# Schlussbericht

## für das Teilprojekt:

CLOUD-12 – Untersuchung von Aerosolnukleation, Aerosolwachstum und Wolkenaktivierung an der CLOUD-Kammer am CERN zur Erforschung des Einflusses von galaktischer kosmischer Strahlung auf das Klima – Teilvorhaben 1

01LK1222A, PT-DLR

## Zuwendungsempfänger:

Goethe-Universität Frankfurt am Main, Institut für Atmosphäre und Umwelt, Projektleitung: Prof. Dr. J. Curtius

## Projektlaufzeit:

1.10.2012 - 30.06.2016

## I. Aufgabenstellung

Die Kernaufgaben des CLOUD-12 Projekts waren:

- **A1.** Durchführung und Analyse von Experimenten zur Aerosolnukleation an der CLOUD-Aerosolkammer am CERN.
- A2. Untersuchungen zum Einfluss der Ionen in der Atmosphäre auf die Aerosolbildung. Wie effizient laufen diese Aerosolbildungsprozesse mit Hilfe von Ionen unter atmosphärischen Bedingungen ab? Welche chemischen Komponenten sind beteiligt, welche Prozesse dominieren in der Atmosphäre die Aerosolbildung (mit Ionen vs. ohne Beteiligung von Ionen)?
- **A3.** Untersuchungen zum Einfluss von kosmischer Strahlung und solarer Variabilität auf die Aerosol- und Wolkenbildung und das Klima.
- **A4.** Erstellung von Parametrisierungen zur Beschreibung der untersuchten Prozesse, die dann in globalen Aerosol- und Klimamodellen verwendet werden können, um den Einfluss der Prozesse auf das Klima zu untersuchen.

### Spezifische wissenschaftliche Ziele:

- S1. Bestimmung von Nukleations- und Wachstumsraten des Aerosols mit und ohne Ionen für die folgenden chemischen Systeme: a) Schwefelsäure/Wasser und Schwefelsäure/Wasser kombiniert mit verschiedenen weiteren Komponenten wie b) Ammoniak, c) Aminen und d) stark oxidierten organischen Produkten von Terpenen bei verschiedenen Temperaturen.
- **S2.** Untersuchungen der Reaktionschemie der Clusterbildung für ungeladene und geladene Molekülcluster während der ersten Anlagerungsschritte der Aerosolbildung.

# Spezifische technische Ziele:

- **T1.** Aufbau und Kalibration einer Ionenquelle für ein *Atmospheric Pressure interface Time-of Flight mass spectrometer* (APiTOF) um ein neu beschafftes APiTOF als Chemisches Ionisations-Massenspektrometer (CI-APiTOF) betreiben zu können.
- **T2.** Messung verschiedener hochgradig oxidierter organischer Komponenten für Mischungsverhältnisse im pptv-Bereich.
- **T3.** Entwicklung und Charakterisierung eines Kondensationskernzählers zur Messung von Aerosolpartikeln bei niedrigen Temperaturen (-10 bis -50°C).

### Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die CLOUD-Experimente am CERN wurden als internationales Kooperationsprojekt durchgeführt (CERN-Experiment PS215). Die CLOUD-Aerosolkammer wurde 2009 aufgebaut und ist seither in Betrieb. Die im CLOUD-Konsortium vertretenen Partnerinstitute sind dem CLOUD Konsortialvertrag beigetreten und betreiben gemeinsam das Experiment unter Führung eines wissenschaftlichen Lenkungsausschusses, dem auch Prof. Curtius als ständiges Mitglied angehört.

#### Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Vorhabens wurden jährlich mindestens eine wissenschaftliche Messkampagne an der CLOUD-Kammer durchgeführt. Insgesamt wurden im Projektzeitraum die Messkampagnen CLOUD7 (Sep-Dez 2012), CLOUD8 (Sep-Dez 2013), CLOUD9 (Sep-Dez 2014), CLOUD10T (Apr-Mai 2015) und CLOUD10 (Sep-Dez 2015) durchgeführt. Bei CLOUD10T handelte es sich um eine technische Erprobungskampagne bei der einige der technischen Entwicklungen unter den Betriebsbedingungen der Aerosolkammer getestet wurden. Die übrigen Kampagnen waren den oben beschriebenen wissenschaftlichen Zielen gewidmet.

Im Rahmen des Vorhabens wurde ein APi-TOF Massenspektrometer beschafft, mit einer selbstentwickelten Ionenquelle ausgestattet, umfassend kalibriert, und für die verschiedenen CLOUD-Messkampagnen verwendet, sowie bei weiteren Feldmessungen zum Einsatz gebracht. Weiterhin wurde ein Kondensationskernzähler entwickelt und für den Einsatz bei tieferen Temperaturen und an der CLOUD-Kammer getestet. Die Messungen wurden umfassend analysiert und die Ergebnisse publiziert.

Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere

- Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden,
- Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste,

Für die Messungen wurde insbesondere an den Stand angeknüpft, der in den CLOUD-Messkampagnen 1-6 erreicht worden war (BMBF-Projekt CLOUD-09, LK0902 A). Hierzu gehörten detaillierte Prozeduren zur Versuchsdurchführung mit denen die besten Resultate bzgl. Unterdrückung von Kontamination, Reproduzierbarkeit der Messungen und Kontrolle der Versuchsbedingungen verwirklichen ließen (Kirkby et al., Nature, 2011). Die Ionenquelle, die verwendet wurde, um das kommerziell erworbene APi-TOF Massenspektrometer als Chemical Ionization-APi-TOF einzusetzen, war von unserer Gruppe entwickelt worden (Kürten et al., Atmos. Meas. Tech., 2011). Ein Expansions-Kondensationskernzähler war ebenfalls bei uns in der Gruppe entwickelt worden (Kürten et al., Aeros. Sci. Tech., 2005; Saghafifar et al., Atmos. Meas. Tech., 2009), der im Projekt für die Messungen bei tiefen Temperaturen weiterentwickelt wurde.

### Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Teilprojekt wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt B unter Leitung von Dr. Frank Stratmann (Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig) durchgeführt. Das Gesamtprojekt ist Bestandteil des CLOUD-Projekts, das am CERN in Genf angesiedelt ist. Das internationale CLOUD-Konsortium besteht aus 16 Instituten + 3 Partnern (s. <u>http://cloud.web.cern.ch/content/institutions</u> für eine vollständige Liste). Viele der im CLOUD-12 Teilprojekt erreichten Ergebnisse wurden in Kooperation mit einigen oder allen CLOUD-Partnern erreicht.

#### II. Eingehende Darstellung

# 1. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die Zuwendung wurde entsprechend der Beantragung verwendet. Die größte Einzelposition der Zuwendung betraf die Beschaffung eines APiTOF-Massenspektrometers. Dieses wurde zu Beginn des Projekts beschafft und dann bei allen CLOUD-Messkampagnen eingesetzt. Das neubeschaffte Massenspektrometer war wesentlich für die Erreichung der wissenschaftlichen Ziele S1 und S2. Hierfür wurde zunächst eine Ionenquelle aufgebaut (Erreichung des technischen Ziels T1). Dies erlaubte die quantitative Messung von verschiedenen Spurengasen, insbesondere Schwefelsäure, Dimethylamin und einer Vielzahl von oxidierten organischen Verbindungen (Erreichung des technischen Ziels T2). Die Zuwendung wurde weiterhin verwendet, um Personal zu finanzieren, das die massenspektrometrischen Messungen bei den CLOUD-Kampagnen vorbereitete und durchführte, die technischen Entwicklungen durchführte, die Messungen auswertete und Veröffentlichungen erarbeitete. Die Partner des CLOUD-Projekts tragen gemeinschaftlich die jährlichen Kosten für den Betrieb und Unterhalt der CLOUD-Infrastruktur durch Zahlung von Jahresbeiträgen. Die Zuwendung wurde verwendet um diese CLOUD-Jahresbeiträge für die Jahre 2013-2015 zu finanzieren. Weiterhin wurde die Zuwendung verwendet, um die Messungen am CERN in Genf durchführen zu können, insbesondere für Reisekosten, Verbrauchsmaterial und Kleinteile. Die genaue Verwendung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ist in Abschnitt 2 beschrieben.

### Ergebnisse

1.1 Aerosolnukleation und Partikelwachstum für das System Dimethylamin-Schwefelsäure-Wasser Im Rahmen der Messkampagne CLOUD7 wurde die ternäre Nukleation der Komponenten Dimethylamin (DMA), Schwefelsäure (SA) und Wasser (W) untersucht unter Bedingungen wie sie in der kontinentalen Grenzschicht herrschen. Mit Hilfe des neubeschafften APiTOFs und der neu aufgebauten Nitrat-Ionenquelle gelang erstmalig die Messung von Schwefelsäure-Dimethylamin-Clustern während der Nukleation (Abb. 1). Es konnten neutrale Molekülcluster nachgewiesen werden, die aus bis zu 15 Schwefelsäure- und ebenso vielen Dimethylamin-Molekülen bestehen. Auch der zeitliche Verlauf der Clusterentstehung konnte von uns quantitativ beobachtet werden (Abb. 2). Die Analyse der Messungen zeigte, dass das chemische System bereits bei Temperaturen von 5°C sehr stabile Cluster bildet und die Nukleation nahe am kinetischen Limit abläuft (Clusterbildung bei jedem Molekülstoß von Schwefelsäure und Dimethylamin, und die neugebildeten Cluster verdampfen anschließend nur vernachlässigbar wenig). Entsprechend hoch sind die Nukleationsraten (Abb. 3). Die Nukleationsraten sind in der Gegenwart von Ionen aus kosmischer Strahlung nur geringfügig erhöht, da bereits die neutralen Cluster ausgesprochen stabil sind und kaum durch Abdampfen von Molekülen in der Größe schrumpfen. Die Aerosol-Wachstumsraten für die frisch gebildeten Partikel des Dimethylamin-Schwefelsäure-Systems in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration sind in Abb. 4 gezeigt. Hier zeigten sich sehr hohe Wachstumsraten, die ebenfalls nur durch einen kinetisch limitierten Bildungsprozess unter Einbeziehung der Koagulation von Clustern sowie der Berücksichtigung von erhöhten Kollisionsraten durch London-van der Waals-Kräfte erklärt werden.



**Abbildung 1.** Nachweis von Dimethylamin-Schwefelsäure-Clustern während der Nukleation. CLOUD-Experiment bei 5°C, 10 pptv Dimethylamin und 3 x 10<sup>7</sup> cm<sup>-3</sup> Schwefelsäure. Die Größe der Kreise entspricht dem Logarithmus der vom Nitrat-APiTOF gemessenen Signalintensität (aus Kürten et al., PNAS, 2014).



