

Oxidierte Kohlenwasserstoffe in der oberen  
Troposphäre: Kinetische Untersuchungen zum  
Abbau und Einfluss auf HO<sub>x</sub> und  
Ozon-Chemie

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Rosalin Karunanandan  
geboren in  
Point Pedro (Sri Lanka)

Mainz 2007



# Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Kinetik der Reaktion des OH-Radikals mit Glykolaldehyd ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  wurde für diese Reaktion temperaturabhängig bestimmt. Durch gepulste Photolyse wurden OH-Radikale erzeugt. Anschließend wurde die laserinduzierte Fluoreszenz der OH-Radikale bei 309 nm detektiert. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  von  $(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erweist sich für den Temperaturbereich von  $240 \text{ K} < T < 362 \text{ K}$  als temperaturunabhängig. Zwischen 60 und 250 Torr kann zudem keine Druckabhängigkeit für  $k_1$  beobachtet werden. Die unerwartet niedrigere Geschwindigkeitskonstante für die betrachtete Reaktion im Vergleich zur Reaktion von OH mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$  konnte anhand von Überlegungen zur Korrelation zwischen der C-H-Bindungsstärke und dem H-Abstraktionskanal erklärt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Photochemie von Aceton ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), Methyl-ethylketon ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , MEK) und Acetylbromid ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ ) betrachtet. Für die Photolyse von Aceton (bei 248 nm und 266 nm), MEK (bei 248 nm) und Acetylbromid (bei 248 nm) wurden bei  $298 \pm 3 \text{ K}$  druckabhängig zwischen 5 und 1600 Torr  $\text{N}_2$  Quantenausbeuten für die Methylbildung ( $\Phi_{\text{CH}_3}$ ) bestimmt. Nach gepulster Photolyse der betrachteten Moleküle wurden die transienten Absorptionssignale der Methylradikale bei 216,4 nm verfolgt. Die Quantenausbeuten wurden relativ zur Photolyse von Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) unter gleichen Reaktionsbedingungen ermittelt. Die erhaltenen Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$ -Radikale nehmen für die beiden Systeme Aceton / 248 nm ( $\Phi_{\text{CH}_3}(\text{Aceton}) = 1,42 - 0,99$ ) und MEK / 248 nm ( $\Phi_{\text{CH}_3}(\text{MEK}) = 0,45 - 0,19$ ) druckabhängig zu hohen Drücken ab. Die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}$  wird auf die Konkurrenz zwischen Stoßrelaxation und Dissoziation der schwingungsangeregten Acetylradikale ( $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ ) zurückgeführt. Für das System Aceton / 266 nm wird keine Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}(\text{Aceton}) (0,93 \pm 0,1)$  beobachtet. Dies wird damit erklärt, dass  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$  nicht genügend Energie besitzt, um die Barriere zur Dissoziation zu überschreiten. Bei der Photolyse von Acetylbromid bei 248 nm wird druckunabhängig  $\Phi_{\text{CH}_3}(\text{Aceton}) = 0,92 \pm 0,10$  bestimmt. In diesem System dissoziieren die schwingungsangeregten Acetylradikale bei allen Drücken vollständig. Bei 266 nm wurde die Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton ( $\Phi_{\text{diss}}(266 \text{ nm})$ ) bestimmt. Die nach Photolyse erhaltenen Methyl- und Acetylradikale wurden nach Titration mit  $\text{Br}_2$  durch die Resonanzfluoreszenz der Bromatome detektiert.  $\Phi_{\text{diss}}(266 \text{ nm})$  wurde mit  $0,92 \pm 0,07$  bestimmt.



# Einleitung

Die Atmosphärenchemie beschäftigt sich mit den Bestandteilen der Atmosphäre, ihren zugrundeliegenden Prozessen und deren Auswirkung auf die Menschen und ihre Umwelt. Chemische Verbindungen werden durch eine Vielzahl von Quellen natürlicher und anthropogener Art in die Atmosphäre emittiert [1]. Die Atmosphäre ist ein oxidierendes Medium [2]. Insofern werden die primären Emissionen durch chemische und physikalische Umwandlungsprozesse abgebaut. Neben direkten Emissionen stellt die in-situ Bildung von chemischen Komponenten eine wichtige Quelle in der Atmosphäre dar.

Carbonylverbindungen werden sowohl durch direkte Emissionen (Verbrennung, Vegetation, Verdampfung etc.) als auch durch den Abbau von Kohlenwasserstoffen in-situ in die Atmosphäre freigesetzt. Die erhebliche Menge an Carbonylverbindungen in der Atmosphäre erfordert ein genaues Verständnis ihrer Abbauprozesse (z. B. Aceton:  $95 \text{ Tgyr}^{-1}$  [3]).

Carbonylverbindungen, zu denen Aldehyde und Ketone zählen, dienen als wichtige Quellen von freien Radikalen. Neben stabilen Produkten (z. B. Carbonsäuren und Peroxycarbonsäuren) bilden sie Peroxide und  $\text{HO}_x$ -Radikale, durch welche die Oxidationskapazität der Atmosphäre erhöht wird. Veränderungen der Oxidationskraft der Atmosphäre können weitreichende Folgen für die Luftqualität, den Treibhauseffekt und den stratosphärischen Ozonabbau haben [2, 4].

Der Abbau von oxidierten Kohlenwasserstoffen hat ebenso Einfluss auf die Bildung und den Abbau - abhängig von der Gegenwart von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  als Katalysatoren - von troposphärischem Ozon [5]. Troposphärisches Ozon stellt zwar nur 10 % des atmosphärischen Ozons dar, aber es wirkt sich durch Bildung von  $\text{OH}$ -Radikalen auf die Zusammensetzung der Atmosphäre aus.

Das  $\text{OH}$ -Radikal ist als das Waschmittel der Atmosphäre bekannt. Troposphärisches  $\text{OH}$  ist das Hauptoxidant von vielen natürlichen und anthropogenen VOCs [1, 2, 6]. Neben dem

OH-Radikal dienen  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HO}_2$  und Ozon (das letztere für ungesättigte Verbindungen) als wichtige Oxidantien für VOCs und OVOCs in der oberen Troposphäre.

Da Carbonylverbindungen häufig u. a. im UV-Bereich absorbieren, ist - neben der Reaktion mit OH- die Photooxidation die wichtigste Senke in der oberen Troposphäre. Ein genaues Verständnis dieser beiden Hauptabbauprozesse für Carbonylverbindungen, insbesondere bezüglich ihrer Mechanismen und Produkte, ist erforderlich, um Aussagen über ihre Auswirkung auf die OH- und Ozonchemie und damit auf die Zusammensetzung der Atmosphäre zu treffen.

In dieser Arbeit wurden drei atmosphärenchemisch relevante Carbonylverbindungen (Glykolaldehyd, Aceton und Methylethylketon) bezüglich ihrer zwei wichtigsten Abbauprozesse - Reaktion mit OH und Photooxidation - untersucht.

Im ersten Teil dieser Laborstudie wurde die OH-Oxidation von Glykolaldehyd kinetisch untersucht und es wurden - erstmals in der Literatur - temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion bestimmt. Die bisher existierenden experimentellen Literaturstudien, die allesamt Raumtemperaturmessungen sind, weichen um einen Faktor  $\approx 2$  in ihrer Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten voneinander ab [7–10].

Die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen spielt eine wichtige Rolle, um anhand von Modellrechnungen Aussagen über die kalte obere Troposphäre zu treffen. Anhand der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurde die Lebenszeit von Glykolaldehyd bezüglich der OH-Oxidation berechnet und mit der Lebenszeit bezüglich der Photooxidation verglichen. Die Photolyse von Glykolaldehyd wurde ebenso untersucht und es wurden zum ersten Mal Quantenausbeuten für die OH-Bildung quantitativ bestimmt.

Im zweiten Teil wurde die Photochemie von Aceton betrachtet. Die Photooxidation von Aceton spielt nicht nur als bedeutende OH-Quelle in der trockenen und kalten oberen Troposphäre eine Rolle. Als kleinstes Keton dient dieses Molekül häufig als Modell für Carbonylverbindungen in diversen experimentellen und theoretischen Studien. In dieser Arbeit wurden druckabhängige Quantenausbeuten für die Methylradikalbildung bei zwei verschiedenen Wellenlängen bestimmt (248 nm und 266 nm). Angeregt wurde diese Studie durch die kontroverse Diskussion um die neuen Quantenausbeuten für die Photodissoziation von Aceton basierend auf der Studie von Blitz *et al.* [11–14]. Blitz *et al.* zeigten, dass diese Quantenausbeuten temperaturabhängig sind. Dies wirkt sich natürlich auf die Photolyseverlustratekoeffizienten in der oberen Troposphäre aus, die noch vorher mit alten

---

- nach der damaligen Literatur- temperaturunabhängigen Quantenausbeuten berechnet wurden [15–20].

Neben Aceton wurde ebenso die Photochemie von Methylethylketon und Acetylbromid untersucht, um den Photooxidationsmechanismus von Aceton besser zu verstehen. Insofern ist dieser Teil der Arbeit eine wichtige Modellstudie, die weitere theoretische Betrachtungen auch physikalisch chemischer Art anregen möchte.

In der nachfolgenden Arbeit wird im ersten Kapitel die für diese Studie relevante Atmosphärenchemie (hauptsächlich Troposphärenchemie) vorgestellt. Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit der experimentellen Durchführung. Im dritten Kapitel werden die Ergebnisse zur OH-Oxidation und Photolyse von Glykolaldehyd betrachtet. Das vierte Kapitel widmet sich der Photochemie von Aceton, Methylethylketon und Acetylbromid.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>v</b>
<b>1 Grundlagen der Atmosphärenchemie</b>	<b>1</b>
1.1 Aufbau der Atmosphäre . . . . .	1
1.2 Chemie der Troposphäre . . . . .	2
1.2.1 Das OH-Radikal . . . . .	3
1.2.2 Der O <sub>3</sub> -HO <sub>x</sub> -NO <sub>x</sub> -CO Zyklus . . . . .	4
1.3 Die Bedeutung von Aceton in der Atmosphäre . . . . .	6
1.3.1 Quellen und Senken von Aceton . . . . .	6
1.3.2 Photolyse von Aceton in der oberen Troposphäre . . . . .	8
1.4 Die Bedeutung von Methylethylketon in der Atmosphäre . . . . .	12
1.4.1 Quellen und Senken von Methylethylketon . . . . .	12
1.4.2 Photolyse von Methylethylketon in der oberen Troposphäre . . . . .	13
1.5 Die Bedeutung von Glykolaldehyd in der Atmosphäre . . . . .	14
1.5.1 Quellen und Senken von Glykolaldehyd . . . . .	14
<b>2 Experimenteller Teil</b>	<b>17</b>
2.1 Die Reaktion von Glykolaldehyd mit OH (PLP-PLIF) . . . . .	17
2.1.1 PLP-PLIF . . . . .	17
2.1.2 Experimenteller Aufbau für PLP-PLIF . . . . .	20
2.1.3 Chemische Substanzen . . . . .	26
2.1.4 Die Datenanalyse . . . . .	26
2.2 Photolyse von Aceton, MEK, Acetylbromid (PLP-TAS) . . . . .	28
2.2.1 PLP-TAS . . . . .	29
2.2.2 Experimenteller Aufbau für PLP-TAS . . . . .	29

