

ΠΡΟΒΛΕΠΟΝΤΑΣ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Κ.Σ. Καραδήμα^{1,2*}, Σ.Ν. Πανδής^{1,2}

¹Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, ΙΕΧΜΗ/ΙΤΕ, Πλατάνι Πατρών, Ελλάδα

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*kkaradima@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάμε ατμοσφαιρικά νανοσωματίδια ποικίλης σύστασης (τόσο σε οργανικά όσο και σε ανόργανα συστατικά) υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες με τη βοήθεια της μοριακής δυναμικής. Τα εξεταζόμενα σωματίδια περιέχουν ανόργανες και οργανικές ενώσεις σε κλάσματα παρόμοια με αυτά που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Τα οργανικά συστατικά που χρησιμοποιούνται συναντώνται σε πρωτογενές (π.χ. γραμμικά αλκάνια) ή δευτερογενές οργανικό αεροζόλ. Σαν συστατικά του δευτερογενούς οργανικού αεροζόλ συμπεριλαμβάνονται προϊόντα διαφόρων σταδίων οξείδωσης (π.χ. cis-πινονικό οξύ/CPA αλλά και 3-μεθύλο-1,2,3-βουτανιοτρίκαρβοξυλικό οξύ/MBTCA). Οι μελετώμενες οργανικές ενώσεις προέρχονται επίσης τόσο από βιογενείς όσο και από ανθρωπογενείς πηγές και χρησιμοποιούνται μεμονωμένα ή σε μίγματα. Σκοπός είναι να μελετηθεί η επίδραση της χημικής σύστασης στη μορφολογία των νανοσωματιδίων, στην τοπική κατανομή των επιμέρους συστατικών εντός του σωματιδίου, αλλά και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων μεταβάλλεται χωρικά και χρονικά και συνήθως περιλαμβάνει τόσο ανόργανα (συμπεριλαμβανομένου του νερού) όσο και οργανικά συστατικά^[1]. Το μεγάλο πλήθος των οργανικών ενώσεων που συμμετέχουν στις ατμοσφαιρικές διεργασίες όπως και το εύρος των ιδιοτήτων από τις οποίες αυτές χαρακτηρίζονται δυσχεραίνουν τη μελέτη και την κατανόηση του ρόλου του οργανικού αεροζόλ στο περιβάλλον, το κλίμα αλλά και την ανθρώπινη υγεία^[2]. Οι ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων αλλάζουν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου λόγω της συμμετοχής τους σε φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα^[2] και οδηγούν σε μεταβολή της μάζας και της σύστασής τους. Η μορφολογία και η τοπική δομή των ατμοσφαιρικών σωματιδίων καθορίζουν σημαντικά τις παραπάνω διεργασίες και επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αεροζόλ. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν πως συγκεκριμένες μορφολογίες μπορούν να επηρεάσουν τη μεταφορά μάζας τόσο εντός των σωματιδίων όσο από και προς την αέρια φάση^[3], το ρυθμό των ετερογενών αντιδράσεων^[3], το χρόνο ζωής του αεροζόλ, ή τις οπτικές ιδιότητές του.

Ένα μεγάλο εύρος μορφολογιών έχει πλέον παρατηρηθεί στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, από ομογενείς, έως ετερογενείς με εγκλεισμούς, ή ακόμη και διαχωρισμένες υγρές φάσεις. Ειδικά ο διαχωρισμός υγρών φάσεων έχει μελετηθεί εκτεταμένα^[4]. Από τους σημαντικότερους παράγοντες για την ύπαρξη αυτού του διαχωρισμού κρίνονται, ο λόγος O:C των οργανικών συστατικών στη σωματιδιακή φάση, ο τύπος τους (χαρακτηριστικές ομάδες και πλήθος αυτών), καθώς και η σχετική υγρασία^[4]. Η ύπαρξη σωματιδίων στην ατμόσφαιρα με μορφολογίες που αποκλίνουν αυτής με καλά αναμεμιγμένα τα επιμέρους συστατικά θέτει σημαντικά ερωτήματα για τον τρόπο με τον οποίο μελετάμε ως τώρα τα αεροζόλ και τις ιδιότητές τους.