**Abbildung 2.** Zeitlicher Verlauf der Bildung der Dimethylamin-Schwefelsäure-Cluster (Symbole zeigen die Messergebnisse für Cluster mit 1 bis 5 Schwefelsäuremolekülen und zugehörigen DMA-Molekülen) während der Nukleation und Vergleich mit einem kinetischen Modell der Clusterbildung (aus Kürten et al., PNAS, 2014).



**Abbildung 3.** Nukleationsraten bei 1.7 nm Clustergröße für das System Dimethylamin-Schwefelsäure-Wasser (Kreise) bei 5°C und 38% relative Feuchte als Funktion der Schwefelsäurekonzentration. Vergleich mit dem System Ammoniak-Schwefelsäure- Wasser (Dreiecke) und Schwefelsäure-Wasser. Eine Vielzahl von Nukleationsraten, die in der kontinentalen Grenzschicht an unterschiedlichen Orten gemessen wurden, sind mit kleinen Symbolen abgebildet. Nur das Dimethylamin-System zeigt Nukleationsraten, die im Bereich der in der Grenzschicht beobachteten Daten liegen (aus Almeida et al., Nature, 2013).



**Abbildung 4.** Aerosolwachstumsraten für beugebildete Partikel von 2 nm Größe. Partikel aus Dimethylamin-Schwefelsäure sind in grün, Ammoniak-Schwefelsäure in blau und für das Schwefelsäure-Wasser-System in rot gezeigt, sowie Vergleich mit einem kinetischem Wachstumsmodell für Schwefelsäure-Wasser (rote Line) und für das DMA-haltige System (graue und grüne, gestrichelte Linie), (aus Lehtipalo et al., Nature Communications, 2016).

Weitere Details dieser Ergebnisse sind unseren Publikationen Kürten et al., PNAS, 2014, Almeida et al., Nature, 2013, und Lehtipalo et al., Nature Comm., 2016, zu entnehmen. Hiermit wurden die Ziele S1 und S2 für das System Dimethylamin-Schwefelsäure-Wasser in vollem Umfang erreicht.

Unsere Untersuchungen zur Methodik zeigen auch, dass der Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure mit Hilfe von Chemischer Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) durch die Anwesenheit von Dimethylamin nicht gestört wird (Rondo et al., Jour. Geophys. Res.-A, 2016). Bei Anwesenheit von Dimethylamin bilden sich zwar unmittelbar größere Cluster aus Schwefelsäure und DMA, so dass sich die Konzentration der Schwefelsäure-Monomere verändert, der CIMS-Nachweis dieser Monomere wird aber nicht gestört. Weiterhin zeigten unsere Untersuchungen, dass das APi-TOF mit Nitrat-Ionenquelle auch die äußerst sensitive Messung von Dimethylamin durch Detektion des Ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>1,2</sub>(DMA) ermöglicht (Simon et al., Atmos. Meas. Tech., 2016).

# 1.2. Aerosolnukleation und Wachstum für das System hochoxidierter organischer Verbindungen (HOMs) mit und ohne Schwefelsäure

Im Rahmen verschiedener CLOUD Messkampagnen wurde die Aerosolnukleation von stark oxidierten organischen Verbindungen untersucht, die aufgrund von pflanzlichen Emissionen für die untere Atmosphäre/Grenzschicht relevant sind. Pflanzen stoßen verschiedene volatile organische Verbindungen aus zu denen auch die Monoterpene gehören. Monoterpene ( $C_{10}H_{16}$ ) spielen eine wichtige Rolle als sekundäre Aerosolvorläufer-substanzen und für die Nukleation, da sie von den Pflanzen in großen Mengen emittiert werden und durch OH und Ozon aufoxidiert werden können. Dabei entstehen zum Teil auch hochgradig oxidierte Produkte, die durch ein großes O:C-Verhältnis und einen sehr niedrigen Dampfdruck gekennzeichnet sind. Diese Produkte werden als BioOxOrg (biogenic oxidized organics) oder HOMs (highly oxidized molecules) bezeichnet. Die Bezeichnung HOMs ist noch etwas umfassender, da beispielsweise auch Oxidationsprodukte aus anthropogenen organischen Vorläufern so bezeichnet werden können. Die HOMs können entsprechend ihrer Volatilität weiter unterteilt werden in ELVOCs (Extremely Low Volatility Organic Compounds) und LVOCs (Low Volatility Organic Compounds). In CLOUD wurden Experimente mit  $\alpha$ -Pinen und Ozon durchgeführt wie auch mit Pinendiol ( $C_{10}H_{18}O_2$ ), einem Oxidationsprodukt des  $\alpha$ -Pinen.  $\alpha$ -Pinen ist mit Abstand das wichtigste Monoterpen, da es mehr als 40% der pflanzlichen Monoterpen-Emissionen ausmacht.



**Abbildung 5**. Nukleationsraten für das System BioOxOrg-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O als Funktion der Schwefelsäurekonzentration bei 278 K und für ein BioOxOrg Mischungsverhältnis von etwa 4 pptv. Grün eingerahmt ist der Bereich von Nukleationsraten, der typischerweise in der kontinentalen Grenzschicht beobachtet wird. Die Unterschiede zwischen neutraler und Ionen-induzierter Nukleation sind nicht stark ausgeprägt. Zum Vergleich sind die in früheren Experimenten in CLOUD gemessenen, deutlich niedrigeren Nukleationsraten für das binäre System H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O und das ternäre System NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei gleicher Temperatur und 38% Feuchte gezeigt (aus Riccobono et al., Science, 2014).

Im Rahmen der CLOUD-Experimente wurde zunächst die Nukleation der BioOxOrg im Zusammenspiel mit Schwefelsäure untersucht. Die Ergebnisse bezüglich der Nukleationsraten als Funktion der Schwefelsäurekonzentration sind in Abbildung 5 gezeigt.

Nachfolgend wurde untersucht, in wieweit sich aus den  $\alpha$ -Pinen Oxidationsprodukten auch ohne Beteiligung von Schwefelsäure neue Partikel bilden können. Abbildung 6 zeigt zunächst ein Massenspektrum, das mit dem neuen CI-APiTOF aufgenommen wurde. Es demonstriert die ausgezeichnete Auflösung, die hervorragende Empfindlichkeit und den großen dynamischen Empfindlichkeitsbereich des Massenspektrometers. Mehrere hundert massenspektrometrische Peaks werden detektiert. Aus diesen Spektren wurden die Gesamtkonzentrationen der ELVOC-Monomere und Dimere abgeleitet (siehe Abbildung 7), der zeitliche Verlauf von einigen Komponenten während der Nukleationsexperimente ist ebenfalls in Abbildung 7 gezeigt. Der Anteil der HOMs am reagierten  $\alpha$ -Pinen ("HOM-Yield") wurde bestimmt, er beträgt etwa 3,2 % für die Ozonreaktion und 1,2 % für die OH-Reaktion.



**Abbildung 6.** Beispielspektrum das mit dem Nitrat-CI-APiTOF während der Experimente zur Nukleation der ELVOCs aufgenommen wurde. Mehrere hundert massenspektrometrische Signale werden detektiert. Eine Auflösung >3000 wurde regelmäßig erreicht. Der dynamische Bereich überdeckt mehr als 6 Größenordnungen.

Es zeigt sich aus diesen Messungen, dass auch ohne die Gegenwart von Schwefelsäure signifikante Nukleationsraten erreicht werden, insbesondere für die ionen-induzierte Nukleation, für Bedingungen, wie sie in der kontinentalen Grenzschicht beispielsweise in Waldgebieten häufig vorkommen. Es konnte somit ein neuer Nukleationsmechanismus identifiziert werden, der unser Verständnis von den für die atmosphärische Nukleation relevanten chemischen Komponenten umfassend erweitert. Die bisherige Annahme muss korrigiert werden, dass in vorindustriellen Zeiten wegen der viel geringeren SO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atmosphäre auch die Partikel- und CCN-Konzentrationen sehr viel niedriger waren, weil die für Nukleation entscheidende Vorläufersubstanz fehlte. Die in den Experimenten beobachteten Nukleationsraten für das rein biogene System wurden parametrisiert und es wurden mit dem globalen Aerosolmodell GLOMAP erste Modellrechnungen zur Wirksamkeit dieses zusätzlichen Mechanismus durchgeführt (Gordon et al., PNAS, 2016). Die Modellierungen lassen erwarten, dass der Mechanismus in sehr vielen Regionen für die kontinentale Grenzschicht der dominierende Mechanismus ist, insbesondere in vorindustriellen Zeiten, aber auch heute in Regionen, die wenig durch Schwefelemissionen belastet sind (Abbildung 7). Die GLOMAP- Rechnungen zeigen, dass der Unterschied zwischen vorindustriellen und heutigen CCN-Konzentrationen deutlich geringer ausfällt als bisher angenommen. Damit verringert sich auch der erste indirekte Aerosol-Effekt (Wolken-Albedo-Effekt). GLOMAP schätzt einen Rückgang dieses Effekts von -0.82 (alte Berechnung) auf -0.6 W m<sup>-2</sup> (neue Berechnung inkl. rein biogene Nukleation).



**Abbildung 7.** Nukleationsraten für Partikelbildung aus stark oxidieren organischen Verbindungen bei 278 K, 38% relative Feuchte, einem  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnis von 300 pptv und Ozon von 33 ppbv. Die Schwefelsäurekonzentrationen sind sehr gering (<1 x 10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>)und beeinflussen die Nukleation nicht. Der zeitliche Verlauf einiger stark oxidierter organischer Monomere und Dimere, die vom Cl-APiTOF detektiert werden, ist auf der rechten Seite gezeigt, ebenso wie die Partikelkonzentrationen im Zeitverlauf, die von zwei Kondensationskernzählern gemessen werden. Die unteren Minimaldurchmesser, ab denen die Kernzähler 50% der Partikel nachweisen betragen 1,8 und 2,5 nm (aus Kirkby et al., Nature, 2016).



**Abbildung 8.** Anteil der neu gebildeten Partikel aus rein biogener Nukleation für die untersten 500 m der Atmosphäre für den Monat Juni, links: vor-industrielle Zeit, rechts: heutige Zeit. Insbesondere über den Waldgebieten der Kontinente erweist sich der Mechanismus als äußerst dominanter Bildungsmechanismus (aus Gordon et al., PNAS, 2016).

