

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 |