Η μέθοδος προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (ΜΔ) μπορεί να παρέχει σημαντική πληροφορία για τη μορφολογία σωματιδίων διαμέτρου μερικών νανομέτρων. Έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για μελέτη ατμοσφαιρικών συστημάτων δύο συστατικών, αλλά δεν έχουν ως τώρα εξεταστεί συστηματικά νανοσωματίδια πολλών συστατικών και δεν έχουν διερευνηθεί οι συνθήκες που επηρεάζουν τη μορφολογία και τη μικροδομή σωματιδίων αυτής της κλίμακας. Για

το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία εξετάζονται σωματίδια που αποτελούνται από μίγματα οργανικών και ανόργανων συστατικών σε προκαθορισμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας. Τα σωματίδια αυτά αντιστοιχούν σε φρέσκο και γηρασμένο, πρωτογενές ή δευτερογενές οργανικό αεροζόλ. Στόχος είναι η μελέτη της μορφολογίας αυτών των νανοσωματιδίων, της τοπικής μικροδομής τους, αλλά και των αλληλεπιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό αυτών των δομών.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ, ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται αντιπροσωπευτικές οργανικές ενώσεις με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που απαντώνται σε ατμοσφαιρικά σωματίδια^[5-6]. Ειδικότερα, μελετώνται το *cis*-πινονικό οξύ (CPA), το 3-μεθύλο-1,2,3-βουτανοτρίκαρβοξυλικό οξύ (MBTCA), και τα γραμμικά αλκάνια εικοσάνιο, τετρακοσάνιο και τριαντάνιο. Τα CPA και MBTCA δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα με την οξειδωση των μονοτερπενίων, τα οποία εκπέμπονται από βιογενείς πηγές και μπορούν να σχηματίσουν διαλύματα με το νερό. Τα εξεταζόμενα αλκάνια προέρχονται τόσο από βιογενείς όσο και από ανθρωπογενείς πηγές και δε διαλύονται στο νερό. Τα οργανικά συστατικά χρησιμοποιούνται είτε μεμονωμένα είτε ως μίγματα. Ως ανόργανα συστατικά χρησιμοποιούνται ιόντα θειικού αμμωνίου και νερό. Το οργανικό κλάσμα μάζας ποικίλει (10–400 μόρια, ή 7–82% οργανικής ξηρής μάζας), όπως και η σχετική υγρασία (388–3181 μόρια νερού στη σωματιδιακή φάση, ή 39–89% σχετική υγρασία, ενώ οι ποσότητες των ιόντων διατηρούνται σταθερές (200 θειικά ιόντα και 400 ιόντα αμμωνίου). Για την αέρια φάση χρησιμοποιούνται μόρια αζώτου και οξυγόνου στη στοιχειομετρία που απαντώνται στην ατμόσφαιρα (300–900 μόρια συνολικά).

Όλα τα μόρια και τα ιόντα, όπως και οι αρχικές απεικονίσεις των προσομοιούμενων συστημάτων σχεδιάζονται με το εμπορικό λογισμικό M.A.P.S.. Αρχικά όλα τα συστατικά τοποθετούνται τυχαία σε ένα κυβικό κελί προσομοίωσης και στη συνέχεια το προς προσομοίωση σύστημα υποβάλλεται σε ελαχιστοποίηση ενέργειας για την απαλοιφή πιθανόν ατομικών αλληλοεπικαλύψεων. Έπειτα, το προς εξέταση σύστημα προσομοιώνεται με τη μέθοδο προσομοίωσης μοριακής δυναμικής πλήρους ατομιστικής λεπτομέρειας στο στατιστικό σύνολο NpT , σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 320 K. Στις προσομοιώσεις γίνεται χρήση του Nosé–Hoover θερμοστάτη–βαροστάτη και επιβάλλονται περιοδικές συνθήκες και στις τρεις διαστάσεις. Οι εξισώσεις κίνησης επιλύονται με τον *velocity–Verlet* αλγόριθμο ολοκλήρωσης με χρονικό βήμα 1 fs. Οι προσομοιώσεις εκτελούνται με το ανοικτού–κώδικα πακέτο L.A.M.M.P.S.. Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης είναι 60 ns, ενώ οι θέσεις και ταχύτητες των ατόμων αποθηκεύονται κάθε 10 ps.