Das Wachstum der durch biogene Nukleation neugebildeten Partikel wurde ebenfalls eingehend untersucht (Abbildung 9). Der Vergleich mit einem Wachstumsmodell, das den beobachteten organischen Verbindungen aufgrund ihres O:C-Verhältnisses, ihrer Größe und der funktionalen Gruppen die jeweiligen Sättigungsdampfdrücke zuordnet (Volatility Basis Set) kann das Wachstum der frisch gebildeten Partikel beschreiben. Es zeigte sich, dass nur ein Teil der vom Nitrat-CI-APiTOF detektierten HOMs an der Nukleation und dem allerersten Wachstum teilnimmt, nämlich nur die sehr schwerflüchtigen ELVOCs. Mit zunehmendem Durchmesser der frisch gebildeten Partikel beschleunigt sich das Wachstum dann, denn es können zunehmend auch leichtflüchtigere LVOCs auf den Partikeln kondensieren (Tröstl et al., Nature, 2016). **Insgesamt wurden für die organischen Systeme die Ziele S1 und S2 sowie T2 in vollem Umfang erreicht.** 



**Abbildung 9.** Beispiel für die Messung von größenabhängige Aerosolwachstumsraten, die während der Experimente mit biogenen Oxidationsprodukten ohne Schwefelsäure gewonnen wurden. Die gemessenen Werte werden mit einem Aerosolmodell verglichen, in dem den stark oxidierten organischen Komponenten entsprechend ihrer funktionalen Gruppen Sättigungsdampfdrücke zugeordnet werden (Volatility Basis Set: log(C\*)). Das Wachstum beschleunigt sich für größere Partikel, da zunehmend auch die LVOCs mit höheren Sättigungsdampfdrücken kondensieren können und zum Wachstum beitragen (aus Tröstl et al., Nature, 2016).

#### 1.3 Aerosolnukleation und Partikelwachstum für das System Ammoniak-Schwefelsäure-Wasser

In Ergänzung zu den bereits in Kirkby et al., 2011, beschriebenen Messungen für das ternäre System aus Ammoniak, Schwefelsäure und Wasser wurden CLOUD-Messungen von mehreren Messkampagnen in Kürten et al., JGR-A, 2016, zusammengefasst. Die Messungen decken systematische Variationen der Parameter Temperatur (208-298 K), Schwefelsäurekonzentration (5 x 10<sup>5</sup>- 1 x 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup>), Ammoniak-Mischungsverhältnisse von Hintergrundkonzentration bis 1400 pptv, und Ionenkonzentration (0-5000 cm<sup>-3</sup>) ab. Die Ammoniak-Hintergrundkonzentrationen erwiesen sich als stark temperaturabhängig, von weniger als 0,1 pptv bei 208 K bis zu einigen pptv bei 298 K. Diese Hintergrundkonzentrationen konnten allerdings nicht direkt gemessen werden.

Die Messungen der Partikelwachstumsraten für das ternäre System mit Ammoniak sind in Lehtipalo et al., Nature Communications, 2016, dokumentiert (siehe Abb. 4).

Zusätzlich zu den Messungen an der CLOUD-Kammer wurden von uns auch Feldmessungen in Vielbrunn im Odenwald durchgeführt. Es sollte untersucht werden, in wieweit Amine und Ammoniak aus nahegelegener Viehhaltung die Aerosolnukleation beeinflussen (Kürten et al., ACP, 2016). Hierbei wurde zwar eine Korrelation der Nukleationsereignisse mit Schwefelsäure, nicht aber mit Ammoniak oder Aminen gefunden. Dieser Sachverhalt lässt sich vermutlich durch die sehr schnelle Aufnahme von Ammoniak und Aminen in die frisch gebildeten Partikel erklären. **Für das Ammoniak-Schwefelsäure-Wasser-System wurden die Ziele S1 und S2 in vollem Umfang erreicht**.

#### 1.4 Aerosolnukleation und Partikelwachstum für das System Schwefelsäure-Wasser

Die CLOUD-Messungen für das binäre System aus Schwefelsäure und Wasser sind in Duplissy et al., JGR, 2016, zusammengefasst. Sie ergänzen die Veröffentlichung der ersten Messungen, die in Kirkby et al., Nature, 2011, beschrieben wurden. In Duplissy et al. werden Messungen mit systematischen Variationen der Parameter Schwefelsäurekonzentration (10<sup>5</sup>-10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup>), Luftfeuchte (11-58%), Ionenkonzentration (0-6000 cm<sup>-3</sup>)und Temperatur (207-299 K) beschrieben. Diese Veröffentlichung enthält auch eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften der CLOUD-Kammer und der Instrumentierung.

Ein detaillierter Vergleich der CLOUD-Messungen der Nukleationsraten für das binäre System mit dem Nukleationsmodell SAWNUC zeigt eine gute Übereinstimmung für den Temperaturbereich von -65 bis 0°C (Ehrhart et al., JGR-A, 2016). Bei wärmeren Temperaturen bestätigt der Vergleich, dass der Ammoniak-Hintergrund bei den Messungen in der CLOUD-Kammer so groß war, dass das System nicht mehr rein binär zu beschreiben ist, und die Nukleationsraten höher liegen, als für das rein binäre System zu erwarten. Zum anderen werden die mit dem APiTOF gemessenen Ionencluster-Verteilungen mit den von SAWNUC berechneten Verteilungen für verschiedene Temperaturen verglichen. Hier zeigt sich, dass die APiTOF-Messungen etwas zu kleineren Clustergrößen hin verschoben sind und dass das Monomer HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> überschätzt wird. Diese Unterschiede wurden mit einer Fragmentierung interpretiert, die im APiTOF-Massenspektrometer für die nicht allzu stabilen, größeren Schwefelsäure-Wasser-Cluster auftritt.

Die Wachstumsraten für die neugebildeten Partikel des binären Systems sind in Lehtipalo et al., Nature Communications, 2016, dokumentiert (siehe Abbildung 4). Auch für das Schwefelsäure-Wasser-System wurden die Ziele S1 und S2 in vollem Umfang erreicht.

#### 1.5 Synthese und globale Modellierung von Aerosolbildung

Die Nukleations- und Wachstumsraten die aus den CLOUD-Experimenten für die verschiedenen chemischen Systeme bestimmt wurden, sollten auch direkt in ein globales Aerosolmodell der CLOUD-Partner von der Universität Leeds einfließen, um zu untersuchen, in welchen Regionen und Höhen sich in der Atmosphäre Partikel bilden, wie hoch die Nukleationsraten sind, welche chemischen Systeme die Aerosolbildung dominieren, wie groß der Einfluss der Ionen aus der kosmischen Strahlung auf die Aerosolbildung ist, und in wieweit die Partikel zu Wolkenkondensationskeimen anwachsen und so auch indirekt das Klima beeinflussen können. Somit konnte erstmals die atmosphärische Partikelbildung in globalem Maßstab basierend auf experimentellen Daten bestimmt werden (Dunne et al., Science, 2016).

Hierfür wurden zunächst Parametrisierungen erstellt, die auf Basis unserer Messdaten die Nukleation der relevanten Systeme beschreiben: (a) binäre Schwefelsäure-Wasser-Nukleation, (b) ternäre Ammoniak-Schwefelsäure-Wasser-Nukleation, und (c) ternäre Nukleation von oxidierten organischen Verbindungen (HOMs) mit Schwefelsäure. Die Parametrisierungen wurden für den vollständigen Bereich der in der Troposphäre vorhandenen Temperaturen und Konzentrationen der beteiligten Substanzen erstellt. Die Parametrisierungen wurden in das globale Aerosolmodell GLOMAP eingefügt und es wurden orts- und zeitabhängig die Partikelbildung und die weitere Prozessierung (Anwachsen durch Kondensation, Koagulation, Wolkenprozessierung, etc.) untersucht (Abbildung 10).



**Abbildung 10.** Modellierung der zonal und jährlich gemittelten Partikelbildungsraten, in cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> für 3 nm Partikeldurchmesser. (A) Binäre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O) neutrale Nukleationsraten; (B) binäre ionen-induzierte Nukleationsraten; (C) ternäre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O) neutrale Nukleationsraten; (D) ternäre ionen-induzierte Nukleationsraten; (E) relativer Anteil von ionen-induzierter Nukleation an der anorganischen Nukleation; (F) relativer Anteil der ternären organischen Nukleation (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HOM-H<sub>2</sub>O). In (E) und (F) werden nur die Modellergebnisse gezeigt für Bereiche in denen die Gesamtnukleationsraten größer ist als 10<sup>-6</sup> cm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> sind (aus Dunne et al., Science, 2016).

Wichtige Resultate waren, dass:

- a) die Aerosolbildung in der freien Troposphäre durch das ternäre System Ammoniak-Schwefelsäure-Wasser dominiert wird,
- b) in der kontinentalen Grenzschicht, insbesondere in tropischen und mittleren Breiten, die

Nukleation unter Beteiligung der organischen Verbindungen dominiert,

- nur etwa 15% der durch Nukleation gebildeten Partikel in der Atmosphäre durch binäre
  Schwefelsäure-Wasser-Nukleation entstehen (davon 13% ionen-induziert, 2% neutral),
- d) etwa die Hälfte der globalen CCN aus Nukleation in der Atmosphäre stammen,
- e) etwa 28 Prozent der insgesamt neu gebildeten Partikel durch ionen-induzierte Nukleation entstehen,
- f) die vom Menschen verursachte Zunahme der Ammoniakemissionen in die Atmosphäre seit Beginn der Industrialisierung (etwa +80%) dazu führt, dass den Modellrechnungen zufolge die global gemittelten CCN-Konzentrationen auf Höhe des Wolkenbildungsniveaus um 1.7% ansteigen und es dadurch zu einer Verstärkung des indirekten Wolken-Albedo-Effekt um 0,04 W/m<sup>2</sup> kommt.
- g) die ionen-induzierten Nukleationsprozesse insbesondere in Regionen dominieren, in denen die Partikelbildungsraten relativ klein sind, daher in etwa 67% der Regionen der Atmosphäre, mehr Partikel durch ionen-induzierte Nukleation entstehen als durch neutrale Nukleation,
- h) die relativ geringe Sensitivität der Bildung von CCN (Partikel > 70 nm) bezüglich der Ionenkonzentration dazu führt, dass die Änderungen der CCN-Konzentrationen auf dem durchschnittlichen Kondensationsniveau für niedrige Wolken (cloud base level = 850 hPa) aufgrund der Schwankungen der Ionisierungsraten durch den Einfluss des 11-Jahres Sonnenzyklus auf die kosmische Strahlung gering ausfallen (0,1 %) und daher keine Einflüsse auf das Klima durch Schwankungen der Ionenkonzentration von ±20% (beispielsweise erzeugt durch die solare Variabilität des 11-Jahres-Zyklus) erwartet werden. Die effiziente Koagulation der Partikel während der Wachstumsphase der Partikel führt dazu, dass Schwankungen der ursprünglichen Ionenkonzentration stark gedämpft werden.