2.2.3	Chemische Substanzen . . . . .	34
2.2.4	Die Datenanalyse . . . . .	34
2.3	Photolyse von Aceton (PLP - RF) . . . . .	40
2.3.1	PLP - RF . . . . .	41
2.3.2	Experimenteller Aufbau für PLP - RF . . . . .	41
2.3.3	Die Bestimmung der Aceton- und Chlorkonzentration . . . . .	45
2.3.4	Chemische Substanzen . . . . .	46
2.3.5	Die Datenanalyse . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Reaktion des OH-Radikals mit Glykolaldehyd</b>	<b>49</b>
3.1	UV-Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd . . . . .	50
3.2	Bestimmung des Absorptionsquerschnitts von Glykolaldehyd bei 184,9 nm .	52
3.3	Kinetik der Reaktion des OH-Radikals mit Glykolaldehyd . . . . .	53
3.3.1	Photolyse von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bei 248 nm . . . . .	54
3.3.2	Photolyse von D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bei 248 nm . . . . .	56
3.3.3	Photolyse von HONO bei 351 nm . . . . .	57
3.3.4	Photolyse von O <sub>3</sub> / CH <sub>4</sub> bei 248 nm . . . . .	58
3.3.5	Photolyse von HOCH <sub>2</sub> CHO bei 248 nm . . . . .	63
3.3.6	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	65
3.4	Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm . . . . .	80
3.4.1	Bestimmung von $\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH})$ aus Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm . . . . .	80
3.4.2	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	81
3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	84
3.6	Atmosphärenchemische Relevanz der Ergebnisse . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Photochemie von Aceton, MEK und Acetylbromid</b>	<b>89</b>
4.1	Stand der Forschung zur Photochemie von Aceton . . . . .	89
4.1.1	Absorptionsspektrum und elektronische Übergänge von Aceton . . .	89
4.1.2	Primärprozesse bei der Photodissoziation von Aceton . . . . .	90
4.2	Photolyse von Aceton bei 248 nm . . . . .	94
4.2.1	Analyse der transienten Absorptionssignale . . . . .	94
4.2.2	Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des CH <sub>3</sub> -Radikals bei 216.4 nm . . . . .	97

4.2.3	Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 248 nm . . . . .	100
4.2.4	Ermittlung des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$ . . . . .	104
4.2.5	Bestimmung der Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ und des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$ bei 248 nm (400 K) . . . . .	105
4.2.6	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	105
4.3	Photolyse von Aceton bei 266 nm . . . . .	108
4.3.1	Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ und des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$ bei 266 nm . . . . .	108
4.3.2	Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm . . . . .	110
4.3.3	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	113
4.4	Photolyse von Acetylbromid bei 248 nm . . . . .	116
4.4.1	Bestimmung des Absorptionsspektrums des $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ . . . . .	116
4.4.2	Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ bei 248 nm . . . . .	117
4.4.3	Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 248 nm . . . . .	118
4.4.4	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	119
4.5	Photolyse von Aceton bei 193 nm . . . . .	120
4.5.1	Bestimmung von druckabhängigen optischen Dichten für Methylradikale $\text{OD}_0^{216,4}(\text{CH}_3)$ . . . . .	120
4.5.2	Diskussion und Vergleich mit der Literatur . . . . .	121
4.6	Photolyse von MEK bei 248 nm . . . . .	121
4.6.1	Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des $\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikals bei 216,4 nm und 222 nm . . . . .	122
4.6.2	Korrektur der TAS-Signale bei 216,4 nm für Absorption durch das Propionylradikal . . . . .	124
4.6.3	Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 248 nm . . . . .	125
4.6.4	Ermittlung des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$ . . . . .	127
4.7	Zusammenfassung aller Ergebnisse zur Photochemie von Aceton, MEK und Acetylbromid . . . . .	128
4.7.1	Atmosphärenchemische Relevanz der Ergebnisse . . . . .	131

**A Tabellen zu Kapitel 4**

## INHALTSVERZEICHNIS

---

Symbolverzeichnis	137
Abbildungsverzeichnis	145
Tabellenverzeichnis	149
Literaturverzeichnis	151

# Kapitel 1

## Grundlagen der Atmosphärenchemie

Das erste Kapitel beschäftigt sich mit den atmosphärenchemischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Zunächst wird die Atmosphäre hinsichtlich des Aufbaus und der dort ablaufenden chemischen Prozesse vorgestellt. Insbesondere wird dabei auf die Troposphäre und die dort vorhandenen reaktiven Spezies, die in dieser Arbeit untersucht wurden, eingegangen. Die Quellen und Senken der betrachteten Moleküle werden vorgestellt.

### 1.1 Aufbau der Atmosphäre

Die Erdatmosphäre lässt sich basierend auf ihr Temperatur-Höhen-Profil in verschiedene Bereiche unterteilen [21]. Abbildung 1.1 gibt das Temperaturprofil der Atmosphäre wieder. Im Blickpunkt dieser Arbeit steht die Chemie der Troposphäre. Die Troposphäre befindet sich in dem Bereich zwischen der Erdoberfläche und etwa 10-15 km (abhängig von den jeweiligen Breitengraden) darüber [22]. Die Temperatur fällt zunächst in der Troposphäre mit steigender Höhe wegen der Erwärmung an der Erdoberfläche durch Absorption von Strahlung. Jedoch steigt die Temperatur wieder zwischen der Tropopause und der Stratosphäre bedingt durch photochemische Reaktionen von Ozon ( $O_3$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ).

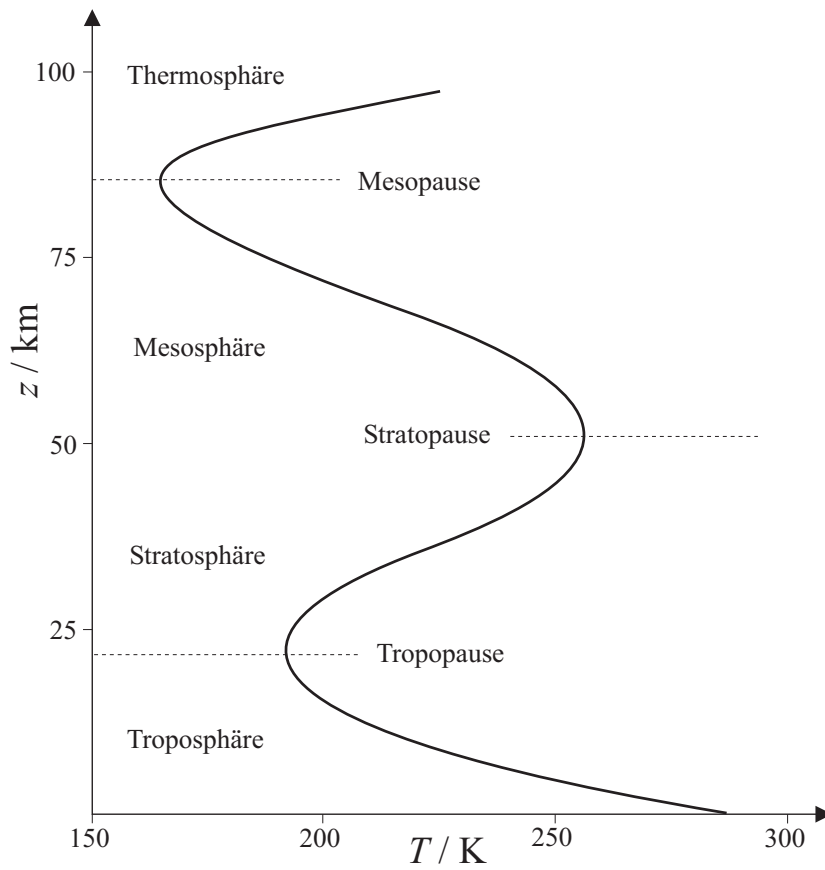


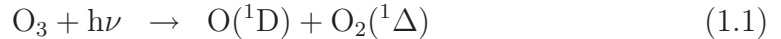
Abbildung 1.1: Temperaturprofil der Atmosphäre

## 1.2 Chemie der Troposphäre

Die Troposphäre enthält etwa 80-85% der totalen Masse der Atmosphäre [22]. Die häufigsten Gase in der Troposphäre, Stickstoff ( $N_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ), sind chemisch inert. Flüchtige organische Verbindungen, d. h. **VOCs** (**v**olatile **o**rganic **c**ompounds), die direkt durch anthropogene und natürliche Emissionen freigesetzt werden können, beeinflussen die Chemie der Troposphäre. Eine besondere Gruppe der VOCs sind die **OVOCs** (**o**xidized **v**olatile **o**rganic **c**ompounds), zu denen Aldehyde, Ketone, Ester und andere oxidierte Kohlenwasserstoffe zählen. Der Abbau der VOCs erfolgt meistens in Form von photochemischen Prozessen durch Oxidantien [23]. Die zwei häufigsten Oxidantien in der Troposphäre,  $O_3$  und  $O_2$ , sind aufgrund ihrer großen Bindungsenergien relativ unreaktiv [2]. Der wichtigste Oxidant in der Troposphäre bei Tag ist das Hydroxyl-Radikal (OH) [21].

### 1.2.1 Das OH - Radikal

Das OH-Radikal ist als das Waschmittel der Atmosphäre bekannt [6]. Die Hauptquelle für OH-Radikale in der Troposphäre ist die Photolyse von  $O_3$  und anschließende Reaktion von angeregtem molekularem Sauerstoff ( $O(^1D)$ ) mit Wasserdampf.



M steht für inerte Moleküle wie  $N_2$  oder  $O_2$ . Nur etwa 1% der gebildeten  $O(^1D)$  durch Reaktion 1.1 formen OH-Radikale. Der Rest gelangt durch Stöße in den Grundzustand ( $O(^3P)$ ) und reagiert mit  $O_2$  zurück zu  $O_3$ . Die Photolyse von  $O_3$  in der Troposphäre findet vornehmlich im Wellenlängenbereich 290-330 nm statt. Sowohl der aktinische Fluss und der  $O_3$ -Absorptionsquerschnitt als auch die  $O(^1D)$ -Quantenausbeute sind wellenlängenabhängig [2].

In der trockenen oberen Troposphäre nimmt die Bedeutung der Reaktion 1.4 ab. Das liegt an der geringen Wasserdampfkonzentration (etwa 100ppmv). Die Photolyse von OVOCs als OH-Quelle gewinnt an dieser Stelle an Bedeutung. Vor allem die Photolyse von Aceton aus der Biosphäre (1.3.2) spielt eine entscheidende Rolle als primäre Quelle von  $HO_x$ -Radikalen (OH und  $HO_2$ ) [24]. Peroxide und Aldehyde aus der unteren Troposphäre dienen ebenfalls als Quellen für  $HO_x$ -Radikale in der oberen Troposphäre [25–27].