Στις προσομοιώσεις γίνεται χρήση του δυναμικού πλήρους ατομιστικής λεπτομέρειας O.P.L.S., εκτός των ατομικών φορτίων των θειικών ιόντων^[5]. Για τα μόρια του νερού εφαρμόζεται το μοντέλο SPC/E, ενώ για τα μόρια του αζώτου και του οξυγόνου επιλέγεται ένα μοντέλο 2–κέντρων αλληλεπίδρασης. Οι δεσμοί και οι γωνίες στα μόρια του νερού, αλλά και οι δεσμοί των μορίων του αζώτου και του οξυγόνου διατηρούνται σταθεροί με τον αλγόριθμο SHAKE. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με τη μέθοδο P.P.P.M. με ακτίνα υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων στον πραγματικό χώρο έως τα 14 Å και στον ορθογώνιο Fourier χώρο πέραν των 14 Å. Για τις δυνάμεις van der Waals επιλέγεται το δυναμικό Lennard–Jones 12–6 σε συνδυασμό με συνάρτηση μεταγωγής–μετατόπισης με εσωτερική και εξωτερική ακτίνα αποκοπής 12 Å και 14 Å αντίστοιχα.

Το σύστημα αφήνεται έως να σχηματισθεί ένα μοναδικό σωματίδιο, κάτι που λαμβάνει χώρα συνήθως στα πρώτα 10 ns, και καταλήγει σε ισορροπία στα επόμενα 20–30 ns. Ωστόσο μόνο τα τελευταία 10 ns χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν μόνο πλήρως χαλαρωμένες απεικονίσεις. Ο όγκος και η μέση πυκνότητα του σωματιδίου υπολογίζονται με τη βοήθεια των τριών ημιαξόνων του

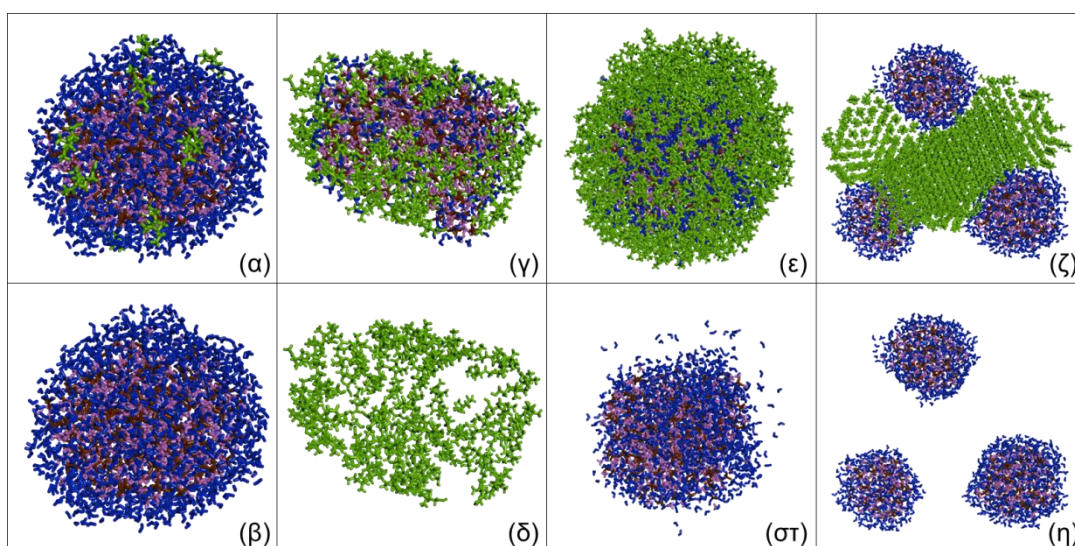
ελλειψοειδούς σχήματος με το οποίο προσεγγίζεται τα σχηματιζόμενο σωματίδιο (ως μη σφαιρικό κατά κανόνα). Από τη μέση πυκνότητα και θεωρώντας ένα ισοδύναμο σφαιρικό σωματίδιο υπολογίζεται η υγρή διάμετρος (λαμβάνει υπόψη και τα μόρια νερού στο σωματίδιο).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η πυκνότητα των εξεταζόμενων σωματιδίων ποικίλει ανάλογα με τη σύσταση και κυμαίνεται από 0.9–1.4 g cm⁻³, με την πλειοψηφία των σωματιδίων να έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 1.2 g cm⁻³. Το μικρότερο σωματίδιο έχει ισοδύναμη διάμετρο 4.3 nm, και το μεγαλύτερο 8 nm. Ο παράγοντας σχετικής ανισοτροπίας (τιμή μηδέν αντιστοιχεί σε σφαίρα και τιμή ένα σε σχήμα γραμμικής συμμετρίας) είναι αρκετά χαμηλός με μέγιστη τιμή 0.27, ενώ τα σωματίδια γίνονται πιο συμμετρικά καθώς αυξάνεται η σχετική υγρασία. Η συμπεριφορά αυτή εξαρτάται ωστόσο από τη σύσταση του σωματιδίου (π.χ. η παρουσία των αλκανίων ή η αυξημένη οργανική μάζα μειώνουν τη συμμετρία των σωματιδίων).