Die experimentellen Erkenntnisse aus den CLOUD-Experimenten führten mit Hilfe der globalen Modellierung somit unmittelbar zu einer Reihe von fundamentalen neuen Erkenntnissen über die Rolle der Aerosolnukleation für die Atmosphäre und das Klima. Der Beitrag der unterschiedlichen chemischen Systeme konnte beziffert werden wie auch der Beitrag der ionen-induzierten Nukleation. Erstmalig konnte die Aerosolnukleation in einem globalen Modell basierend auf einem konsistenten Satz von experimentellen Daten ermittelt werden (Dunne et al., Science, 2016). Die Rolle der rein biogenen ionen-induzierten Nukleation für die globale Atmosphäre in vorindustrieller und heutiger Zeit wurde bereits in Abschnitt 1.2 diskutiert (Gordon et al, PNAS, 2016). Unter Führung der CLOUD-Partner von der Universität Leeds wurde damit die **Aufgabenstellungen A2, A3 und A4** in vollem Umfang erfolgreich bearbeitet.

### 1.6 Technische und methodische Entwicklungen

Im Rahmen des CLOUD-12-Projekts wurden mehrere methodische und technische Entwicklungen durchgeführt. Zunächst erfolgte der erfolgreiche Neuaufbau einer Nitrat-Ionenquelle mit Korona-Entladung (nach Vorbild Kürten et al., AMT, 2011), die an das neu beschaffte APiTOF gekoppelt wurde, um dieses als CI-APiTOF betreiben zu können (T1). Für die in Abschnitt 1.1-1.4 beschriebenen Schwefelsäuremessungen wurden regelmäßige Kalibrationen durchgeführt mit der für diesen Zweck von uns aufgebauten Kalibrationseinheit (Kürten et al., Jour. Phys. Chem. A, 2012). Die Transmissionseffizienz des CI-APiTOFs wurde mit Hilfe einer Serie von Transmissionscharakterisierungen mit perfluorierten organischen Säuren für den großen Massenbereich des APiTOFs bestimmt (Heinritzi et al., AMT, 2016).

Weiterhin wurde von uns insbesondere die Methodik zur Ermittlung von Nukleationsraten aus

Partikelbildungsraten signifikant weiterentwickelt (Kürten et al., ACP, 2015). Die Entwicklung eines Thermodesorptions-Differential Mobility Analyzers (TD-DMA) mit CI-APiTOF-Kopplung zur Analyse von nano-Aerosolpartikeln, der von uns entworfen, aufgebaut, getestet und charakterisiert wurde, sowie die Entwicklungsarbeiten, die durchgeführt wurden um die Anzahlkonzentrationen von Kondensationskernen auch im Temperaturbereich unter 0°C zuverlässig messen zu können (T3), werden nachfolgend beschrieben.

# 1.6.1 Entwicklung eines Thermo-Desorption-Differential Mobility Analyzers (TD-DMA) mit Cl-APiTOF-Kopplung zur Analyse von nano-Aerosolpartikeln

Die chemische Analyse der Komposition von Partikeln im Größenbereich weniger Nanometer birgt verschiedene Herausforderungen und es waren bisher keine Instrumente kommerziell verfügbar (s. auch Abschnitt 5, Entwicklung FIGAERO). Wegen der äußerst geringen Materialmengen, die für die Analyse zur Verfügung stehen und Problemen bei der Trennung der Partikel von der Gasphase und von größeren Partikeln, war eine solche Analyse bisher nicht möglich. Aus diesem Grund wurde in der Arbeitsgruppe Curtius ein neues Instrument entworfen, aufgebaut, getestet und charakterisiert. Der Thermo-Desorption-Differential Mobility Analyzer (TD-DMA) selektiert Partikel zwischen 5 und 40 nm und bereitet sie zur chemischen Analyse mit Hilfe eines Massenspektrometers vor. Es wird mit dem Nitrat-CI-APiTOF gekoppelt, wodurch eine abwechselnde Analyse von Gas- und Partikelphase mit demselben Massenspektrometer möglich ist.

Die Funktionsweise des Gerätes kann in der Abbildung 11 nachvollzogen werden: Die Partikel werden zunächst mithilfe einer Röntgenquelle elektrisch aufgeladen. In der DMA-Einheit des TD-DMA wird dann eine Partikelgröße selektiert. Im Inneren der Zentralelektrode des DMA ist ein Filament platziert, auf dem die Partikel elektrostatisch gesammelt werden. Während dieses Sammelvorgangs ist der TD-DMA vom Massenspektrometer getrennt und dieses misst die Gasphase. Im zweiten Schritt wird die gesammelte Probe analysiert. Hierzu wird das Filament in die Einlassleitung des Massenspektrometers bewegt. Diese wird mit einem hochreinen Trägergas geflutet. Ein Strom im Filament erhitzt das Filament und die auf der Probe abgeschiedenen Substanzen desorbieren, ein Teil wird in der CI-Ionenquelle ionisiert und im Massenspektrometer detektiert. Durch diese Vorgehensweise wird die Partikelphase von der Gasphase getrennt, sie wird angereichert (Sammlung von Partikeln auf dem Filament über viele Minuten) und in der hochreinen Trägergasumgebung in die Gasphase überführt.

Die Entwicklung des Gerätes umfasste das Gesamtsystem aus Hardware, Software und elektronischer Ansteuerung. Für die DMA-Einheit wurden mehrere Prototypen entworfen, getestet und verbessert. Das Einlassystem zum Massenspektrometer wurde ebenfalls im Rahmen von CLOUD-12 entwickelt.

Ausgewählte Ergebnisse der Charakterisierung des Prototypen der DMA-Einheit sind in den Abbildungen 12 und 13 gezeigt. Die Transmissionseffizienz ist der Anteil der bei einer bestimmten Größe selektierten Partikel. Die Kurven zeigen gut reproduzierbar die erwartete Gauss-Form. Die Partikelgrößenselektion funktioniert mit über 50% bei 15 nm sehr effizient. Die Sammeleffizienz des Filaments beträgt annähernd 100% bis 50 nm und sinkt danach mit dem Durchmesser ab. Der Evaporationsvorgang wurde charakterisiert, indem eine bekannte Menge einer bestimmten Substanz auf das Filament gebracht und evaporiert wurde. Hier zeigt sich ein reproduzierbares Signal bereits ab 1 ng der Testsubstanz. Dies stellt eine ausgezeichnete Empfindlichkeit dar.

Um den TD-DMA und einige andere in der Kollaboration entwickelte Geräte zu testen, wurde für Frühjahr 2015 die CLOUD10T Kampagne durchgeführt. Hier kam der TD-DMA erstmals außerhalb des Labors zum Einsatz und es wurden die optimalen Einstellungen für die Messung von Partikeln nach der Nukleation ermittelt. Diese ersten Messungen an der CLOUD-Kammer waren sehr erfolgreich. Eine Beispielmessung ist in Abbildung 13 gezeigt. Verschiedene organische und schwefelhaltige Substanzen konnten bei charakteristischen Temperaturen im Massenspektrometer detektiert werden. Basierend auf den Ergebnissen dieser Testkampagne konnte der TD-DMA weiter verbessert werden, so dass er in der CLOUD10 Kampagne für erste wissenschaftliche Untersuchungen verwendet wurde. Hier wurden verschiedene chemische Systeme untersucht und die Kombination aus TD-DMA und CI-APi-TOF erwies sich als sehr gut geeignet für die parallele Analyse von Partikelund Gasphase. Die Daten finden z.B. Eingang in eine Beschreibung des neu entwickelten TD-DMA-mit CI-APiTOF-Analyse (Wagner et al., in Vorbereitung) sowie Analysen zum Wachstum rein organischer Partikel aus der Ozonolyse von Isopren und  $\alpha$ -Pinen (Fuchs et al., in Vorbereitung). Die Entwicklung und der Einsatz des Geräts erfolgten durch eine Mitarbeiterin, die aus den Mitteln des CLOUD-12-Projekts finanziert wurde. Zusätzlich wurden eine Bachelor- und zwei Masterarbeiten zur Entwicklung des TD-DMA und den Charakterisierungen an der CLOUD-Kammer durchgeführt.



**Abbildung 11.** Schemazeichnung des neu entwickelten TD-DMA zur größenselektiven Abscheidung von nano-Partikeln auf einem Filament mit anschließender Überführung zum Einlaß des CI-APiTOF, Verdampfung der Partikel und Messung der gasförmigen Komponenten.



**Abbildung 12.** Charakterisierung der Transmissionseffizienz des nano-DMA, der zur Größenselektion der nano-Partikel aufgebaut wurde.



**Abbildung 13.** Messung der Komposition von nano-Partikeln durch Erhitzen des Filaments auf dem die Partikel zuvor abgeschieden wurden. Verschiedene organische Sulfate werden detektiert (Wagner et al., in Vorbereitung).

#### 1.6.2 Entwicklung eines Tieftemperatur-Kondensationskernzählers

Für kleine, flüchtige Partikel, die sich bei niedrigen Temperaturen bilden, besteht möglicherweise eine Wahrscheinlichkeit, zu verdampfen, wenn sie innerhalb eines Messgeräts erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Dies ist bei den kommerziellen Thermodiffusions-Kernzählern der Fall; dort durchläuft der Probenstroms Bereiche mit Temperaturen bis zu 40°C. Zur Bestimmung der Aerosolkonzentration von frisch gebildeten nano-Partikeln bei Temperaturen unter 0°C wurde von uns zunächst ein Partikelzähler, der auf Diethlyenglykol als Arbeitssubstanz basiert (DEG-CPC), entwickelt und getestet (Wimmer et al., ACP, 2015). Da sich hier einige technische Probleme zeigten, wurde von uns eine weitere Entwicklung vorangetrieben: Das Messgerät VIPER (VIsual expansiontype Particle countER) ist ein Kondensationskernzähler, der über eine schnelle adiabatische Expansion einen Temperaturabfall und damit eine Übersättigung erzeugt, in welcher Kondensationskerne aktiviert werden und zu Tröpfchen anwachsen können, die optisch bzw. fotografisch detektiert werden (Abbildung 14).