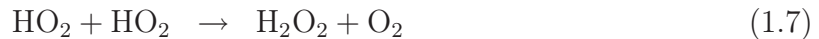
Die OH-Konzentration beträgt diurnal gemittelt global  $1,1 \times 10^6$  Teilchen  $cm^{-3}$  [28–30]. Die reziproke Summe aus den Reaktionsgeschwindigkeiten aller OH-abbauender Reaktionen liefert die Lebensdauer des OH-Radikals. Die Lebensdauer des OH-Radikals ist sehr kurz und liegt auf einer Zeitskala von 1 s [2]. Die wichtigsten Abbauprozesse in der Troposphäre sind die Reaktionen mit Methan ( $CH_4$ ) und Kohlenstoffmonoxid (CO). Jedoch führen diese beiden Reaktionen nicht zu einem vollständigen Abbau der OH-Radikale, da ein Teil der OH-Radikale regeneriert werden kann. Im folgenden wird der Abbau- und Regenerationszyklus der OH-Radikale anhand von CO gezeigt [2, 6].

### 1.2.2 Der O<sub>3</sub> - HO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - CO Zyklus

Die Oxidation von CO ist der einfachste Fall und wird als O<sub>3</sub> - HO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - CO Zyklus bezeichnet. Das Schema (siehe Abb. 1.2) lässt sich auf andere Kohlenwasserstoffe übertragen, aber es wird dabei etwas komplexer.



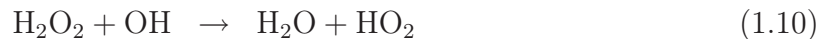
Zunächst werden HO<sub>2</sub>-Radikale gebildet, die durch Reaktion mit sich selbst Wasserstoffperoxid formen können.



Durch Reaktion mit NO können HO<sub>2</sub>-Radikale OH-Radikale bilden.



Der Abbau von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgt durch Photolyse oder durch Reaktion mit OH-Radikalen.



Die Regeneration der OH-Radikale durch Reaktion 1.8 spielt eine entscheidende Rolle bei der Ermittlung der OH-Konzentration in der Troposphäre. Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) kann durch Photolyse und anschließende Reaktion mit O<sub>2</sub> zu O<sub>3</sub> reagieren.



O<sub>3</sub> kann durch Photolyse wieder ein OH-Radikal bilden (siehe Reaktion 1.1 und 1.4). Das oben vorgestellte Schema gilt für den NO<sub>x</sub>-reichen Zustand der Troposphäre (siehe Abb. 1.2, Zyklus 1, durchgezogene Linie, Ausnahme: Reaktion 1.7). Unter Ausschuss von NO<sub>x</sub> reagiert HO<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> (siehe Abb. 1.2, Zyklus 2, gestrichelte Linie).





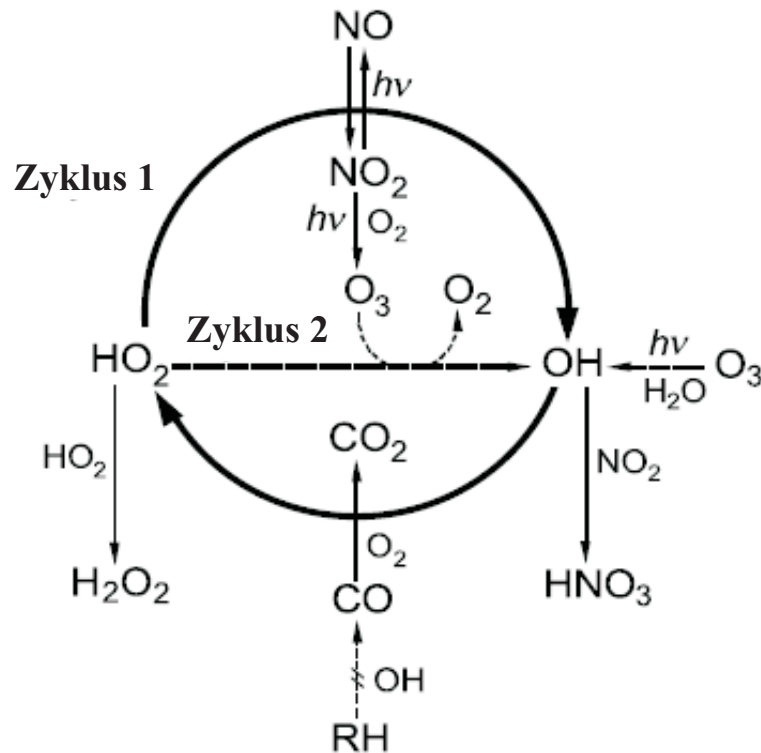


Abbildung 1.2: Der O<sub>3</sub>-HO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-CO Zyklus von Lelieveld *et al.* [6]

Der Zyklus 1 bedeutet OH kann regeneriert werden und es wird O<sub>3</sub> gebildet. Der Zyklus 2 hingegen führt zum O<sub>3</sub>-Abbau und reduziert zunächst die primäre O<sub>3</sub>-Bildung.

Der Zusammenhang zwischen der VOC-Oxidation durch OH-Radikale und der Produktion bzw. Abbau von O<sub>3</sub> ist wichtig für die Chemie der Atmosphäre und auch für das Klima der Erde [31]. Jedoch gilt es insgesamt die unterschiedlichen Rollen, die O<sub>3</sub> in der Atmosphäre spielt, zu verstehen. Atmosphärisches Ozon dient als Filter von UV-Strahlung in der **Stratosphäre**. Die Absorption von UV-Licht durch Ozon in der Stratosphäre ist eine wichtige Energiequelle und trägt zu deren Erwärmung bei, was am Temperaturprofil der Stratosphäre deutlich wird (siehe Abb. 1.1).

Nicht alle Moleküle in der Atmosphäre können durch Oxidation mit OH abgebaut werden. Als Ausnahmen gelten N<sub>2</sub>O und FCKWs (Fluorchlorkohlenwasserstoffe). Die Absorption von UV-Strahlung in der Stratosphäre durch N<sub>2</sub>O und FCKWs führt zu NO, NO<sub>2</sub>, Cl und ClO, die in katalytischen Ozon-Abbau-Zyklen involviert sind [32–38].

Nur 10% des atmosphärischen Ozons ist tatsächlich in der Troposphäre. Dennoch hat es eine große Auswirkung auf die Chemie der Troposphäre (siehe 1.2.1 und 1.2.2). Die Bedeutung von Ozon als Treibhausgas sollte nicht vernachlässigt werden. Treibhausgase verursachen Erderwärmung, da sie die Strahlung, die die Erde zurück in den Weltraum reflektiert, absorbieren und damit die Erde um ca. 30 K erwärmen. Troposphärisches Ozon ist nach Kohlendioxid und Methan das dritt wichtigste Treibhausgas [39].

## 1.3 Die Bedeutung von Aceton in der Atmosphäre

In diesem Abschnitt werden die Quellen und Senken von Aceton vorgestellt. Die wichtigsten beiden Verlustprozesse, Photolyse und Reaktion mit OH, werden im Detail betrachtet. Die Photolyse von Aceton in der Troposphäre wird insbesondere, da es Gegenstand dieser Arbeit ist, vorgestellt.

### 1.3.1 Quellen und Senken von Aceton

Aceton ist global überall auf der Erde vorhanden und das häufigste OVOC in der Atmosphäre [17, 24, 41–44]. Die typischen troposphärischen Konzentrationen betragen zwischen 0.2 und 9 ppb [24, 44–47], je nachdem ob es sich bei der untersuchten Luftmasse um z. B. städtische oder ländliche handelt [21]. Die Hauptquellen sind direkte Emission von Vegetationen [48–50], Oxidation von NMHCs (Kohlenwasserstoffe außer Methan) [41] und Biomassenverbrennung [41, 51]. Das wichtigste NMHC ist dabei Propan [41]. Weitere Quellen sind Abbauprodukte von Pflanzen [52] und Emission aus dem Ozean [53]. Insgesamt beträgt die jährliche, globale Menge an Aceton etwa 95 Tg [3]. Globale atmosphärische Mengen an Aceton bezogen auf einzelne Quellen werden in der Tabelle 1.1 wiedergegeben.

Aceton reagiert nicht mit  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_3$  [17, 54]. Die Löslichkeit von Aceton in Wasser ist gering (Henry Koeffizient:  $32 \text{ M atm}^{-1}$ ) und damit ist die Auswaschung durch Niederschlag ein vernachlässigbarer Verlustprozess [55].

Die Hauptabbauprozesse für Aceton in der Troposphäre sind Reaktion mit dem OH-Radikal und Photolyse [56]. Die Reaktion von Aceton mit OH ist in der Literatur bereits

Troposphäre, Tg	3,8
<b>Quellen, Tg yr<sup>-1</sup></b>	95 ± 15
Anthropogene Emission	1,1 ± 0,5
Biomassenverbrennung	4,5 ± 1,6
Erdvegetation	33 ± 9
Pflanzenverfall	2 ± 5
Ozean (photochemisch)	27 ± 6
Isoalkane (anthropogen)	21 ± 5
Isobuten + Isopenten	0
Monoterpen und Monobutenol	7 ± 3
<b>Senken, Tg yr<sup>-1</sup></b>	95
Oxidation durch OH	27
Photolyse	46
Ozean Deposition	14
Land Deposition	9

Tabelle 1.1: Globale atmosphärische Ausbeuten von Aceton von Jacob *et al.* [3], Hinweis: nach Marandino *et al.* ist der Ozean eine größere Senke [40]! (d. h. in Tg / yr<sup>-1</sup>: Ozean Deposition (48 ± 19), Land Deposition (9), Photolyse (24 ± 9)\*, Oxidation durch OH (20 ± 7), Senke insg. (101 ± 66), \*  $\Phi_{\text{diss}}$  (Aceton) von Blitz *et al.* [11])

extensiv untersucht worden. Sowohl absolute (199 - 1300 K [57–64]) als auch relative Studien (253 - 373 K, [65]) liefern sehr gut übereinstimmende Ergebnisse. Die Evaluierung nach IUPAC [66] empfiehlt für  $k$  im Temperaturbereich von 195 - 440 K, den von Wollenhaupt *et al.* [60] ermittelten Ausdruck:  $(8,8 \times 10^{-12} e^{\frac{-1320}{T}}) + 1,7 \times 10^{-14} e^{\frac{423}{T}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (bei 298 K:  $1,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Nach Wollenhaupt *et al.* nimmt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  mit steigender Temperatur ( $\geq 240 \text{ K}$ ) zu, während sie im Bereich von 202 - 240 K eine negative Temperaturabhängigkeit aufweist. Auf der Erdoberfläche dominiert der Abbauprozess mit OH. Jedoch mit steigender Höhe in der Troposphäre d. h. auch steigender Strahlung und fallender OH-Konzentration (weniger Wasserdampf), gewinnt die Photolyse an Bedeutung und wird zum Hauptabbauprozess (siehe Abb. 1.3). Dieser zweite Hauptabbauprozess von Aceton, die Photolyse, wurde in dieser Arbeit untersucht. Im nächsten Abschnitt wird sie daher im Detail betrachtet und die in der Troposphäre ablaufenden Prozesse vorgestellt.

