 116, 24413–24419, DOI 10.1073/pnas.1914254116.
- [2] P. T. M. Carlsson, S. Celik, D. Becker, T. Olenius, J. Elm, T. Zeuch, „Neutral Sulfuric Acid–Water Clustering Rates: Bridging the Gap between Molecular Simulation and Experiment“, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, 11, 4239–4244, DOI 10.1021/acs.jpcllett.0c01045.

- [3] D. Becker, C. W. Dierking, J. Suchan, F. Zurheide, J. Lengyel, M. Fárník, P. Slavíček, U. Buck, T. Zeuch, „Temperature evolution in IR action spectroscopy experiments with sodium doped water clusters“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, 23, 7682–7695, DOI 10.1039/d0cp05390b.
- [4] D. Becker, J. Heitland, P. T. M. Carlsson, J. Elm, T. Olenius, S. Tödter, A. Kharrazizadeh, T. Zeuch, „Real-time monitoring of aerosol particle formation from sulfuric acid vapor at elevated concentrations and temperatures“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, 24, 5001–5013, DOI 10.1039/d1cp04580f.

Konferenzbeiträge

- [1] D. Becker, F. Zurheide, C. W. Dierking, T. Zeuch, „Size selective Investigation on the Onset of Crystallization of Sodium doped Water Clusters“, *Bunsentagung, Jena (DE)* **2019**.
- [2] D. Becker, P. T. M. Carlsson, S. Celik, T. Zeuch, „Experimental Determination of Neutral Cluster Stabilities in the H₂SO₄-H₂O-System“, *European Aerosol Conference, Göteborg (SE)* **2019**.
- [3] D. Becker, C. W. Dierking, F. Zurheide, T. Zeuch, „Time Dependent IR Induced Action Spectroscopy of Sodium Doped Water Clusters“, *714. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef (DE)* **2020**.
- [4] D. Becker, „Aggregation und Dynamik wasserhaltiger Cluster“, *Regionales Fonds-Stipendiatentreffen, Göttingen (DE)* **2020**.
- [5] D. Becker, P. T. M. Carlsson, S. Celik, T. Zeuch, „Experimental Determination of Neutral Cluster Stabilities in the H₂SO₄-H₂O-System“, *BENCh-Meeting, Göttingen (DE)* **2020**.
- [6] D. Becker, J. Heitland, P.T.M. Carlsson, S. Schmitt, T. Zeuch, „Monitoring the Growth Kinetics of Smallest Particles in an Isolated H₂SO₄-System“, *European Aerosol Conference, Aachen (DE, online)* **2020**.
- [7] D. Becker, C. W. Dierking, F. Zurheide, T. Zeuch, „Time Dependent IR Induced Action Spectroscopy of Sodium Doped Water Clusters“, *BENCh-Meeting, Göttingen (DE)* **2021**.

Göttingen,

Ort, Datum

Unterschrift