Die Methode der adiabatischen Expansion führt unabhängig von der Ausgangstemperatur zu einem Temperaturabfall womit die Erwärmung des Probenstroms vermieden wird, und kleine Partikel bleiben erhalten, auch wenn sie aus Substanzen bestehen, die bei wärmeren Temperaturen flüchtig sind. Überdies kann die Übersättigung in der Expansionskammer genau eingestellt und ohne Wartezeiten variiert werden. Im Vergleich zu anderen Expansionskernzählern, die üblicherweise die Lichtschwächung bzw. Streuung an den angewachsenen Tröpfchen zur Detektion nutzen, verwenden wir eine fotografische Methode, um die angewachsenen Partikel visuell zu detektieren. Aufgrund der breiten kommerziellen Verfügbarkeit der Foto-Technologie ist dies einfach und kostengünstig umzusetzen und bietet einige Vorteile.



Abbildung 14. Schematischer Aufbau der Messanordnung von VIPER, des neu aufgebauten Tieftemperatur-Kondensationskernzählers.

Die Messung läuft in Zyklen ab, wobei zunächst das *Expansionsvolumen* teilevakuiert und darauffolgend eine Luftprobe in der *Detektionskammer* eingeschlossen wird. Durch schnelles Öffnen und Schließen eines Magnetventils (*Expansionsventil*) wird die Detektionskammer mit dem vorevakuierten Volumen verbunden und es findet ein Druckausgleich statt, der zur Temperatursenkung innerhalb der Detektionskammer führt.

Die Messkammer wird in einer Ebene von einem Laserstrahl beleuchtet; eine rechtwinklig angeordnete Kamera ist genau auf die Lichtebene fokussiert und speichert zu einem fest definierten Zeitpunkt nach der Expansion ein Bild der beleuchteten Tröpfchen. Die abgebildeten Tröpfchen werden anschließend von einem voll automatisierten Algorithmus ausgezählt.

Die austauschbare Befeuchtungsstrecke erlaubt den Einsatz verschiedener Kondensationsmittel. Bei den bisherigen Untersuchungen kamen neben Wasser auch Methanol, Ethanol und Butanol zum Einsatz, womit für verschiedene Temperaturbereiche und Einsatzszenarien einige Flexibilität ermöglicht wird.

Der erste Prototyp des Geräts verwendete zunächst Wasser als Kondensationsmittel und war in der Lage, Partikel ab einer Größe von 2,5 nm zu detektieren. Bezüglich der Partikelgröße konnte in einzelnen Messungen die Performance eines kommerziellen CPC der Firma TSI (Modell 3776, Butanol,  $D_{50}$  ~2.5nm) erreicht und auch übertroffen werden.

Weitere Experimente zeigten die Leistungsfähigkeit des Prototyps bei tiefen Temperaturen. Unter Verwendung von Methanol als Kondensationsmittel konnten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Partikel bis zu einer Größe von 3nm bei -15°C zuverlässig gemessen werden.

Für den Einsatz von VIPER bei der Messkampagne ClOUD10T wurde der Aufbau leicht modifiziert und mit einer Kühlung versehen, um den kalten Aerosolstrom aus der CLOUD-Kammer isotherm in das Messgerät zu führen. Es zeigten sich bei diesen Test-Messungen aber auch einige technische Probleme, die eine umfassende Überarbeitung des Geräts notwendig machten. Mit dem aktuellen Aufbau ist die Expansion präzise kontrollierbar und die Kameraauflösung wurde durch Modifikationen des Kammerinnenraums erhöht, um die Zählstatistik zu verbessern. Die veränderte Geometrie muss jedoch noch genauer untersucht und evaluiert werden. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass Partikel ab etwa 2 nm zuverlässig und quantitativ detektiert werden können. Allerdings zeigt sich auch, dass Korrekturen vorgenommen werden müssen, die leider auch von Umgebungsparametern abhängen. Weitere Charakterisierungen des Aufbaus sind für den Sommer 2017 geplant. Somit konnten zwar die technischen Ziele **T3** noch nicht vollständig erreicht werden, es wurden aber signifikante Fortschritte erzielt. Ein Abschluss der Charakterisierungen sollte bis zum Ende des Sommers 2017 möglich sein.

2.	Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweise		
	Tabelle 1. Wichtiasten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.		

Pos.		Gesamtfinanzierungsplan	Entstandene
			Ausgaben
0812	Personalkosten	264.799,00	266.923,85
0831	Gegenstände <410 €	1.404,00	736,84
0843	Common Fund &	186.845,00	187.889,50
	Verbrauchsmaterial		
0846	Reisemittel	169.400,00	169.166,77
0850	Investitionen	373.165,00	371.167,35
	Gesamt	995.613,00	995.884,31

Tabelle 2. Investitionen und Gegenstände über 410 € (0850).

Nr.		beantragte Mittel (€)	verausgabte Mittel (€)
1.	APiTOF Massenspektrometer	249.900,00	250.707,00
	TOFWERK		
2.	Scroll Pumpe TS600	5.556,11	5.668,84
3.	Mass Flow Controller Typ 1	5.426,40	4.612,44
4.	Mass Flow Controller Typ 2	4.165,00	3.583,09
5.	Hochspannungsversorgung	646,50	1646,73
6.	Kolbenpumpe WOB-L	928,20	
7.	Saturator/Cond.Block TSI	36.237,64	36.237,64
	3776 und Kondensations-		
	kernzähler TSI 3775		
8.	Cloud Dewar O2	32.231,40	32.286,27
9.	Cloud Dewar N2	37.190,08	36.425,34
10.	4100-R HV Modul	883,58	
	Gesamt	373.165,00	371.167,35

**#1** Im Oktober 2012 wurde antragsgemäß ein high-resolution APi-TOF Massenspektrometer der Firma Tofwerk beschafft. Die Kosten der Anschaffung lagen bei 250.707 €, was fast genau dem beantragten Volumen von 250 000 € entsprach. Das Massenspektrometer wurde bei jeder nachfolgenden Messkampagne durchgehend eingesetzt und war die maßgebliche Grundlage fast aller in Abschnitt 6 aufgeführten Publikationen, insbesondere auch für Kürten et al., PNAS, 2014; Kirkby et al., Nature, 2016, Tröstl et al., Nature, 2016. Es diente zum Nachweis von gasförmiger Schwefelsäure, Dimethylamin, stark oxidierten organischen Komponenten, Molekülclustern und weiteren Verbindungen gemäß Zielen S1, S2 und T2, und wurde weiterhin erfolgreich mit dem von uns entwickelten Thermo-Desorptions-DMA gekoppelt. Das Gerät war vom ersten Tag an voll einsatzbereit, es hat alle Erwartungen hinsichtlich der technischen Spezifikationen voll erfüllt oder übertroffen.

**#2** Eine Scrollpumpe um den Probengasstrom von der CLOUD-Kammer zum Massenspektrometer zu pumpen wurde Ende 2012 antragsgemäß beschafft. Sie wird seither für diesen Zweck verwendet.

**#3-#6 und #10** Im Jahr 2013 wurde eine neue Ionenquelle für das Massenspektrometer antragsgemäß aus verschiedenen Komponenten aufgebaut. Die Ionenquelle funktioniert hervorragend und wurde von uns seither bei jeder CLOUD-Kampagne verwendet. Der Aufbau dieser Ionenquelle entsprach dem technischen Ziel T1. **#7** Im Jahr 2013 wurde ein TSI-Kondensationskernzähler antragsgemäß beschafft. Der Kondensationskernzähler wurde seither bei jeder CLOUD-Kampagne eingesetzt und dient der Bestimmung der Aerosolkonzentration und der Ermittlung der Nukleationsraten gemäß Ziel *S1.* Der Zähler wurde auch zur Kalibration und zum Vergleich mit dem neu aufgebauten Tieftemperatur-Kernzähler verwendet (Ziel T3)

**#8 und #9** Antragsgemäß wurden ein N<sub>2</sub>- und ein O<sub>2</sub> -Dewartank erworben, mit denen die CLOUD-Aerosolkammer mit hochreiner synthetischer Luft versorgt wird. Durch den Erwerb konnten erhebliche Einsparungen bei den Betriebskosten der Kammer erzielt werden.

Die Höhe der Ausgaben entsprach insgesamt fast genau den beantragten Summen.

### Personalkosten (0824)

Zur Vorbereitung und Durchführung der CLOUD-Messkampagnen, zur Datenauswertung und Erstellung der Publikationen, zum Aufbau der Ionenquelle, zum Aufbau des Tieftemperatur-Kondensationskernzählers, und zum Aufbau des Thermodesorptions-DMA wurden Personalmittel im Umfang von insgesamt 55,3 Vollzeit-Personenmonaten (E13) eingesetzt. Es wurden zwei Doktoranden durchgehend für das Projekt eingestellt und für die Messkampagnen noch weitere Arbeitskräfte (Postdoktoranden und studentische Hilfskräfte) eingesetzt, um die hohe Arbeitsbelastung während der Messkampagnen am CERN zu bewältigen. Die Verwendung der Personalmittel entsprach im Gesamtumfang und in der Stellenwertigkeit (E13) dem Antrag (264,800 € beantragt, 266.923,85verwendet).

### Reisekosten (0846)

Zur Durchführung von insgesamt vier CLOUD-Messkampagnen und einer Testkampagne (insgesamt >10 Monate Messzeiten am CERN mit jeweils mehreren Teilnehmern des Teilprojekts) fielen für Tagegelder, Übernachtungskosten im CERN-Hostel, Instrumententransporte, Mietwagen, Zug- und Flugtickets erhebliche Reisekosten an. Weiterhin wurden begleitend ergänzende Feldmessungen durchgeführt, bei denen ebenfalls Reisekosten entstanden (Vielbrunn im Odenwald). Es wurden von den Mitarbeitern Reisen zu CLOUD-Projektmeetings und Datenworkshops unternommen, um die gemeinsame Datenauswertung mit anderen CLOUD-Partnern, insbesondere auch dem CLOUD-12 Projektpartner TROPOS Leipzig, zu organisieren, zu besprechen und durchzuführen. Die Mitarbeiter und Projektleiter haben antragsgemäß die Forschungsergebnisse auf internationalen Tagungen vorgestellt. Insgesamt wurden Reisekosten von 169 166,77 € verausgabt, entsprechend der ursprünglichen Ausgabenplanung in Höhe von 169 400 €.

### **CLOUD Common Fund Contribution und Verbrauchsmaterial (0843)**

Dem Antrag entsprechend wurde der Jahresbeitrag in Höhe von 50.000 € pro Jahr für den Betrieb und den Unterhalt der CLOUD-Kammer in den Jahren 2013-2015 an den CLOUD Common Fund überwiesen. Diese Mittel werden vom CERN verwaltet und die Verwendung jährlich vom Financial Review Committee überprüft. Für die drei Jahre wurden antragsgemäß insgesamt 150 000 € verwendet. Es wurden weiterhin Verbrauchsmaterialien (Laborbedarf, Gase und Kleinteile) in Höhe von 37.889,50 € beschafft, so dass insgesamt 187,889,50 € verausgabt wurden (Finanzierungsplan: 186.845,00 €).