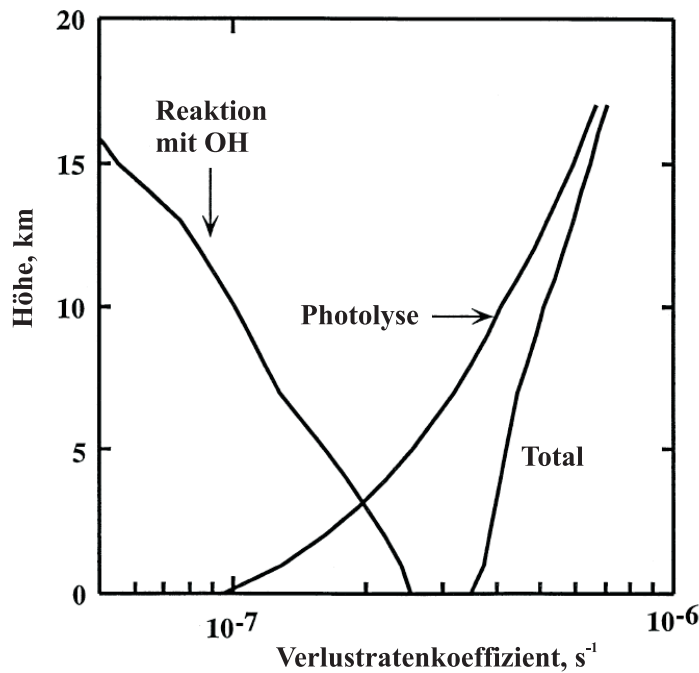


Abbildung 1.3: Photolyse versus OH-Oxidation für Aceton von Gierczak *et al.* [67]

### 1.3.2 Photolyse von Aceton in der oberen Troposphäre

Oxidierete Kohlenwasserstoffe (OVOCs) dienen in der Atmosphäre als wichtige Quellen von Radikalen und sind dadurch mit der  $\text{NO}_x$ -,  $\text{HO}_x$ - und Ozonchemie verbunden [24]. Anhand von Aceton wird dies im folgenden Abschnitt gezeigt. In der trockenen, oberen Troposphäre ist Aceton ebenfalls eine der Hauptquellen für  $\text{HO}_x$ -Radikale (siehe Abs. 1.2.1). Die Bedeutung der Photolyse von Aceton verlangt, ihren Mechanismus genau zu verstehen. Abbildung 1.4 zeigt den genauen Mechanismus der Photolyse von Aceton in der Troposphäre.

#### Mechanismus für die Photolyse von Aceton in der oberen Troposphäre

Die Photolyse von Aceton und anschließende Reaktion mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) führt zur Bildung von Acetylperoxyradikalen [24]. Diese Acetylperoxyradikale können mit  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{HO}_2$  stabile Produkte, wie z. B. PAN ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ), Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ) und Peroxyessigsäure ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$ ) bilden (Abb. 1.4, grüne Box). Wenn die Acetylperoxyradikale stattdessen mit  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  reagieren, werden zunächst Methylperoxyradikale

( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) gebildet (Abb. 1.4, gelbe Box). Die Methylperoxyradikale können unter Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  Formaldehyd (HCHO) und zwei  $\text{HO}_2$ -Radikale bilden. Zwei weitere  $\text{HO}_2$ -Radikale werden bei der Photolyse von  $\text{CH}_2\text{O}$ -Radikalen gebildet, jedoch geschieht dieser Prozess nur zu etwa 30%, da er mit einem anderem Photolysekanal und mit der OH-Reaktion konkurriert ( $\text{NO} > \text{HO}_2$ ). Da nur 30% der  $\text{CH}_2\text{O}$  zu  $\text{HO}_2$  photolysiert werden, beträgt die  $\text{HO}_2$ -Quantenausbeute etwa 3,2 ( $= 2 + 4 \times 0,30$ ). Neben der Bildung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen wird in der Troposphäre auch  $\text{NO}_2$  gebildet (nach Abb. 1.4 sind es 7  $\text{NO}_2$ -Moleküle pro Acetonmolekül). Die Photolyse von  $\text{NO}_2$  führt zur Bildung von Ozon (Abb. 1.4, blaue Box). Damit kann die Korrelation zwischen der Photolyse von Aceton in der Troposphäre und der  $\text{NO}_x$ -,  $\text{HO}_x$ - und Ozonchemie aufgezeichnet werden.

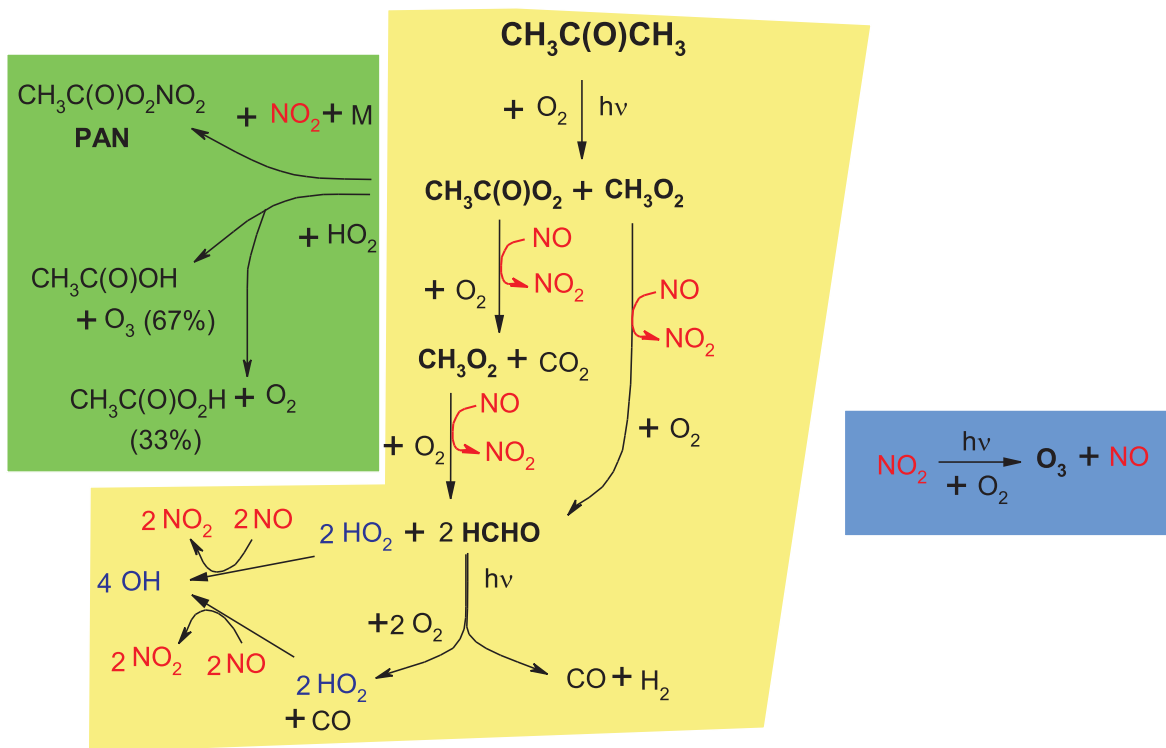
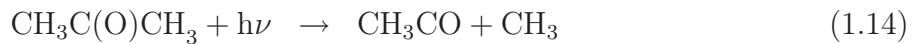


Abbildung 1.4: Photolyse von Aceton in der Troposphäre

## Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton in der oberen Troposphäre

Die Photodissoziation von Aceton kann via zwei Reaktionskanäle mit unterschiedlichen Schwellenwellenlängen  $\lambda_{\text{threshold}}$  erfolgen.



$\lambda_{\text{threshold}}$  beträgt für den Reaktionskanal 1.14 338 nm und für den Reaktionskanal 1.15 299 nm [20]. Bei den in der Troposphäre relevanten Wellenlängen ( $\geq 290$  nm [21]) dominiert die Reaktion 1.14.

Die Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{diss}}$  für die Photodissoziation von Aceton unter atmosphärischen Bedingungen wurde in verschiedenen Studien untersucht [11–19]. Meistens handelt es sich dabei um Produktstudien, die mittels Gaschromatographie entweder den photolytischen Abbau von Aceton und/oder die Bildung von stabilen Produkten (wie z. B. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, PAN) aus den Primärprodukten untersuchten [15–19]. Dabei wurde die Abhängigkeit von  $\Phi_{\text{diss}}$  von Parametern wie der Wellenlänge, dem Druck und der Temperatur betrachtet. So wurde von Gierczak *et al.*, die zwischen 248 und 337 nm den Abbau von Aceton und die Bildung von CO<sub>2</sub> in Luft detektierten, über 270 nm eine Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{diss}}$  beobachtet, aber keine Temperaturabhängigkeit [17]. Emrich *et al.* bestätigten diese Ergebnisse, indem sie zwischen 280 und 330 nm  $\Phi_{\text{PAN}}$  über die Reaktion von CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> mit NO<sub>2</sub> bestimmten [18]. Beide Studien wurden von Warneck *et al.* für eine Parametrisierung der Daten für  $\Phi_{\text{diss}}$  verwendet [19]. Die Parametrisierung von Warneck *et al.* wurde schließlich 2002 von IUPAC empfohlen ( $\Phi_{\text{diss}} = \Phi_{\text{rec}}$  [20]).

Blitz *et al.* bestimmten 2004  $\Phi_{\text{diss}}$  druck- und temperaturabhängig im Wellenlängenbereich von 279–327,5 nm (0,06 mbar Aceton in 0,6–540 mbar He, 0,6–133 mbar N<sub>2</sub> oder 0,6–80 mbar Luft bei 218–295 K).  $\Phi_{\text{diss}}$  wurde dabei relativ zu  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  (248 nm) ermittelt [11] und es wurde dabei angenommen, dass  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  (248 nm) druckunabhängig ist [17].  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  wurde indirekt über die Detektion von OH mit LIF bestimmt (CH<sub>3</sub>CO + O<sub>2</sub> → OH + Produkte). Sie erhielten  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  (248 nm) = 0,35, d. h.  $\Phi_{\text{CO}}$  (248 nm) = 0,65. Blitz *et al.* zeigten, dass die Temperaturabhängigkeit von  $\Phi_{\text{diss}}$  unter 295 nm gering ist, jedoch bei Wellenlängen relevant zur Troposphäre mit steigender Wellenlänge zunimmt. Dies ist die erste Studie, in der eine Temperaturabhängigkeit von  $\Phi_{\text{diss}}$  für Wellenlängen