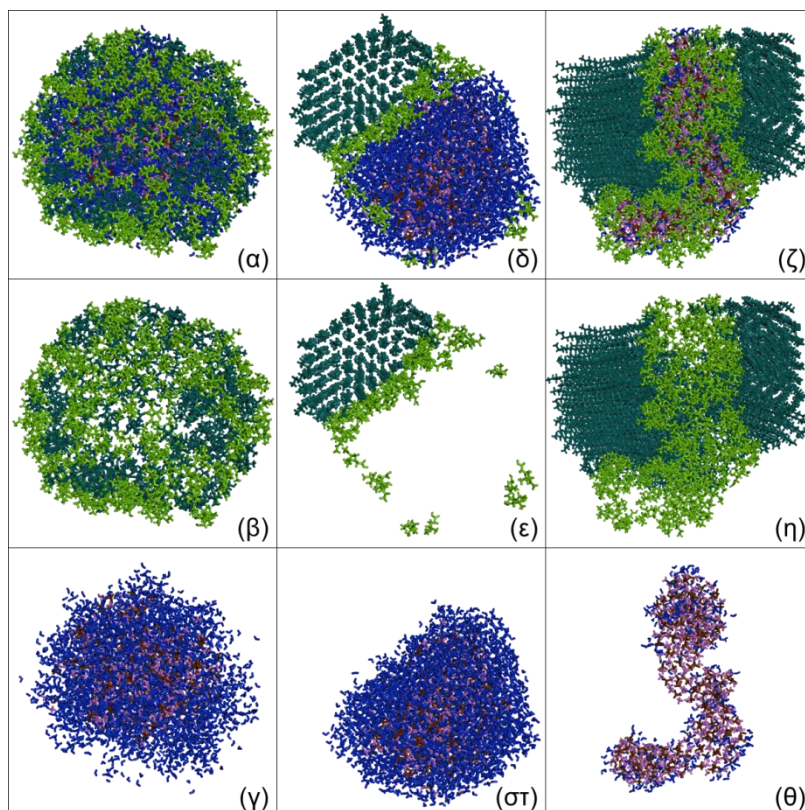
Για σωματίδια μικρού οργανικού κλάσματος ξηρής μάζας (7–14%) το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής μάζας (> 60%) προβλέπεται να βρίσκεται στην επιφάνεια του σωματιδίου (Σχήμα 1α), ανεξαρτήτως της σχετικής υγρασίας. Τα οξειδωμένα CPA και MBTCA που βρίσκονται στην επιφάνεια σχηματίζουν εκεί μικρά συμπλέγματα 2–3 μορίων (Σχήμα 1α). Τα γραμμικά αλκάνια συγκεντρώνονται πιο συστηματικά σε συστάδες και η δομή τους γίνεται πιο οργανωμένη και συμπαγής καθώς αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας. Στα σωματίδια αυτά τα ανόργανα συστατικά συναντώνται τόσο στις εσωτερικές περιοχές όσο και στην εξωτερική (με σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή για τα ιόντα) και το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού εντοπίζεται στην εξωτερική περιοχή (Σχήμα 1α–β).

Όταν αυξάνεται η συμμετοχή του οργανικού συστατικού σε χαμηλή σχετική υγρασία (40%) η παρουσία του CPA στις εσωτερικές περιοχές του σωματιδίου ενισχύεται με την αύξηση της οργανικής μάζας (Σχήμα 2γ–δ). Επίσης, ενισχύεται η παρουσία του νερού στο εσωτερικό του σωματιδίου (Σχήμα 2γ), αλλά αυτή των ιόντων δε φαίνεται να επηρεάζεται. Τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα ανομοιογενή, καθώς στο εσωτερικό τα οργανικά μόρια βρίσκονται σε μικρές συστάδες ανάμεσα στις τυχαίου σχήματος δομές των ανόργανων συστατικών.