### 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle geleisteten Arbeiten waren notwendig und angemessen, um die angestrebten wissenschaftlichen und technischen Ziele zu erreichen. Es wurden innerhalb kurzer Zeit qualitativ äußerst hochwertige und sehr umfassende Ergebnisse erzielt, die den Ressourceneinsatz in vollem Umfang rechtfertigen. Synergien wurden in der Zusammenarbeit mit den an CLOUD beteiligten Partnern genutzt.

# 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,

In erster Linie handelt es sich um ein wissenschaftliches Projekt der Grundlagenforschung. Der Nutzen ist daher vor allem in der Vielzahl von bisher 29 Publikationen zu sehen, von denen einige in den renommiertesten wissenschaftlichen Zeitschriften erschienen sind (3 x Nature, 3 x Science, 2 x PNAS, 1 x Nature Communications). Es wird erwartet, dass diese veröffentlichten Erkenntnisse innerhalb kurzer Zeit von einer Vielzahl von weiteren Nutzern aufgegriffen werden: insbesondere werden die Ergebnisse zu Verbesserungen von Klimamodellrechnungen führen. Neu entdeckte Prozesse und detaillierte Parametrisierungen werden in Modelle auf verschiedenen Skalen eingebunden (von der kleinräumigen Prozessskala über die wolkenaufgelösten Skala ("cloudresolving models") bis zur globalen Skala. Die Ergebnisse werden auch eine Vielzahl von weiteren Untersuchungen im Labor und in der Atmosphäre initiieren, beispielsweise Untersuchungen zu den Konzentrationen von Amin- und HOM-Verbindungen in der Atmosphäre, zu denen bisher weltweit kaum belastbare Daten vorliegen.

Die Publikationen sind fast ausschließlich als "open access" Publikationen erfolgt. Sie sind damit weltweit kostenfrei im Internet für jedermann zugänglich. Die so publizierten Daten stehen zur weiteren Nutzung in Modellen, zum Vergleich mit anderen Messungen und zur Nutzung in zusammenfassenden Metastudien zur Verfügung. Auf Anfrage gewährt das Konsortium interessierten externen Wissenschaftlern auch Zugriff auf Rohdaten und gegebenenfalls auch auf unveröffentlichte Datensätze.

Wirtschaftliche Nutzungspläne stehen nicht im Vordergrund der Projektziele und der Projektausrichtung. Es wurden für die Untersuchungen jedoch auch Messgeräte und Methoden maßgeblich weiterentwickelt und verbessert (z.B. Entwicklung des Tieftemperatur-CPC oder der Ionenquelle für das CI-APi-TOF). Diese Entwicklungen sind zwar spezielle Einzelfertigungen und ein Vermarktungspotential wird derzeit als zu gering eingestuft um eine Patentierung oder andere Formen der kommerziellen Nutzung sinnvoll erscheinen zu lassen. Die Projektnehmer befinden sich aber im Kontakt mit verschiedenen Firmen, die wissenschaftliche Geräte vermarkten. Sie behalten die Möglichkeiten einer zukünftigen Kommerzialisierung von im Projekt erfolgten technischen Entwicklungen im Blick und können in Zusammenarbeit mit diesen Firmen ein kommerzielle Verwertung verfolgen, sofern diese als vielversprechend erachtet wird.

Nach Auslaufen des CLOUD-12-Projekts wurde bereits ein weiteres Projekt (CLOUD-16) beim BMBF über den PT Umwelt, Kultur, Nachhaltigkeit beantragt und bewilligt, so dass eine fast nahtlose Fortsetzung der Untersuchungen an der CLOUD-Messkammer erfolgen kann. Hier sind weitergehende Untersuchungen zu den Prozessen der Entstehung der HOMs aus verschiedenen Vorläufern wie Isopren, anderen Monoterpenen und Sesquiterpenen, und zur Temperatur- und NOx-Abhängigkeit der HOM-Bildung und zur Thermodynamik der Clusterbildung aus HOMs geplant.

Eine Nutzung der Messmethoden und Instrumente in anderen Zusammenhängen (z.B. Messungen in Forschungsstationen und auf Forschungsflugzeugen) ist bereits in Vorbereitung. Eine Nutzung des CI-APITOF auch auf dem deutschen Forschungsflugzeug HALO zur Messung von gasförmiger Schwefelsäure, HOMs, Ammoniak und Aminen und zur Untersuchung von Aerosolnukleationsprozessen in der freien Troposphäre soll in mittelfristiger Zukunft von uns als Teil der Messkampagne CAFE-BRAZIL verwirklicht werden. Der Projektnehmer möchte auch gerne in der Zukunft im Rahmen des ACTRIS-D-Projekts ähnliche Untersuchungen zur Oxidationschemie und zur Cluster- und Aerosolbildung mit Hilfe von langfristigen Messungen am Taunusobservatorium durchführen.

# 5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Vor allem ein Ergebnis an anderer Stelle hat die Arbeiten im Projekt wesentlich beeinflusst: Durch Crounse et al., Phys. Chem. Lett., 2013, wurde der Mechanismus der schnellen Auto-Oxidation von organischen Peroxyradikalen beschrieben und darauf aufbauend wurde von Ehn et al., Nature, 2014, erstmals die Auto-Oxidation von Terpen-Abbauprodukten mit anschließender Aerosolbildung durch ELVOCs (Extremely Low Volatility Organic Compounds) beschrieben. Dieser Auto-Oxidationsmechanismus war ein wesentlicher Schlüssel zum Verständnis der schnellen Aerosolbildung durch rein organische Abbauprodukte ohne Einfluss von Schwefelsäure, die vom CLOUD-Konsortium im Mai 2016 in *Nature* publiziert wurde (Kirkby et al., Nature, 2016).

Im Verlaufe des Projekts wurde das kommerzielle Gerät FIGAERO zur Kompositionsanalyse von Aerosolpartikeln neu verfügbar (Lopez-Hilfiker, AMT, 2014). Ein solches Gerät wurde dem CLOUD-Konsortium von der Firma Aerodyne für Messungen im Rahmen der CLOUD-Kampagnen ausgeliehen (Betrieb durch CLOUD-Partner CERN). So konnten simultane Messungen von TD-DMA und FIGAERO durchgeführt werden. Die Vergleiche sind vielversprechend, ein Manuskript hierzu befindet sich in Vorbereitung.

#### 6. Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die Ergebnisse wurden bereits umfangreich publiziert. Es sind im Rahmen des CLOUD-12 Projekts 13 Erstautorpublikationen und 16 Publikationen als Koautoren erfolgt. Weitere Publikationen sind in Vorbereitung. Die sechs Publikationen Almeida et al., 2013, Riccobono et al., 2014, Duplissy et al., 2016, Kirkby et al., 2016, Tröstl et al., 2016, und Bianchi et al., 2016, sind alle von Thomson Reutters ISI Webof Science als **"highly cited"**-Publikationen eingestuft (d.h. bestes 1% der Zitierhäufigkeit), die letzteren drei Publikationen werden derzeit sogar als **"hot paper"** gelistet, d.h. sie gehören aktuell nach der Zitierhäufigkeit zu den besten 0.1% der Paper in den Geowissenschaften (ISI Web of Science, Januar 2017).

#### Liste der Publikationen

#### Begutachtete CLOUD-12 Veröffentlichungen mit Erstautoren Goethe-Universität Frankfurt:

#### 2014

Almeida, J., S. Schobesberger, A. Kurten, I.K. Ortega, O. Kupiainen-Maatta, A.P. Praplan, A. Adamov, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, N.M. Donahue, A. Downard, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, R.C. Flagan, A. Franchin, R. Guida, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, H. Henschel, T. Jokinen, H. Junninen, M. Kajos, J. Kangasluoma, H. Keskinen, A. Kupc, T. Kurten, A.N. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, M. Leiminger, J. Leppa, V. Loukonen, V. Makhmutov, S. Mathot, M.J. McGrath, T. Nieminen, T. Olenius, A. Onnela, T. Petaja, F. Riccobono, I. Riipinen, M. Rissanen, L. Rondo, T. Ruuskanen, F.D. Santos, N. Sarnela, S. Schallhart, R. Schnitzhofer, J.H. Seinfeld, M. Simon, M. Sipila, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, J. Trostl, G. Tsagkogeorgas, P. Vaattovaara, Y. Viisanen, A. Virtanen, A. Vrtala, P.E. Wagner, E. Weingartner, H. Wex, C. Williamson, D. Wimmer, P.L. Ye, T. Yli-Juuti, K.S. Carslaw, M. Kulmala, J. Curtius, U. Baltensperger, D.R. Worsnop, H. Vehkamaki, and J. Kirkby, Molecular understanding of sulphuric acidamine particle nucleation in the atmosphere. *Nature*, 502, 359-+, doi: 10.1038/Nature12663, 2013.

Kürten, A., T. Jokinen, M. Simon, M. Sipila, 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. Petaja, A.P. Praplan, F. Riccobono, M.P. Rissanen, L. Rondo, S. Schobesberger, J.H. Seinfeld, G. Steiner, A. Tome, J. Trostl, P.M. Winkler, C. Williamson, D. Wimmer, P.L. Ye, U. Baltensperger, K.S. Carslaw, M. Kulmala, D.R. Worsnop, and J. Curtius, Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid-dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 111, 15019-15024, doi: <u>10.1073/pnas.1404853111</u>, 2014.

Rondo, L., A. Kürten, S. Ehrhart, S. Schobesberger, A. Franchin, H. Junninen, T. Petaja, M. Sipila, D.R. Worsnop, and J. Curtius, Effect of ions on the measurement of sulfuric acid in the CLOUD experiment at CERN, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 3849-3859, doi: <u>10.5194/amt-7-3849-2014</u>, 2014.