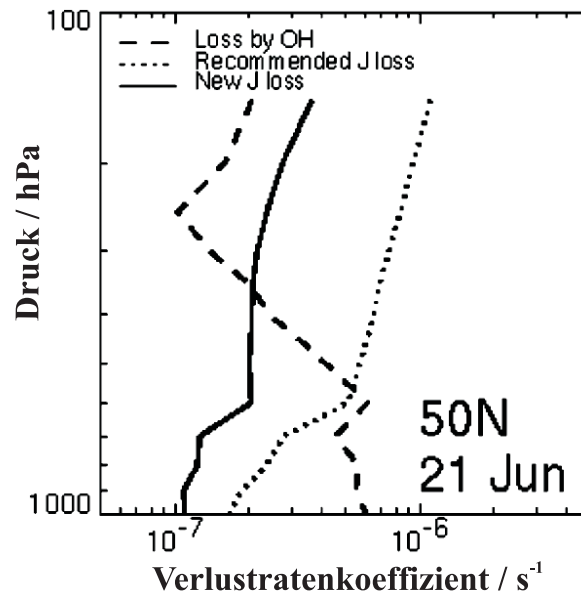


Abbildung 1.5: Photolyse versus OH-Oxidation für Aceton von Blitz *et al.* [12], Verlustratenkoeffizienten für Photolyse ( $J$ ),  $J_{\text{rec}}$  berechnet mit  $\Phi_{\text{rec}}$  (von IUPAC [20]) und  $J_{\text{new}}$  berechnet mit  $\Phi_{\text{new}}$  (von Blitz *et al.* [12])

gen relevant für die obere Troposphäre beobachtet wurde. Die optimierte Parametrisierung von Blitz *et al.* für  $\Phi_{\text{diss}}(\lambda, p, T)$  wurde von IUPAC 2005 empfohlen ( $\Phi_{\text{diss}}(\lambda, p, T) = \Phi_{\text{new}}$  [68]). Unter Verwendung von  $\Phi_{\text{diss}}(\lambda, p, T)$  berechnen Blitz *et al.* mit einem Box Model diurnal gemittelte Photolyseratenkoeffizienten  $J$  für die Photolyse von Aceton in der Atmosphäre. Die Abbildung 1.5 zeigt die Verlustratenkoeffizienten für Aceton mit steigender Höhe (d. h. fallendem Druck) in der Atmosphäre bezogen auf die Reaktion mit OH und die Photolyse. Der Photolyseratenkoeffizient  $J_{\text{new}}$  ist bedeutend niedriger als  $J_{\text{rec}}$ . Mit steigender Höhe wird der Unterschied zwischen  $J_{\text{new}}$  und  $J_{\text{rec}}$  größer, da die Temperatur in der Troposphäre fällt. In der oberen Troposphäre beträgt der Unterschied einen Faktor  $\approx 3-10$  (3,5 für Sommer in den mittleren Breitengraden, siehe Abb. 1.5). Die Höhe, bei der die Photolyse als dominante Senke für Aceton fungiert, ist mit  $J_{\text{new}}$  höher.

Die neuen temperaturabhängigen Quantenausbeuten  $\Phi_{\text{new}}$  wurden von Arnold *et al.* mittels eines photochemischen Box Modells hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Chemie der oberen Troposphäre untersucht [13]. Das  $\text{HO}_x$  Budget wird mit  $\Phi_{\text{new}}$  um Faktor 4 in den mittleren Breitengraden (bzw. um Faktor 2 in den Tropen) reduziert. Die Lebenszeit von

Aceton erhöht sich in der oberen Troposphäre von  $\approx 75$  d auf  $\approx 250$  d in den mittleren Breiten bzw. von  $\approx 10$  d auf  $\approx 20$  d in den Tropen.

In einer zweiten Studie verwenden Arnold *et al.* ein dreidimensionales chemisches Transportmodell, um den Effekt von  $\Phi_{\text{new}}$  auf die globale Troposphärenchemie vorherzusagen [14]. Sie ermitteln eine Reduktion des globalen mittleren Photolysratenkoeffizienten  $J_{\text{new}}$  um Faktor  $\approx 2$ . In der kalten oberen Troposphäre nimmt  $J_{\text{new}}$  zwischen  $\approx 80$  und  $90\%$  ab. Für die atmosphärische Lebenszeit von Aceton bedeutet es eine Zunahme von 22 auf 35 d. Die globale Gesamtbilanz an Aceton steigt damit von  $\approx 2,6$  Tg (mit  $\Phi_{\text{rec}}$ ) auf  $\approx 4,1$  Tg (mit  $\Phi_{\text{new}}$ ) (berechnet mit globaler Quellstärke von  $42,5 \text{ Tg yr}^{-1}$ , siehe Tabelle 1.1 eigentlich  $95 \text{ Tg yr}^{-1}$ ).

## 1.4 Die Bedeutung von Methylethylketon in der Atmosphäre

### 1.4.1 Quellen und Senken von Methylethylketon

Die wichtigste Quelle von Methylethylketon ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ , MEK, Butan-2-on) ist die OH-Oxidation von n-Butan [69–72], das durch Automobilabgase und Biomassenverbrennung in die Atmosphäre freigesetzt wird [73]. MEK wurde in Konzentrationen von  $\leq 14$  ppbv über Los Angeles gemessen [74]. Außerdem wird MEK häufig als Lösungsmittel eingesetzt, so dass die Verdampfung ebenso eine direkte Quelle darstellt [75]. Nach NAEI (National Atmospheric Emissions Inventory) beträgt die jährliche Menge an MEK 15 kT [76].

Die beiden Hauptabbauprozesse für MEK in der Troposphäre sind, wie bei den anderen Ketonen, die Reaktion mit dem OH-Radikal und Photolyse. Es gibt einige Studien zu den Abbaumechanismen durch Oxidantien (OH,  $\text{O}_3$ , Cl) in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  (mit OH/NO [71], mit OH [57], mit Cl [77]).



### 1.4.2 Photolyse von Methyl ethylketon in der oberen Troposphäre

Frühe Studien über die Photolyse von MEK von Pitts *et al.* [78] und Martin *et al.* [79] beschäftigten sich mit der Bestimmung der primären Quantenausbeute von MEK und der Produktquantenausbeute von CO durch Titration mit Iod ( $T \geq 100^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ,  $265 \text{ nm}$  bzw.  $313 \text{ nm}$ ). In einer weiteren Studie von Bardwell *et al.* [80] wurde der Photooxidationsmechanismus über die Bildung von organischen Säuren und Peroxiden untersucht ( $T \geq 250^\circ\text{C}$ ).

Die erste Studie unter atmosphärischen Bedingungen wurde von Raber *et al.* [72, 73] durchgeführt. Der detaillierte Photooxidationsmechanismus von MEK wurde anhand der photolytischen Produkte, die durch Breitbandphotolyse ( $275 \text{ nm} \leq \lambda \leq 380 \text{ nm}$ ) erzeugt und anschließend mittels FTIR-Spektroskopie detektiert wurden, ermittelt. Es wurden Quantenausbeuten für die photolytischen Produkte und Gesamtquantenausbeuten für die Photodissoziation druckabhängig (50 - 760 Torr) bestimmt. Die Dissoziationsquantenausbeute für MEK bei 1 atm Luft beträgt 0,33 [72].

Die zweite und neuste Studie zur Photolyse von MEK wurde von Romero *et al.* bei 308 nm und 320 nm in Helium (mit  $\text{O}_2$ ) durchgeführt. Es wurden temperatur- und druckabhängige Quantenausbeuten für Acylradikale (RCO) durch Titration mit  $\text{O}_2$  und Detektion von OH mit LIF bestimmt ( $\text{RCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{Produkte}$ ). Romero *et al.* scheuen den direkten Vergleich ihrer Quantenausbeuten mit Raber *et al.*, da ihre bei zwei diskreten Wellenlängen ermittelt wurden. Sie geben einen niedrigeren Wert für  $\Phi_{\text{diss}}$  von 0,2 an.

Die Photolyse von MEK kann nach IUPAC über drei verschiedene Reaktionskanäle ablaufen (Gl. 1.16 - 1.18 [81]).



$\lambda_{\text{threshold}}$  beträgt 339 nm für die Reaktion 1.17, 342 nm für die Reaktion 1.16 und 302 nm für die Reaktion 1.18 [81]. Für die Atmosphäre von Relevanz sind nur die beiden ersten Reaktionskanäle (1.16 und 1.17). Nach Raber *et al.* [73] beträgt die Quantenausbeute für die Reaktion 1.17 ca. 80-90 % und für 1.16 ca. 5-10 %. Dies wird unterstützt durch ihre

hohen Quantenausbeuten für PAN (Peroxyacetylnitrat) (d. h. auch für  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ ), das durch Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  gebildet wird.

## 1.5 Die Bedeutung von Glykolaldehyd in der Atmosphäre

### 1.5.1 Quellen und Senken von Glykolaldehyd

Glykolaldehyd ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ), das auch als Hydroxyethanal oder Hydroxyacetaldehyd bezeichnet wird, ist das einfachste, existierende Zuckermolekül [82]. Bei der Oxidation von Alkanen und Alkenen in der Troposphäre bilden sich u. a. Hydroxycarbonyle [83]. Das niedrigste Hydroxyaldehyd ist dabei Glykolaldehyd.

Eine der wichtigsten Quellen für Glykolaldehyd ist die Emission aus Biomassenverbrennung [7, 84–89]. Die Emission von glühenden Biomassenverbrennungen wurde von Yokelson *et al.* [90] mittels FTIR-Spektroskopie untersucht und ein Emissionsverhältnis von 0,3 relativ zu HCHO bzw. 0,1 % des gesamten Kohlenstoffs bestimmt. Spaulding *et al.* [91] wiesen Glykolaldehyd durch Derivatisierung in Stadtluft nach. Das Glykolaldehydmischungsverhältnis beträgt bis zu 3 ppbv (im Durchschnitt 1 ppbv unter 2 km Höhe über einem Waldgebiet im Südosten der USA [89]); dabei wurde Glykolaldehyd mit HCHO (Formaldehyd) korreliert und hatte eine Konzentration von 25 % der Formaldehydkonzentration.

Eine weitere wichtige Quelle ist die Oxidation von VOCs [92–98], insbesondere von Isopren und Ethen [7, 99]. Isopren, das 50 % der totalen globalen biogenen Emissionen ausmacht [100, 101], liefert unter  $\text{NO}_x$ -reichen Bedingungen 20 % - 30 % (Paulson *et al.* [102]) bzw. 24 % Glykolaldehyd (Moortgat *et al.* [103]).

Die Oxidation von Ethen mit OH liefert ebenso Glykolaldehyd. Golden *et al.* wiesen bereits 1978 durch thermochemische und kinetische Berechnungen darauf hin. Niki *et al.* erbrachten 1981 experimentell durch FTIR-Messungen den Beweis dafür [104] und wiesen auf eine Ausbeute von 20 % für Glykolaldehyd hin. Bei den in der Troposphäre üblichen Temperaturen beträgt die Ausbeute nach Orlando *et al.* tatsächlich 70 % [99].

Die Oxidation von Methylvinylketon, das das Hauptprodukt der Isoprenoxidation durch OH ist, führt ebenso u. a. zur Bildung von Glykolaldehyd [105]. Auch die Oxidation von 2-Methyl-3-buten-2-ol, das durch Emission von Kiefern [93] freigesetzt wird, liefert zu 28% das betrachtete Molekül [103].

Die wichtigsten Verlustprozesse für Glykolaldehyd bei Tag in der Troposphäre sind Reaktion mit OH und Photolyse [106]. Weitere Verlustprozesse für Glykolaldehyd in der Atmosphäre sind feuchte und trockene Deposition. Mit einem geschätzten Henry Koeffizienten von ca.  $4 \times 10^4 \text{ M atm}^{-1}$  bei 298 K [107], ist Glykolaldehyd gut löslich in Wasser [7]. Damit stellt die Aufnahme in Wasser einen wichtigen Verlustprozess dar. Ebenso ist die Photolyse in Lösung ein nicht zu vernachlässigender Verlustprozess. Es wird allerdings angenommen, dass sie eine Größenordnung weniger wichtig ist als in der Gasphase.