Σχήμα 1. Χαρακτηριστικά στιγμιότυπα από τα προσομοιούμενα σωματίδια που περιέχουν (κλάσμα ξηρής μάζας) (α) 7% CPA σε 76% υγρασία, (β) 7% CPA σε 76% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα ανόργανα συστατικά, (γ) 41% CPA σε 40% υγρασία, (δ) 41% CPA σε 40% υγρασία, όπου απεικονίζεται μόνο το οργανικό συστατικό, (ε) 74% CPA σε 76% υγρασία, (στ) 74% CPA σε 76% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα ανόργανα συστατικά, (ζ) 63% εικοσάνιο σε 76% υγρασία, και (η) 63% εικοσάνιο σε 76% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα ανόργανα συστατικά. Επεξήγηση χρωμάτων: ανοικτό πράσινο για τα μόρια CPA ή εικοσανίου, καφέ για τα θειικά ιόντα, μοβ για τα ιόντα αμμωνίου, και μπλε για τα μόρια νερού.

Ωστόσο, στην περίπτωση αυξημένης μάζα πινονικού οξέος σε αυξημένη σχετική υγρασία (> 76%) τα οργανικά μόρια προτιμούν την επιφάνεια και τα ανόργανα τις εσωτερικές περιοχές (Σχήμα 1ε–στ). Τα σωματίδια έχουν τώρα μια μορφολογία πυρήνα–κελύφους, όπου τα οργανικά μόρια ωθούνται στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου από τα ιόντα που συγκεντρώνονται στο εσωτερικό. Για 63% μάζα εικοσανίου σε σχετική υγρασία 76% προκύπτει ανομοιογενή μορφολογία διαφορετικού τύπου. Τα οργανικά μόρια σχηματίζουν μια εκτεταμένη και καλά οργανωμένη δομή ακαθορίστου σχήματος τύπου ελάσματος, που ξεκινά από το κέντρο του σωματιδίου και εκτείνεται έως και την επιφάνεια (Σχήμα 1ζ) και τα ανόργανα συστατικά περιορίζονται σε τρεις απομακρυσμένες μεταξύ τους σφαιρικές περιοχές που κείτονται εξωτερικά και εφάπτονται στην αλκανο–δομή (Σχήμα 1ζ–η).



Σχήμα 2. Χαρακτηριστικά στιγμιότυπα από τα προσομοιούμενα σωματίδια που περιέχουν (κλάσμα ξηρής μάζας) (α) 36% CPA και 39% MBTCA σε 88% υγρασία, (β) 36% CPA και 39% MBTCA σε 88% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα οργανικά συστατικά, (γ) 36% CPA και 39% MBTCA σε 88% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα ανόργανα συστατικά, (δ) 16% CPA και 37% τριαντάνιο σε 88% υγρασία, (ε) 16% CPA και 37% τριαντάνιο σε 88% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα οργανικά συστατικά, (στ) 16% CPA και 37% τριαντάνιο σε 88% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα ανόργανα συστατικά, (ζ) 25% CPA και 57% τριαντάνιο σε 39% υγρασία, (η) 25% CPA και 57% τριαντάνιο σε 39% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα οργανικά συστατικά, και (θ) 25% CPA και 57% τριαντάνιο σε 39% υγρασία, όπου απεικονίζονται μόνο τα ανόργανα συστατικά. Επεξήγηση χρωμάτων: ανοικτό πράσινο για τα μόρια CPA, κυανό πράσινο για τα μόρια MBTCA ή τριαντανίου, καφέ για τα θειικά ιόντα, μοβ για τα ιόντα αμμωνίου, και μπλε για τα μόρια νερού.

Στην περίπτωση των μιγμάτων οργανικών συστατικών τόσο η αύξηση της σχετικής υγρασίας όσο και η αύξηση της οργανικής μάζας οδηγούν τα οργανικά μόρια στην επιφάνεια των σωματιδίων και τα ανόργανα στο εσωτερικό, δημιουργώντας έτσι μια δομή πυρήνα–κελύφους στις υψηλές υγρασίες (Σχήμα 2α–γ). Στα σωματίδια αυτά παρατηρείται και διαχωρισμός μεταξύ των οργανικών μορίων. Ειδικότερα, τα μόρια του πινονικού οξέος, που συγκεντρώνονται κυρίως στην επιφάνεια των σωματιδίων, εμποδίζουν τα μόρια του MBTCA να προσεγγίσουν την

επιφάνεια και έτσι το MBTCA βρίσκεται κάτω από τον επιφανειακό υμένα που σχηματίζει το CPA και έως και τον πυρήνα του σωματιδίου.