2015

- Kürten, A., Williamson, C., Almeida, J., Kirkby, J., and Curtius, J., On the derivation of particle nucleation rates from experimental formation rates, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4063–4075, doi: <u>10.5194/acp-15-4063-2015</u>, 2015a.
- Kürten, A., S. Münch, L. Rondo, F. Bianchi, J. Duplissy, T. Jokinen, H. Junninen, N. Sarnela, S. Schobesberger, M. Simon, M. Sipila, J. Almeida, A. Amorim, J. Dommen, N.M. Donahue, E.M. Dunne, R.C. Flagan, A. Franchin, J. Kirkby, A. Kupc, V. Makhmutov, T. Petaja, A.P. Praplan, F. Riccobono, G. Steiner, A. Tome, G. Tsagkogeorgas, P.E. Wagner, D. Wimmer, U. Baltensperger, M. Kulmala, D.R. Worsnop, and J. Curtius, Thermodynamics of the formation of sulfuric acid dimers in the binary (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O) and ternary (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O–NH<sub>3</sub>) system, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10701–10721, 10.5194/acp-15-10701-2015, 2015b.
- Wimmer, D., K. Lehtipalo, T. Nieminen, J. Duplissy, S. Ehrhart, J. Almeida, L. Rondo, A. Franchin, F. Kreissl, F. Bianchi, H.E. Manninen, M. Kulmala, J. Curtius, and T. Petaja, Technical Note: Using DEG-CPCs at upper tropospheric temperatures, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7547–7555, doi: <u>10.5194/acp-15-7547-2015</u>, 2015.

2016

- Ehrhart, S., L. Ickes, J. Almeida, A. Amorim, P. Barmet, F. Bianchi, J. Dommen, E.M. Dunne, J Duplissy, A Franchin, J Kangasluoma, J. Kirkby, A. Kürten, A. Kupc, K. Lehtipalo, T. Nieminen, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Steiner, A. Tome, D. Wimmer, U. Baltensperger, P.E. Wagner, and J. Curtius, Comparison of the SAWNUC model with CLOUD measurements of sulphuric acid-water nucleation, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 121, 12,401–12,414, doi: 10.1002/2015JD023723, 2016.
- Heinritzi, M., M. Simon, G. Steiner, A.C. Wagner, A. Kürten, A. Hansel, and J. Curtius, Characterization of the mass dependent transmission efficiency of a CIMS, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1449–1460, doi:10.5194/amt-9-1449-2016, 2016.
- Kirkby, J., J. Duplissy, K. Sengupta, C. Frege, H. Gordon, C. Williamson, M. Heinritzi, M. Simon, C. Yan, J. Almeida, J. Tröstl, T. Nieminen, I.K. Ortega, R. Wagner, A. Adamov, A. Amorim, A.-K. Bernhammer, F. Bianchi, M. Breitenlechner, S. Brilke, X. Chen, J. Craven, A. Dias, S. Ehrhart, R.C. Flagan, A. Franchin, C. Fuchs, R. Guida, J. Hakala, C.R. Hoyle, T. Jokinen, H. Junninen, J. Kangasluoma, J. Kim, M. Krapf, A. Kürten, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, V. Makhmutov, S. Mathot, U. Molteni, A. Onnela, O. Peräkylä, F. Piel, T. Petäjä, A.P. Praplan, K. Pringle, A. Rap, N.A.D. Richards, I. Riipinen, M.P. Rissanen, L. Rondo, N. Sarnela, S. Schobesberger, C.E. Scott, J.H. Seinfeld, M. Sipilä, G. Steiner, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, A. Virtanen, A.L. Vogel, A. Wagner, P.E. Wagner, E. Weingartner, D. Wimmer, P.M. Winkler, P. Ye, X. Zhang, A. Hansel, J. Dommen, N.M. Donahue, D.R. Worsnop, U. Baltensperger, M. Kulmala, K.S. Carslaw, and J. Curtius, Ion-induced nucleation of pure biogenic particles, *Nature*, 533, 522-526, doi 10.1038/nature17953, 2016.
- Kürten, A., F. Bianchi, Almeida, O Kupiainen-Määttä, EM. Dunne, J Duplissy, C Williamson, P Barmet, M Breitenlechner, J. Dommen, N.M. Donahue, Richard 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, and J. Curtius, Experimental particle formation rates spanning tropospheric conditions of sulfuric acid, ammonia, ions, and temperature, J. Geophys. Res. Atmos., 121, 12377–12400, doi:10.1002/2015JD023908, 2016a.
- Kürten, A., A. Bergen, M. Heinritzi, M. Leiminger, V. Lorenz, F. Piel, M. Simon, R. Sitals, A. Wagner, and J. Curtius, Observation of new particle formation and measurement of sulfuric acid, ammonia, amines and highly oxidized molecules using nitrate CI-APi-TOF at a rural site in central Germany, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 12793-12813, <u>doi: 10.5194/acp-16-12793-2016</u>, 2016b.
- Rondo, L., S. Ehrhart, A. Kürten, A. Adamov, F. Bianchi, M. Breitenlechner, J. Duplissy, A. Franchin, J. Dommen, N.M. Donahue, E.M. Dunne, R.C. Flagan, J. Hakala, A. Hansel, H. Keskinen, J. Kim, T. Jokinen, K. Lehtipalo, M. Leiminger, A. Praplan, F. Riccobono, M.P. Rissanen, N. Sarnela, S. Schobesberger, M. Simon, M. Sipilä, J.N. Smith, A. Tomé, J. Tröstl, G. Tsagkogeorgas, P. Vaattovaara, P.M. Winkler, C. Williamson, D. Wimmer, U. Baltensperger, J. Kirkby, M. Kulmala, T. Petäjä, D.R. Worsnop, and J. Curtius, Effect of dimethylamine on the gas phase sulfuric acid concentration measured by Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS), *J. Geophys. Res. Atmos.*, doi:10.1002/2015JD023868, 2016.
- Simon, M. Heinritzi, S. Herzog, M. Leiminger, F. Bianchi, A. Praplan, J. Dommen, J. Curtius, and A. Kürten, Detection of dimethylamine in the low pptv range using nitrate Chemical Ionization-Atmospheric Pressure interface-Time Of Flight (CI-APi-TOF) mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 2135–2145, <u>doi:10.5194/amt-9-2135-2016</u>, 2016.
- J. Kirkby und J. Almeida sind sowohl Angehörige der Goethe-Universität Frankfurt als auch des CERN.

### Begutachtete CLOUD-Veröffentlichungen mit Koautoren von der Goethe-Universität Frankfurt und CLOUD-12 acknowledgement:

#### 2014

- Bianchi, F., A.P. Praplan, N. Sarnela, J. Dommen, A. Kuerten, I.K. Ortega, S. Schobesberger, H. Junninen, M. Simon, J. Troestl, T. Jokinen, M. Sipila, A. Adamov, A. Amorim, J. Almeida, M. Breitenlechner, J. Duplissy, S. Ehrhart, R.C. Flagan, A. Franchin, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, J. Kangasluoma, H. Keskinen, J. Kim, J. Kirkby, A. Laaksonen, M.J. Lawler, K. Lehtipalo, M. Leiminger, V. Makhmutov, S. Mathot, A. Onnela, T. Petaja, F. Riccobono, M.P. Rissanen, L. Rondo, A. Tome, A. Virtanen, Y. Viisanen, C. Williamson, D. Wimmer, P.M. Winkler, P. Ye, J. Curtius, M. Kulmala, D.R. Worsnop, N.M. Donahue, and U. Baltensperger, Insight into Acid-Base Nucleation Experiments by Comparison of the Chemical Composition of Positive, Negative, and Neutral Clusters, *Environm. Sci. Tech.*, 48, 13675-13684, doi: 10.1021/es502380b, 2014.
- Riccobono, F., S. Schobesberger, C.E. Scott, J. Dommen, I.K. Ortega, L. Rondo, J. Almeida, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, A. Downard, E.M. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, R.C. Flagan, A. Franchin, A. Hansel, H. Junninen, M. Kajos, H. Keskinen, A. Kupc, A. Kurten, A.N. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, V. Makhmutov, S. Mathot, T. Nieminen, A. Onnela, T. Petaja, A.P. Praplan, F.D. Santos, S. Schallhart, J.H. Seinfeld, M. Sipila, D.V. Spracklen, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, G. Tsagkogeorgas, P. Vaattovaara, Y. Viisanen, A. Vrtala, P.E. Wagner, E. Weingartner, H. Wex, D. Wimmer, K.S. Carslaw, J. Curtius, N.M. Donahue, J. Kirkby, M. Kulmala, D.R. Worsnop, and U. Baltensperger, Oxidation Products of Biogenic Emissions Contribute to Nucleation of Atmospheric Particles, *Science*, 344, 717-721, doi:10.1126/science.1243527, 2014.

#### 2015

- Franchin, A., S. Ehrhart, J. Leppä, T. Nieminen, S. Gagné, S. Schobesberger, D. Wimmer, J. Duplissy, F. Riccobono, E. Dunne, L. Rondo, A. Downard, F. Bianchi, A. Kupc, G. Tsagkogeorgas, K. Lehtipalo, H.E. Manninen, J. Almeida, A. Amorim, P.E. Wagner, A. Hansel, J. Kirkby, A. Kürten, N.M. Donahue, V. Makhmutov, S. Mathot, A. Metzger, T. Petäjä, R. Schnitzhofer, M. Sipilä, Y. Stozhkov, A. Tomé, V.M. Kerminen, K. Carslaw, J. Curtius, U. Baltensperger, and M. Kulmala, Experimental investigation of ion-ion recombination at atmospheric conditions. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7203-7216, doi:10.5194/acp-15-7203-2015, 2015.
- Praplan, A.P., S. Schobesberger, F. Bianchi, M.P. Rissanen, M. Ehn, T. Jokinen, H. Junninen, A. Adamov, A. Amorim, J. Dommen, J. Duplissy, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, J. Kangasluoma, J. Kirkby, M. Krapf, A. Kuerten, K. Lehtipalo, F. Riccobono, L. Rondo, N. Sarnela, M. Simon, A. Tome, J. Troestl, P.M. Winkler, C. Williamson, P. Ye, J. Curtius, U. Baltensperger, N.M. Donahue, M. Kulmala, and D.R. Worsnop, Elemental composition and clustering behaviour of pinene oxidation products for different oxidation conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4145–4159, doi: <u>10.5194/acp-15-4145-2015</u>, 2015.
- Schobesberger, S., A. Franchin, F. Bianchi, L. Rondo, J. Duplissy, A. Kuerten, I.K. Ortega, A. Metzger, R. Schnitzhofer, J. Almeida, A. Amorim, J. Dommen, E.M. Dunne, M. Ehn, S. Gagne, L. Ickes, H. Junninen, A. Hansel, V.M. Kerminen, J. Kirkby, A. Kupc, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, S. Mathot, A. Onnela, T. Petaja, F. Riccobono, F.D. Santos, M. Sipila, A. Tome, G. Tsagkogeorgas, Y. Viisanen, P.E. Wagner, D. Wimmer, J. Curtius, N.M. Donahue, U. Baltensperger, M. Kulmala, and D.R. Worsnop., On the composition of ammonia-sulfuric-acid ion clusters during aerosol particle formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 55-78, doi: 10.5194/acp-15-55-2015, 2015.

