

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Ozonolyse	5
2.1.1	Unimolekulare Reaktionen der sCI	6
2.1.2	Bimolekulare Reaktionen der sCI	8
2.2	Photolyse	10
2.3	Aerosole	11
2.3.1	Nukleation	12
2.4	Laser-Funktionsprinzip	14
2.4.1	Grundsätzliches	14
2.4.2	He/Ne-Laser	15
2.4.3	Exciplex-Laser	15
3	Versuchsaufbau und experimentelle Methoden	17
3.1	Experimenteller Aufbau	17
3.1.1	Ozonherstellung	17
3.1.2	Die Vormischkammern	17
3.1.3	Die Aerosolzelle	19
3.1.4	UV-Laser	20
3.1.5	IR-Spektrometer	20
3.1.6	Partikeldetektion	21
3.2	Konzentrationsbestimmungen	22
3.2.1	Ozon	22
3.2.2	Schwefeldioxid, Ammoniak und Ameisensäure	23
3.2.3	H ₂ O ₂	24
3.2.4	Wasser	25
3.2.5	In der Reaktionsmischung	25
3.3	Messverfahren	29
3.3.1	IR-Messung	29
3.3.2	Partikelmessung	31
3.3.3	Zeitaufgelöste Partikeldetektion	31
4	Ozonolyseexperimente	35
4.1	Bestimmung des sCI-Anteils	35

4.2	Relativkinetische Messungen	38
4.2.1	Eduktanalyse	38
4.2.2	Produktanalyse	39
4.2.3	Partikelbildung	41
4.3	Zeitaufgelöste Messungen	43
4.3.1	Druckabhängigkeit der Partikelgrößenverteilung	43
4.3.2	Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen	45
4.4	Experimente zur ternären Nukleation	45
4.4.1	NH ₃ -Zugabe	47
4.4.2	Mischozonolysen mit β -Pinen	47
4.5	Schwierigkeiten bei der Durchführung oder Auswertung	48
4.5.1	Nopinon + Ethen	48
4.5.2	Weitere Reaktionen	50
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	51
5	Photolyseexperimente	55
5.1	CH ₂ I ₂	55
5.2	CH ₃ I	57
5.2.1	Co-Photolysen von CH ₃ I und H ₂ O ₂ mit (CF ₃) ₂ CO	58
5.2.2	HCCl ₂ F-Zugabe	60
6	Simulation von Partikelgrößenverteilungen	61
6.1	Gasphasenkinetik	62
6.2	Auswählen der Simulationsart	66
6.3	Auswahl weiterer Parameter	69
6.4	Chronologische Beschreibung der Simulationsschritte	71
6.4.1	Berechnen der Koagulationsgeschwindigkeiten	71
6.4.2	Berechnen der Kondensationsgeschwindigkeiten	74
6.4.3	Berechnen der Evaporationsgeschwindigkeiten	77
6.4.4	Aufnahme neu gebildeter Partikelkeime	77
6.4.5	Anpassen der Zeitschritte	79
6.4.6	Durchführen der Koagulation	80
6.4.7	Durchführen der Kondensation	80
6.4.8	Verdampfen	81
6.4.9	Ablagern und Verdünnen	82
6.5	Erzeugen der Ausgabedateien	82
6.6	Ergebnisse und Diskussion	84
6.6.1	Zusammenhang von Reaktionsdruck und Zerfallsraten	85
6.6.2	Einfluss der Zerfallsraten auf die Partikelgrößenverteilung	85
6.6.3	Weitere SO ₂ -Partialdrücke, organische Kondensation	88
6.6.4	Einfluss von Acetaldehydzugabe	93
6.6.5	Zeitlicher Verlauf der Partikelgrößenverteilung	94
7	Zusammenfassung	97

8 Ausblick	101
A Anhang	103
A.1 Verwendete Chemikalien	103
A.2 Python 2.7-Skript zur zeitaufgelösten Partikelmessung	104
A.3 Die Eingabedatei	106
A.3.1 Beispiel einer Eingabedatei	114
A.4 Weitere Auftragungen zur sCI-Bestimmung	115
A.5 Weitere Auftragungen zur Relativkinetikbestimmung	118
A.6 Weitere Auftragungen zur Simulation	125
Literatur	127