Διαχωρισμός μεταξύ των οργανικών ενώσεων παρατηρείται και στα σωματίδια μιγμάτων CPA και τριαντανίου (Σχήμα 2δ–θ), τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα ανομοιογενείς μορφολογίες. Τα τριαντάνια σχηματίζουν μία ή περισσότερες (ανάλογα με τη σύσταση) οργανωμένες υδρόφοβες δομές (Σχήμα 2ε, η), ενώ το νερό και τα ιόντα συγκεντρώνονται σε μία ή περισσότερες υδρόφιλες περιοχές (Σχήμα 2στ, θ). Το CPA εντοπίζεται είτε στην εξωτερική επιφάνεια των υδρόφιλων περιοχών είτε στο σύνορο μεταξύ αυτών και των υδρόφοβων δομών των αλκανίων (Σχήμα 2δ–ε, ζ–η).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην πλειοψηφία των σωματιδίων που εξετάστηκαν διαπιστώνεται διαχωρισμός φάσης είτε μεταξύ ανόργανων και οργανικών, είτε μεταξύ υδρόφιλων και υδρόφοβων συστατικών, είτε ακόμη –υπό ορισμένες συνθήκες– και μεταξύ των δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης (CPA και MBTCA) ^[5-6]. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση των οξειδωμένων οργανικών ενώσεων, το οργανικό κλάσμα μάζας συγκεντρώνεται κυρίως κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου και σχηματίζει εκεί μικρές συστάδες, οι οποίες αυξάνονται σε μέγεθος καθώς αυξάνεται το οργανικό κλάσμα μάζας. Αντίστοιχα σωματίδια σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας παρουσιάζουν δομή πυρήνα–κελύφους, με τα ιόντα να απαντώνται στο εσωτερικό του σωματιδίου και να διαχωρίζονται εν τέλει από τα οργανικά. Στα σωματίδια που περιέχονται κανονικά αλκάνια παρατηρείται διαχωρισμός μεταξύ των υδρόφοβων και υδρόφιλων συστατικών. Τα αλκάνια σχηματίζουν μια ξεχωριστή, καλά οργανωμένη φάση, και στην περίπτωση παρουσίας και μη υδρόφοβου οργανικού συστατικού αυτό εντοπίζεται μεταξύ της υδρόφοβης και υδρόφιλης φάσης. Τα ευρήματα ^[5-6] αναδεικνύουν την πολυπλοκότητα και τη σημασία της μορφολογίας των ατμοσφαιρικών σωματιδίων ακόμη και στη νανοκλίμακα. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι σε συμφωνία με έρευνες που διερευνούν τη σύνδεση της μορφολογίας των σωματιδίων με τις ατμοσφαιρικές διεργασίες ^[7]. Η γνώση της μορφολογίας μπορεί να οδηγήσει σε ακριβέστερες προβλέψεις από τα μοντέλα ατμοσφαιρικής ρύπανσης ^[7], και τα αποτελέσματα εργασιών, όπως της παρούσας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωσή τους.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Πράξης «ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ (ΠΕΡΑΝ)» με κωδικό ΟΠΣ 5002358, η οποία έχει ενταχθεί στη Δράση «Στρατηγική Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων» του Επιχειρησιακού Προγράμματος Επιχειρηματικότητα Ανταγωνιστικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) που χρηματοδοτείται από την ΣΑΕ1451 με κωδικό πράξης ΣΑ (ενάρθρο)2017ΣΕ14510002 και συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ). Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Ελληνικό Ερευνητικό και Τεχνολογικό Δίκτυο (ΕΔΕΤ) για τον υπολογιστικό χρόνο στην Εθνική Μονάδα ΗPC–ARIS που χορηγήθηκε για το έργο AtmoStruc (pr004005).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A.I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente, R. Fraile. Atmos. Res. 120–121 (2013) 1–28.

- [2] P.R. Buseck, K. Adachi. *Elements* 4 (2008) 389–394.
- [3] M. Shiraiwa, M. Ammann, T. Koop, U. Poschl. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108 (2011) 11003–11008.
- [4] Y. You, M.L. Smith, M. Song, S.T. Martin, A.K. Bertram. *Int. Rev. Phys. Chem.* 33 (2014) 43–77.
- [5] K.S. Karadima, V.G. Mavrantzas, S.N. Pandis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16681–16692.
- [6] K.S. Karadima, V.G. Mavrantzas, S.N. Pandis. *Atmos. Chem. Phys.* 19 (2019) accepted:
<https://doi.org/10.5194/acp-2018-1098>.
- [7] A. Zuend, J.H. Seinfeld. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 3857–3882.