#### 2016

- Bianchi, F., 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. Worsnop, M. Kulmala, J. Dommen, U. Baltensperger, New particle formation in the free troposphere: a question of chemistry and timing, *Science*, 282, 89-92, doi: 10.1126/science.aad5456, 2016.
- Dunne, E.M., H. Gordon, A. Kürten, J. Almeida, J. Duplissy, C. Williamson, I.K. Ortega, K.J. Pringle, A. Adamov, U. Baltensperger, P. Barmet, F. Benduhn, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. Clarke, J. Curtius, J. Dommen, N.M. Donahue, S. Ehrhart, R.C. Flagan, A. Franchin, R. Guida, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, T. Jokinen, J. Kangasluoma, J. Kirkby, M. Kulmala, A. Kupc, M.J. Lawler, K. Lehtipalo, V. Makhmutov, G. Mann, S. Mathot, J. Merikanto, P. Miettinen, A. Nenes, A. Onnela, A. Rap, C.L.S. Reddington, F. Riccobono, N.A.D. Richards, M.P. Rissanen, L. Rondo, N. Sarnela, S. Schobesberger, K. Sengupta, M. Simon, M. Sipilä, J.N. Smith, Y. Stozkhov, A. Tomé, J. Tröstl, P.E. Wagner, D. Wimmer, P.M. Winkler, D.R. Worsnop, and K.S. Carslaw, Global atmospheric particle formation from CERN CLOUD measurements, *Science*, 354, 1119-1124, doi: 10.1126/science.aaf2649, 2016.
- Duplissy, J., 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. Määttänen, 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, and M. Kulmala, Effect of ions on sulfuric acid-water binary particle formation: 2. Experimental data and comparison with QC-normalized classical nucleation theory, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 121, 1752–1775, doi: 10.1002/2015JD023539, 2016.

- Gordon, H., K. Sengupta, A. Rap, J. Duplissy, C. Frege, C. Williamson, M. Heinritzi, M. Simon, C. Yan, J. Almeida, J. Trostl, T. Nieminen, I.K. Ortega, R. Wagner, E.M. Dunne, A. Adamov, A. Amorim, A.K. Bernhammer, F. Bianchi, M. Breitenlechner, S. Brilke, X.M. Chen, J.S. Craven, A. Dias, S. Ehrhart, L. Fischer, R.C. Flagan, A. Franchin, C. Fuchs, R. Guida, J. Hakala, C.R. Hoyle, T. Jokinen, H. Junninen, J. Kangasluoma, J. Kim, J. Kirkby, M. Krapf, A. Kurten, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, V. Makhmutov, S. Mathot, U. Molteni, S.A. Monks, A. Onnela, O. Perakyla, F. Piel, T. Petaja, A.P. Praplanh, K.J. Pringle, N.A.D. Richards, M.P. Rissanen, L. Rondo, N. Sarnela, S. Schobesberger, C.E. Scott, J.H. Seinfeldo, S. Sharma, M. Sipila, G. Steiner, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, A. Virtaneni, A.L. Vogel, A.C. Wagner, P.E. Wagner, E. Weingartner, D. Wimmer, P.M. Winkler, P.L. Ye, X. Zhang, A. Hansel, J. Dommen, N.M. Donahue, D.R. Worsnop, U. Baltensperger, M. Kulmala, J. Curtius, and K.S. Carslaw, Reduced anthropogenic aerosol radiative forcing caused by biogenic new particle formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113, 12053-12058, doi: 10.1073/pnas.1602360113, 2016.
- Hoyle, C.R., C. Fuchs, E. Jarvinen, H. Saathoff, A. Dias, I. El Haddad, M. Gysel, S.C. Coburn, J. Trostl, A.K. Bernhammer, F. Bianchi, M. Breitenlechner, J.C. Corbin, J. Craven, N.M. Donahue, J. Duplissy, S. Ehrhart, C. Frege, H. Gordon, N. Hoppel, M. Heinritzi, T.B. Kristensen, U. Molteni, L. Nichman, T. Pinterich, A.S.H. Prevot, M. Simon, J.G. Slowik, G. Steiner, A. Tome, A.L. Vogel, R. Volkamer, A.C. Wagner, R. Wagner, A.S. Wexler, C. Williamson, P.M. Winkler, C. Yan, A. Amorim, J. Dommen, J. Curtius, M.W. Gallagher, R.C. Flagan, A. Hansel, J. Kirkby, M. Kulmala, O. Mohler, F. Stratmann, D.R. Worsnop, and U. Baltensperger, Aqueous phase oxidation of sulphur dioxide by ozone in cloud droplets, *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1693–1712, doi:10.5194/acp-16-1693-2016, 2016.
- Ignatius, K., T.B. Kristensen, E. Järvinen, L. Nichman, C. Fuchs, H. Gordon, P. Herenz, C.R. Hoyle, J. Duplissy, S. Garimella, A. Dias, C. Frege, N. Höppel, J. Tröstl, R. Wagner, C. Yan, A. Amorim, U. Baltensperger, J. Curtius, N.M. Donahue, M.W. Gallagher, J. Kirkby, M. Kulmala, O. Möhler, H. Saathoff, M. Schnaiter, A. Tomé, A. Virtanen, D. Worsnop, and F. Stratmann, Heterogeneous ice nucleation of viscous secondary organic aerosol produced from ozonolysis of α-pinene, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 6495-6509, doi:10.5194/acp-16-6495-2016, 2016.
- Järvinen, E., K. Ignatius, L. Nichman, T.B. Kristensen, C. Fuchs, C.R. Hoyle, N. Höppel, J.C. Corbin, J. Craven, J. Duplissy, S. Ehrhart, I. El Haddad, C. Frege, H. Gordon, T. Jokinen, P. Kallinger, J. Kirkby, A. Kiselev, K.H. Naumann, T. Petäjä, T. Pinterich, A.S.H. Prevot, H. Saathoff, T. Schiebel, K. Sengupta, M. Simon, J.G. Slowik, J. Tröstl, A. Virtanen, P. Vochezer, S. Vogt, A.C. Wagner, R. Wagner, C. Williamson, P.M. Winkler, C. Yan, U. Baltensperger, N.M. Donahue, R.C. Flagan, M. Gallagher, A. Hansel, M. Kulmala, F. Stratmann, D.R. Worsnop, O. Möhler, T. Leisner, and M. Schnaiter, Observation of viscosity transition in *α* -pinene secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4423–4438, doi:10.5194/acp-16-4423-2016, 2016.
- Kim, J., L. Ahlm, T. Yli-Juuti, M. Lawler, H. Keskinen, J. Tröstl, S. Schobesberger, J. Duplissy, A. Amorim, F. Bianchi, N.M. Donahue, R.C. Flagan, J. Hakala, M. Heinritzi, T. Jokinen, A. Kürten, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, P. Miettinen, T. Petäjä, M.P. Rissanen, L. Rondo, K. Sengupta, M. Simon, A. Tomé, C. Williamson, D. Wimmer, P.M. Winkler, S. Ehrhart, P. Ye, J. Kirkby, J. Curtius, M. Kulmala, K.E.J. Lehtinen, J.N. Smith, I. Riipinen, and A. Virtanen, Hygroscopicity of nanoparticles produced from homogeneous nucleation in the CLOUD experiments. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 293-304, doi:10.5194/acp-16-293-2016, 2016.
- Lehtipalo, K., L. Rondo, J. Kontkanen, S. Schobesberger, T. Jokinen, N. Sarnela, A. Kürten, S. Ehrhart, A. Franchin, T. Nieminen, F. Riccobono, M. Sipila, T. Yli-Juuti, J. Duplissy, A. Adamov, L. Ahlm, J. Almeida, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, J. Dommen, A. Downard, E. Dunne, R. Flagan, R. Guida, J. Hakala, A. Hansel, W. Jud, J. Kangasluoma, V.-M. Kerminen, H. Keskinen, J. Kim, J. Kirkby, A. Kupc, O. Kupiainen-Maatta, A. Laaksonen, M. Lawler, M. Leiminger, S. Mathot, T. Olenius, I. Ortega, A. Onnela, T. Petäjä, A. Praplan, M. Rissanen, T. Ruuskanen, F. Santos, S. Schallhart, R. Schnitzhofer, M. Simon, J. Smith, J. Troestl, G. Tsagkogeorgas, A. Tome, P. Vaattovaara, H. Vehkamaki, A. Vrtala, P. Wagner, C. Williamson, D. Wimmer, P. Winkler, A. Virtanen, N. Donahue, K. Carslaw, U. Baltensperger, I. Riipinen, J. Curtius, D. Worsnop, and M. Kulmala, The effect of acid-base clustering on the growth of atmospheric nano-particles, *Nature Communications*, 7, 11594, doi:10.1038/ncomms11594, 2016.
- Nichman, L., C. Fuchs, E. Järvinen, K. Ignatius, N.F. Höppel, A. Dias, M. Heinritzi, M. Simon, J. Tröstl, A.C. Wagner, R. Wagner, C. Williamson, C. Yan, P.J. Connolly, J.R. Dorsey, J. Duplissy, S. Ehrhart, C. Frege, H. Gordon, C.R. Hoyle, T.B. Kristensen, G. Steiner, N. McPherson Donahue, R. Flagan, M.W. Gallagher, J. Kirkby, O. Möhler, H. Saathoff, M. Schnaiter, F. Stratmann, and A. Tomé, Phase transition observations and discrimination of small cloud particles by light polarization in expansion chamber experiments, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3651-3664,, <u>doi:10.5194/acp-16-3651-2016</u>, 2016.
- Tröstl, J., 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. Tome, 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, and U. Baltensperger, Low-volatility organic compounds are key to initial particle growth in the atmosphere, *Nature*, doi 10.1038/nature18271, 2016.

#### Weitere Publikationen sind derzeit in Vorbereitung:

Bühner, B., et al., Development of an automated adiabatic expansion-type condensation nucleus counter for the detection of nano-particles at low temperatures, Atmos. Meas. Tech., in preparation.

- Wagner, A., et al., The Thermo-Desorption Differential Mobility Analyzer for size-selective measurements of the chemical composition of nano-particles, Atmos Meas Tech., in preparation.
- Wagner, A., et al, Intercomparison of nano-particle composition measurements by a FIGAERO instrument and a Thermo-Desorption Differential Mobility Analyzer, Atmos. Chem. Phys, in preparation.
- Fuchs, C., et al., Vapour wall loss correction of SOA mass yields at sub-saturated conditions in the CLOUD chamber: Assessing the effect of NOx, relative humidity and temperature on SOA yields, Atmos. Chem Phys., in preparation.