# Kapitel 2

## Experimenteller Teil

### 2.1 Die Reaktion von Glykolaldehyd mit OH (PLP - PLIF)

Um komplexe Zusammenhänge der globalen atmosphärischen Chemie zu verstehen und auch zu modellieren, werden Geschwindigkeitskonstanten und Produkte von Elementarreaktionen benötigt. Diese involvieren häufig Radikale mit sehr kurzen Lebenszeiten. Die Laserphotolyse ermöglicht es diese ultrakurzen Prozesse zu untersuchen. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Glykolaldehyd ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ) mit dem Hydroxylradikal (OH) wurden an der PLP-PLIF Apparatur bestimmt [101].

#### 2.1.1 PLP - PLIF

Bei der PLP-PLIF Methode (**P**ulsed **L**aser **P**hotolysis-**P**ulsed **L**aser **I**nduced **F**luorescence) werden zunächst reaktive Spezies, wie in diesem Fall OH-Radikale, durch Laserphotolyse erzeugt. Anhand der Abnahme ihrer laserinduzierten Fluoreszenz werden Rückschlüsse auf Relaxationsprozesse durch reaktive und nicht - reaktive Stöße gezogen.

Der Vorteil der Laserphotolyse beruht darin, dass sie in einem sehr kurzen Zeitintervall (von teilweise weniger als ns) Licht mit hoher Intensität, das zugleich monochromatisch ist, zur Verfügung stellt. Dadurch werden Radikale in hohen Konzentrationen erzeugt, die sich sehr empfindlich nachweisen lassen. So betrug die Nachweisgrenze für OH-Radikale in

dieser Arbeit  $10^9$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$ . Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen von Druck und Temperatur in einem gewissen Bereich. Zu den Nachteilen dieser Methode zählen die Beschränkung auf möglichst niedrige Druckbereiche, da bei hohen Drücken Stoßdesaktivierung mit Fluoreszenz zu konkurrieren beginnt, was die Fluoreszenzstrahlung schwächen oder gar löschen kann. Weiterhin werden bei der LIF-Methode nur relative Konzentrationen bestimmt. Die laserinduzierte Fluoreszenzmethode kommt häufig zum Einsatz, um physikalisch-chemische u. a. auch atmosphärisch relevante Reaktionssysteme zu untersuchen.

### Der photophysikalische Hintergrund zur Detektionsmethode LIF

Diese Methode basiert darauf, dass zunächst ein Molekül (oder ein Radikal) im elektronischen Grundzustand durch Laseranregung bei einer bestimmten Wellenlänge in einen elektronisch angeregten Zustand (z. B.  $S_1$ ) überführt wird. In welchem Schwingungszustand  $v$  des elektronisch angeregten Zustandes der Übergang stattfindet, hängt vom Frank-Condon-Faktor, der sogenannten Übergangswahrscheinlichkeit, des Übergangs ab.

Ein angeregtes, isoliertes Molekül im  $S_1$ -Zustand hat zwei Möglichkeiten die Anregungsenergie wieder abzugeben - entweder durch Strahlung oder strahlungslos [108]. Die beiden Prozesse, die Strahlung freisetzen sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Zu den strahlungslosen Prozessen zählen VET (Schwingungsenergieübertragung, Umverteilung der Schwingungsenergie), IC (Innere Konversion,  $S_1 \rightarrow S_0$ ), ISC (Intersystem Crossing,  $S_1 \rightarrow T_1$ ), Stoßlöschung oder Dissoziation.

Für die Anwendung der LIF-Methode darf der elektronisch angeregte Zustand nicht dissoziativ sein. Weiterhin ist es notwendig, dass die Deaktivierung durch Fluoreszenz der dominante Prozess ist (Zeitskala von Fluoreszenz: 100 ps - 100 ns, Geschwindigkeitskonstante:  $k_F = 10^7 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ). Die Fluoreszenzlebenszeit hängt damit von den obigen Konkurrenzprozessen ab. Je größer die Fluoreszenzquantenausbeute (Verhältnis der emittierten Photonen zu den absorbierten Photonen) ist, desto besser ist die Sensitivität des betrachteten Moleküls. Die Fluoreszenz ist meist rotverschoben, d. h. von geringerer Energie als die Anregung. Weiterhin von Bedeutung ist, dass die LIF-Methode zunächst eine relative Methode ist (s. o.). D. h. die gemessenen LIF-Signale sind proportional zur Konzentration der betrachteten Moleküle. Eine quantitative Aussage lässt sich nur nach erfolgter Kalibration der LIF-Signale treffen. In dieser Arbeit wurde die laserinduzierte

Fluoreszenz des OH-Radikals betrachtet. Zum besseren Verständnis der LIF-Methode werden nun die spektroskopischen Eigenschaften des OH-Radikals vorgestellt.

### Photochemische Prozesse im OH-Radikal

Der **elektronische Grundzustand**  $X^2\Pi_i$  des OH-Radikals wird durch starke Spin-Bahn-Kopplung in zwei Komponenten aufgespalten ( $X^2\Pi_{1/2}$  und  $X^2\Pi_{3/2}$ ) [109]. Diese beiden Rotationsniveaus enthalten wiederum ein  $\Lambda$ -Duplett mit entgegengesetzter Parität ( $X^2\Pi_i^+$  und  $X^2\Pi_i^-$ ). Der **erste elektronisch-angeregte Zustand**  $A^2\Sigma_i$  des OH-Radikals wird ebenso aufgespalten. Die Auswahlregeln für den  $A^2\Sigma_i \leftarrow X^2\Pi_i$ -Übergang lauten folgendermaßen:

$$J \longrightarrow J \quad \text{und} \quad J + 1 \longrightarrow J \quad (2.1)$$

$$K \longrightarrow K \quad \text{und} \quad K + 1 \longrightarrow K \quad (2.2)$$

mit  $K$  für die Rotationsquantenzahl und  $J$  für die Bahndrehimpulsquantenzahl (Spin). Insgesamt ergeben sich daraus zwölf Rotationszweige. Die Übergänge, die beide Auswahlregeln erfüllen, resultieren in starken Banden, während die Übergänge, die die  $K$ -Auswahlregel missachten, schwache Banden verursachen. Abbildung 2.1 zeigt die elektro-

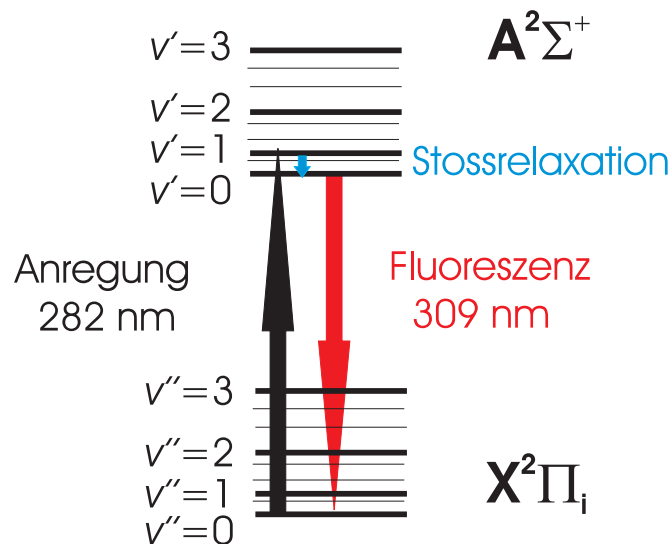


Abbildung 2.1: Elektronische Übergänge im OH-Radikal,  $X^2\Pi_i$ : elektronischer Grundzustand,  $A^2\Sigma_i$ : erster elektronisch-angeregter Zustand,  $v'$ ,  $v''$ : Schwingungszustände

nischen Übergänge im OH-Radikal. Die Anregung der Fluoreszenz des OH-Radikals erfolgte in dieser Arbeit bei 281,997 nm ( $Q_1(1)$ -Linie), was einer Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes in den ersten angeregten Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustandes entspricht ( $A^2\Sigma_i(v'=1) \leftarrow X^2\Pi_i(v''=0)$ ). Bei 309 nm wurde die emittierte Fluoreszenz des OH-Radikals detektiert.

### 2.1.2 Experimenteller Aufbau für PLP - PLIF

Der experimentelle Aufbau für die kinetischen Experimente ist in der Abbildung 2.2 dargestellt. Durch Photolyse (Excimerlaser) von geeigneten Radikalvorläufermolekülen wurden OH-Radikale erzeugt. Diese wurden anschließend anhand ihrer laserinduzierten Fluoreszenz (durch Anregung durch einen NdYAG Laser - gepumpten Farbstofflaser) detektiert. Die Intensität der Fluoreszenz ist ein Maß für die Konzentration der OH-Radikale. Die zeitabhängige Messung der Radikalkonzentration (sogenannte Konzentrationsprofile) ermöglicht Informationen über die Kinetik der untersuchten Reaktion zu erhalten. Zugleich wurde die Änderung der Reaktandenkonzentration (von Glykolaldehyd) anhand optischer Absorptionmessung bestimmt. Dafür wurden das Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd bzw. der Absorptionsquerschnitt bei der Detektionswellenlänge (184,9 nm) benötigt; beide wurden optisch gemessen. In diesem Abschnitt wird zunächst der Aufbau für die kinetischen Experimente vorgestellt und anschließend der Aufbau für die optischen Experimente.

#### Aufbau für kinetische Messungen

Der Aufbau für die kinetischen Messungen wird anhand der Messinstrumente vorgestellt (siehe Abb. 2.2). Der experimentelle Aufbau bestand aus der Reaktionszelle, dem Lasersystem (Erzeugung und Anregung der Radikale), einer Detektionseinheit (Photomultiplier), einer Einheit zur Signalaufnahme (Gated Intergrator) und Signalverarbeitung (AD-Wandler und digitale Speicherung).

