

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalisch-chemische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Der CRIEGEE-Ozonolyse-Mechanismus . . . . .	12
2.1.1	Primäre Reaktionsschritte . . . . .	12
2.1.2	Unimolekulare Chemie des angeregten Criegee-Intermediates . . . . .	14
2.1.3	Bimolekulare Folgechemie . . . . .	17
2.1.4	Druckeinflüsse auf die Gasphasenreaktionen . . . . .	19
2.1.5	Ozonolysekinetik . . . . .	21
2.2	Partikel und Aerosole . . . . .	24
2.3	Nukleationsprozesse . . . . .	28
2.3.1	Homogene Nukleation . . . . .	28
2.3.2	Heterogene Nukleation und Gas/Partikel-Aufteilung . . . . .	32
2.3.3	Reaktionskontrollierte Nukleation . . . . .	35
2.4	Partikelgrößenverteilungen und ihre mathematische Beschreibung . . . . .	36
2.5	Partikeldetektion und -klassierung . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>45</b>
3.1	FTIR-Spektrometer . . . . .	45
3.2	Photolysezelle . . . . .	46
3.3	Aerosolzelle . . . . .	47
3.3.1	Vormischkammern . . . . .	51
3.3.2	White-Optik für IR-Strahlführung . . . . .	53
3.4	SMPS-Partikelanalysator . . . . .	55
3.5	Ozon . . . . .	56
3.5.1	Erzeugung . . . . .	56
3.5.2	IR-Spektrum . . . . .	57
3.5.3	Kalibrierung . . . . .	59
3.6	Methodische Durchführung einer Alkenozonolyse . . . . .	69

3.6.1	Photolysezelle . . . . .	69
3.6.2	Aerosolzelle . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>75</b>
4.1	Gasphasenanalyse . . . . .	76
4.1.1	Messungen zur Ozonolysekinetik und OH-Ausbeuten . . . . .	76
4.1.2	Einfluss des Gesamt- und Sauerstoffpartialdruckes . . . . .	80
4.2	Aerosolanalyse . . . . .	96
4.2.1	Einfluss der Alkenkonzentration . . . . .	96
4.2.2	Einfluss des Gesamtdruckes . . . . .	102
4.2.3	Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes . . . . .	106
4.2.4	Einfluss der Badgase N <sub>2</sub> , He, SF <sub>6</sub> . . . . .	109
4.3	REM-Aufnahmen der Partikel . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>115</b>
5.1	Einordnung der Gasphasenanalyse . . . . .	115
5.1.1	Messungen zur Ozonolysekinetik und OH-Ausbeuten . . . . .	115
5.1.2	Einfluss des Gesamt- und Sauerstoffpartialdruckes . . . . .	120
5.2	Vergleich der Experimente in Photolyse- und Aerosolzelle . . . . .	132
5.3	Vergleich der Aerosolbildung verschiedener Alkenvorläufer . . . . .	138
5.4	Erklärungsmöglichkeiten zur druckabhängigen Partikelbildung . . . . .	145
5.4.1	Verschiebung der Hauptprodukte . . . . .	145
5.4.2	Fehlende Stoßstabilisierung des CI oder SOZ . . . . .	146
5.4.3	Fehlende Abfuhr von Reaktions- oder Kondensationswärme . . . . .	147
5.4.4	Veränderung des Alkoxy/Peroxy-Gleichgewichtes . . . . .	151
5.5	Entwicklung eines potentiellen Nukleationsmechanismus . . . . .	155
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>161</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>169</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>I</b>
A.1	Verwendete Gase und Chemikalien . . . . .	I
A.2	Kalibrierverfahren für und IR-Spektren von Reinsubstanzen . . . . .	I
A.3	Druckabhängige Kalibrierung von Kohlenstoffmonoxid (CO) . . . . .	VIII
A.4	Reaktionsbedingungen und Rohdaten der Kinetik-Experimente . . . . .	XI
A.5	IR-Produktspektren bei verschiedenen Drücken . . . . .	XIV
A.6	Originalpartikelverteilungen zu verschiedenen Partikelexperimenten . . . . .	XX

A.7 Der Gasphasenmechanismus zur Nukleation im Detail . . . . .	XXII
A.8 Der Versuch der Depositions-Charakterisierung durch NaCl-Aerosole . . . .	XXII
A.9 Vereinfachtes Koagulationsmodell zur Berechnung von Wandverlusten . . .	XXVI
A.10 Die Druck-Differentialgleichungen bei der VMK-Expansion in die Aerosolzelle	XXIX
A.11 Die Synthese von 1,2-Dimethylcyclohexen . . . . .	XXXI
A.12 Verwendete Abkürzungen . . . . .	XXXV
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XXXVII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XLI</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XLIII</b>