#### Die Reaktionszelle

Die PLP-PLIF Experimente wurden in einem doppelwandigen Quarzreaktor mit einem Volumen von etwa  $500\text{ cm}^3$  durchgeführt [60]. Die Temperatur in der Reaktionskammer



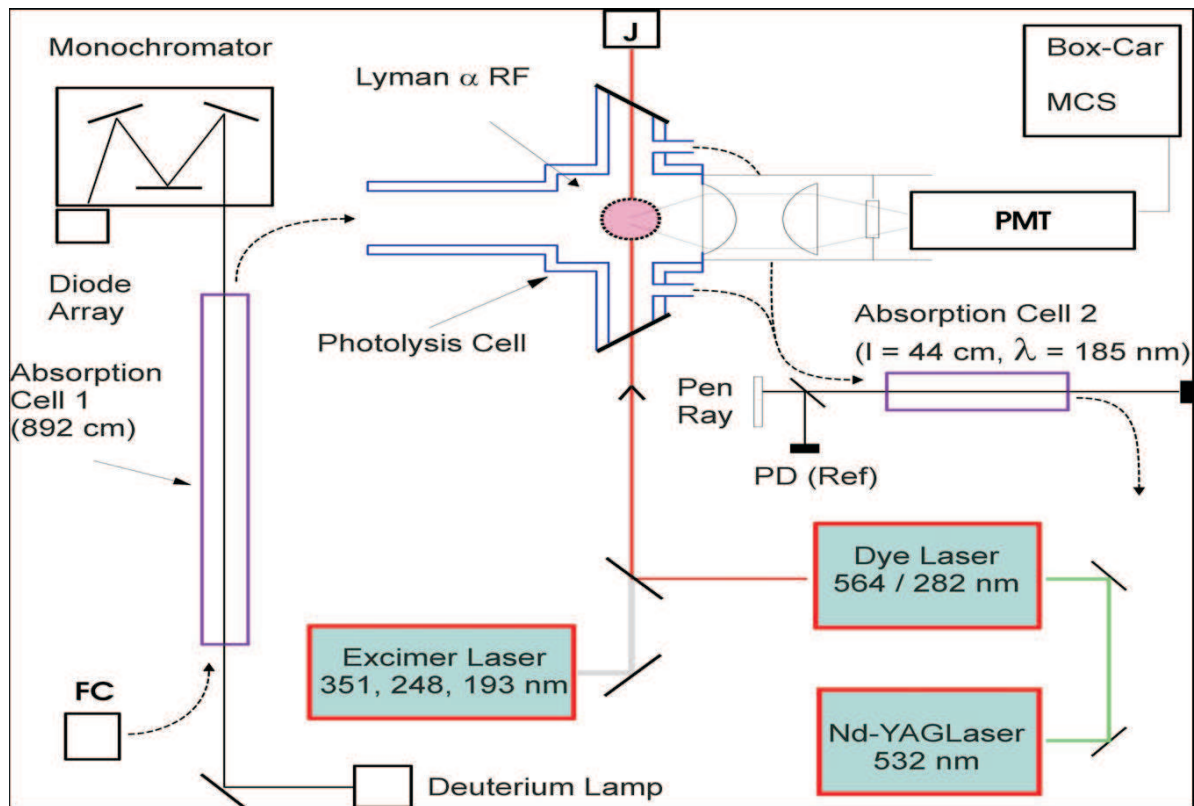


Abbildung 2.2: Experimenteller Aufbau der PLP-PLIF Apparatur, FC = Gasflussregler, PD = Photodiode, PMT = Photomultiplier, MCS = Multikanalskalierer [101]

wurde durch eine zirkulierende Flüssigkeit (DW - Therm Thermofluid, 99% Silan) mittels eines Kryostaten (Huber Unistat CC 90 w) reguliert. Die Gasmischung gelangte bereits ca. 15 cm vor dem Photolysebereich in den Reaktor, um ein thermisches Gleichgewicht mit den Wänden der Reaktionskammer zu gewährleisten. Fortwährend wurde die Reaktionsmischung, die durch die zwei Seitenarme der beiden Photolysefenster zur Absorptionzelle floß, abgepumpt. Die beiden Fenster in der Achse der Laserpulse wurden, wenn die Zelle gekühlt wurde, auf Raumtemperatur erwärmt, um Kondensation von Wasser zu vermeiden. Der Druck in der Zelle wurde mit einem 100 und 1000 Torr Manometer gemessen und konstant bei etwa 60 Torr oder 250 Torr gehalten. Als Badgas wurde He oder N<sub>2</sub> verwendet. Die typischen Gesamtflussraten, die mit Massenflussreglern eingestellt wurden, betragen ca. 250 - 2700 sccm, so dass bei jedem Laserpuls eine frische Reaktionsmischung

gewährleistet wurde und damit eine bereits photolysierte Mischung nicht ein weiteres Mal photolysiert wurde.

### Das Lasersystem

Die Photolyse der OH-Vorläufermoleküle erfolgte durch einen Laserpuls, der mittels eines Excimerlasers (Lambda Physik Lextra 50) erzeugt wurde. In diesem Experiment wurde der Excimerlaser bei 248 nm (mit KrF) bzw. bei 351 nm (mit XeF) betrieben. Die laserinduzierte Fluoreszenzmessung erfolgte durch Anregung des  $A^2\Sigma_i \leftarrow X^2\Pi_i$  Übergangs des OH-Radikals für  $v'' = 0$  bei 282 nm. Der Anregungspuls bei 282 nm wurde mittels eines YAG-gepumpten und frequenzverdoppelten Farbstofflasers (Quantel Brilliant B, Lambda Physik Scanmate/ Scanmate UV mit KPD Kristall) erzeugt. Beide Pulse wurden kollinear entlang derselben Achse durch einen dielektrischen Spiegel in die Reaktionszelle geleitet. Sowohl Eintritts- als auch Austrittsfenster der Reaktionszelle bestanden aus Quarz (durchlässig für UV-Licht) und wurden im Brewster-Winkel angebracht, um nur linearpolarisiertes Licht durchzulassen.

### Das Detektionssystem

Das Fluoreszenzlicht wurde mittels eines teleskopischen Aufbaus auf einen Photomultiplier (PMT = photomultiplier tube) fokussiert. Direkt vor dem PMT wurde ein Interferenzfilter (durchlässig für  $309 \pm 5$  nm) und ein BG26 Langpassfilter aus Glas verwendet, um sowohl die Excimerwellenlänge bei 248 nm und die Farbstofflaserwellenlänge bei 282 nm herauszufiltern. Die Temperatur in der Reaktionszelle wurde mit einer J-Typ Thermoelement gemessen. Direkt gegenüber vom Austrittsfenster wurde die Laserfluenz mit einem vorher kalibrierten Energiemesskopf verfolgt. Der Excimer- und der Farbstofflaser (Repetitionrate: 10 Hz) wurden über einen Delay Generator (Stanstead Research Systems DG 535) kontrolliert und das Signal anschließend an einen Computer weitergegeben. Die Zeitverzögerung zwischen Photolyse- und Abfragepuls wurde durch den Delay Generator gesteuert. Der Excimerlaser wurde erst etwa nach 10 Pulsen durch den Farbstofflaser gefeuert, um zunächst eine Grundlinie aufzunehmen, die durch Streulicht der Anregungswellenlänge (282 nm) verursacht wurde. Die PMT Signale wurde etwa  $0,1 \mu\text{s}$  nach dem Abfragepuls über ein Gated Boxcar Intergrator (Stanstead Research Systems SR250) in

einer Gatebreite von  $1 \mu\text{s}$  aufgenommen. In einigen Experimenten wurde der erste Messpunkt verworfen, weil Streulicht vom Excimerlaser diesen verfälschte. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde jeder Messpunkt etwa 20 mal gemittelt.

### Die Konzentrationsbestimmung in der Absorptionszelle

Zeitgleich zur Aufnahme des LIF - Signals (**L**aserinduziertes **F**luoreszenzsignal) wurde die Konzentration des Glykolaldehyds in der Absorptionszelle ( $l = 43,8 \text{ cm}$ ) bestimmt. Die Absorptionszelle ist direkt mit der Reaktionszelle verbunden, insofern wird in situ die Konzentration des Reaktanden gemessen. Die Extinktion einer  $184,9 \text{ nm}$  - Linie einer Hg-Niederdrucklampe (Pen-Ray) wurde verwendet, um die Glykolaldehydkonzentration zu bestimmen. Die  $184,9 \text{ nm}$  - Linie wurde mittels eines Interferenzfilters selektiert. Dieser hat dabei die intensive  $253,7 \text{ nm}$  - Linie fast vollständig abgeblockt; eine kleine Korrektur von etwa  $8,75 \%$  wegen Streulicht von der  $253,7 \text{ nm}$  - Linie war dennoch notwendig. Zwei Photodioden wurden verwendet, um die Extinktion zu messen, wobei die eine als Referenzphotodiode diente, um Fluktuationen der Lichtintensität mitzuverfolgen. Die Absorptionszelle befand sich in einer weiteren, evakuierten Zelle, um Absorption der  $184,9 \text{ nm}$  - Linie durch ambienten  $\text{O}_2$  und Wasserdampf zu verhindern. Die über die Photodioden aufgenommenen Signale wurden mit Picoammeterm aufgezzeichnet und anschließend über  $5 \text{ s}$  integriert, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die untere Nachweisgrenze für optische Dichten betrug  $1 \times 10^{-3}$ .

### Aufbau für optische Messungen

Für die Konzentrationsmessung von Glykolaldehyd wurde der exakte Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd im UV benötigt. Dazu wurde zunächst ein UV-Spektrum von Glykolaldehyd aufgenommen. Der exakte Absorptionsquerschnitt am Absorptionsmaximum  $\lambda = 282 \text{ nm}$  wurde bestimmt. Anschließend wurde jedoch der Absorptionsquerschnitt bei  $\lambda = 184,9 \text{ nm}$  gemessen, da bereits aus Literatur bekannt war, dass dieser um zwei Größenordnungen höher liegt als der bei  $\lambda = 282 \text{ nm}$ .

## UV - Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd

Der optische Aufbau bestand aus einer 30,4 cm Absorptionszelle mit beheizten Quarzfenstern (360 K), einer D<sub>2</sub>-Lampe, einem Diode Array Detektor und einem 0,5 m Monochromator mit 300 Linien mm<sup>-1</sup> Gitter (gebrannt bei 200 nm). Für diese Messung wurde das kristalline, dimere Glykolaldehyd vorsichtig erwärmt und es bildete zunächst gasförmiges, monomeres Glykolaldehyd, welches in einem 5 l Kolben bei einem Druck von 0,5-0,6 Torr aufbewahrt wurde. Der konditionierte Kolben wurde kurz vor der Messung evakuiert und mit neuem Glykolaldehyd aufgefüllt. Zunächst wurde die Transmissionsmessung ( $I_0$ ) mit evakuierter Absorptionszelle durchgeführt. Anschließend wurde die Absorptionszelle mit gasförmigem, monomeren Glykolaldehyd bis zu einem bestimmten Druck gefüllt. Dabei wurde die Zelle mit nicht mehr als 500 Torr befüllt, da der Glykolaldehyd über 0,5 Torr zu kondensieren beginnt. Während der Aufnahme von  $I$  (Transmission mit befüllter Absorptionszelle) blieb der Kolben weiterhin zur Absorptionszelle hin offen, um kleinere Druckveränderungen auszugleichen. Das Gesamtvolumen von Kolben, Absorptionszelle und der Verbindungsstücke betrug dabei 6 l. Insgesamt wurden 8 unterschiedliche Absorptionsspektren im Druckbereich 0,0805 - 0,3550 Torr durchgeführt.

### Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 184,9 nm

Der Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd wurde ebenfalls bei 184,9 nm bestimmt, da dieser bei der Wellenlänge etwa einen 100mal größeren Absorptionskoeffizienten besitzt, als bei 282 nm. Dazu wurden eine **indirekte** und eine **direkte Messung** durchgeführt. Die indirekte Messung wurde in einem Flusssystem bestehend aus zwei Absorptionszellen in Reihe durchgeführt und die direkte in einem statischen System.

Bei der **indirekten Messung** wurde ein He-Fluss durch ein U-Rohr, das mit Glykolaldehyd gefüllt ist und in einem Wasserbad steht, geleitet. Unterschiedliche Glykolaldehydkonzentrationen wurden durch verschiedene Wasserbadtemperaturen erreicht, wie auch im kinetischen Experiment. Als erste Absorptionszelle wurde eine lange Mehrfachreflexionszelle mit White Optiken verwendet, die optische Weglänge betrug dabei 892 cm, so dass auch geringe Konzentrationen, wie die, die im Experiment verwendet wurden, damit gemessen werden konnten. Dann wurde ein UV-Spektrum, wie oben erwähnt aufgenommen und zwischen 250 nm und 310 nm an ein früheres Referenzspektrum, das ebenfalls in Mainz aufgenommen wurde, gefittet (siehe Abb. 2.3 [10]). Da das aufgenommene Spektrum op-

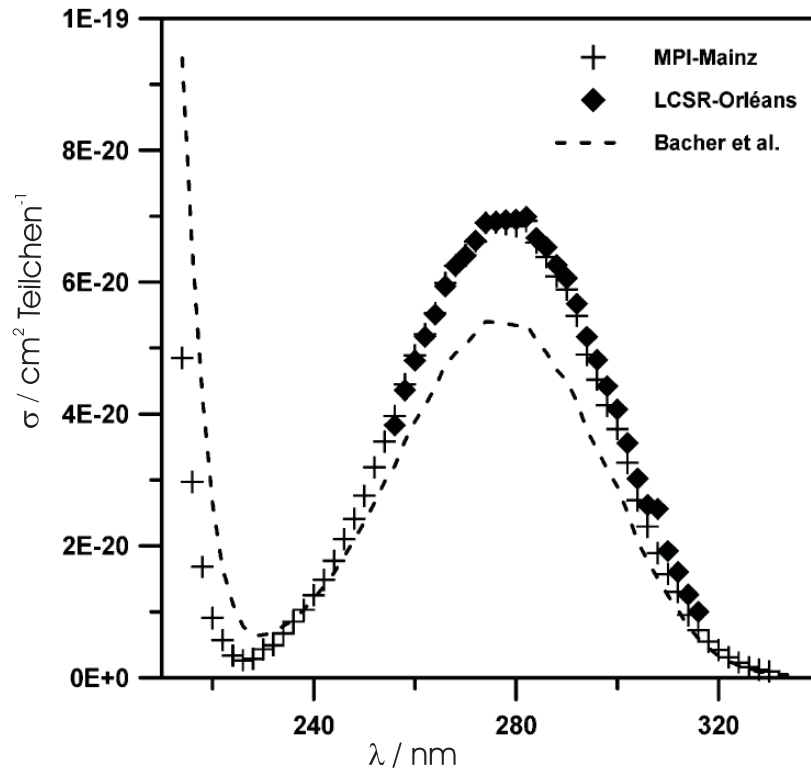


Abbildung 2.3: UV - Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd nach Magneron *et al.* [7,10]

tische Dichten abhängig von Wellenlängen enthielt und das Referenzspektrum wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitte konnte aus den Fitparametern nach Lambert - Beer ( $OD = c \cdot l \cdot \sigma$  mit OD: optische Dichte,  $l$ : optische Weglänge, d. h. Länge der Absorptionszelle und  $\sigma$ : Absorptionskoeffizient,  $c$ : Konzentration) die Aldehydkonzentration ermittelt werden. Die zweite Absorptionsmessung wurde in der selben Absorptionszelle, wie im kinetischen Experiment, mit dem gleichen Aufbau durchgeführt. Dabei wurden optische Dichten bei 184,9 nm bestimmt, die um 8,75% wegen Streulicht von der 253,7 nm - Linie, korrigiert wurden. Insgesamt wurden auf diese Weise 16 Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt.

Die **direkte Messung** von  $\sigma_{184,9}$  erfolgte in einem statischem System in der gleichen Absorptionszelle, in der auch das UV - Absorptionsspektrum aufgenommen wurde (siehe 2.1.2). Als Analyselicht diente die 184,9 nm Linie einer Hg - Niederdrucklampe. Für diese Experimente wurde der Monochromator mit  $\text{N}_2$  durchspült, um Absorption durch  $\text{O}_2$  zu minimieren. Die Aufnahme von transmittiertem Licht ( $I_0$  und  $I$ ) erfolgte genauso wie beim UV - Spektrum.

### 2.1.3 Chemische Substanzen

Glykolaldehyd, das zunächst als kristallines Dimer (Aldrich) vorliegt, wurde in einem U-Rohr mit Glasfüllkörpern (Raschig) gefüllt. Anschließend wurde es vorsichtig in einem Wasserbad erhitzt (35-65°C). Dabei bildete sich das gasförmige Glykolaldehydmonomer, das in einem He-Fluss durch das U-Rohr in die Reaktionszelle gespült wird. Unterschiedliche Konzentrationen wurden durch Variation der Wasserbadtemperatur eingesellt. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Peroxid-Chemie GmbH 80 wt%) wurde durch Abpumpen von Wasser auf 90 % aufkonzentriert. D<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>O- Mischungen wurden durch Zugabe von D<sub>2</sub>O zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und anschließendem Abpumpen von H<sub>2</sub>O erhalten. N<sub>2</sub> (Westfalen, 99,999 %), He (Westfalen, 99,999 %) und O<sub>2</sub> (Messer, 99,999 %), CH<sub>4</sub> (Messer, 99,995 %) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

### 2.1.4 Die Datenanalyse

In diesem Abschnitt werden die Formeln hergeleitet, die zur weiteren Analyse der LIF-Signale benötigt werden. Zum Verständnis der erhaltenen Daten ist es notwendig das zu untersuchende Reaktionssystem und seine Kinetik genau zu betrachten. Die Kinetik beschäftigt sich mit Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen, d. h. mit allen Faktoren, die diese beeinflussen [110].

#### Reaktionen pseudo - erster Ordnung

Ein besonderer Typ von Reaktionen zweiter Ordnung ist die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion. Die bimolekulare Reaktion



verläuft nach erster Ordnung, wenn sich die Konzentration von HOCH<sub>2</sub>CHO auf der Zeitskala der Reaktion kaum ändert. Im Rahmen der Reaktionsbedingungen galt [HOCH<sub>2</sub>CHO] ≫ [OH]. Solche Reaktionen werden als Reaktionen pseudo - erster Ordnung bezeichnet. Die Geschwindigkeitsgleichung der bimolekularen Reaktion 2.3

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{HOCH}_2\text{CHO}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{HOCH}_2\text{CHO}] \cdot [\text{OH}] \quad (2.4)$$

lässt sich unter Substitution von  $k'_1 = k_1 \cdot [\text{HOCH}_2\text{CHO}]$ , weil  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  fast konstant ist, vereinfachen zu der Gleichung

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k'_1 \cdot [\text{OH}]. \quad (2.5)$$

Das dazugehörige Zeitgesetz sieht nach Integration folgendermaßen aus:

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \cdot e^{-k'_1 \cdot t}. \quad (2.6)$$

Mit Hilfe dieses Zeitgesetzes ließen sich die OH-Relaxationssignale in erster Näherung anpassen. Neben der Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  gehörten ebenso zu den Verlustprozessen des Hydroxylradikals die Reaktion mit dem OH-Vorläufermolekül (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $k = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [111])



und Diffusion des OH-Radikals aus dem Reaktionsbereich. Unter Berücksichtigung dieser beider Verlustprozesse ergibt sich für das Zeitgesetz

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \cdot e^{-(k'_1 + d) \cdot t}. \quad (2.8)$$

Die OH-Relaxationssignale ließen sich mit der Gleichung 2.8 anpassen. Die dadurch erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'_1$  wurden gegen  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  aufgetragen. Die Steigung dieser Auftragung war dann die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_1$ . Die Datenaufnahme erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 275-344 K, so dass temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  erhalten wurden.

### Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_1$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird empirisch für kleine Temperaturbereiche durch die **Arrhenius Gleichung** 2.9 wiedergegeben [21, 112].

$$k(T) = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.9)$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie, die notwendig ist, um von den Edukten über den Über-

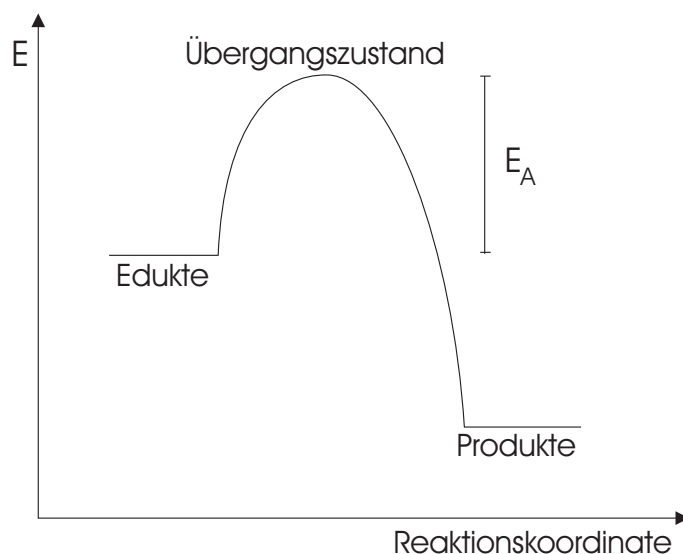


Abbildung 2.4: Potentialkurve einer Reaktion mit Barriere

gangszustand entlang der Reaktionskoordinate zu den Produkten zu gelangen.  $A_0$  ist ein präexponentieller Faktor und  $R$  die molare Gaskonstante. Die von Arrhenius 1889 [113] postulierte Beziehung gilt nur für Reaktionen mit Potentialbarrieren. Damit verbunden ist meistens eine positive Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Abbildung 2.4 zeigt das Energieschema des beschriebenen Reaktionstyps.

## 2.2 Photolyse von Aceton, MEK, Acetylbromid (PLP - TAS)

Dieses Kapitel behandelt die Durchführung der Experimente zur Photolyse von Aceton ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), Methylethylketon ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ , MEK) und Acetylbromid ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ ) [114]. Es wird beschrieben, wie die druckabhängigen Quantenausbeuten für Methylradikalbildung ( $\text{CH}_3$ ) bei 193 nm, 248 nm und 266 nm bestimmt wurden. Dazu wird zunächst auf die Technik und die einzelnen, experimentellen Komponenten der gepulsten Laserphotolyse und anschließender transienter Absorptionsspektroskopie (PLP-TAS = **P**ulsed **L**aser **P**hotolysis - **T**ransient **A**bsorption **S**pectroscopy) eingegangen. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich mit der Durchführung der Konzentrationsbestimmung der verwendeten Substanzen. In den beiden letzten Abschnitten dieses Kapitels werden



die verwendeten Chemikalien inklusive ihrer Reinheitsgrade und die Datenanalyse vorgestellt.

### 2.2.1 PLP - TAS

Die gepulste Laserphotolyse (entwickelt aus **FP** = Flash Photolysis) ist eine spektroskopische Methode, um direkt primäre photochemische Prozesse zu studieren [115]. Dabei wird ein absorbierendes Medium mit einem Laserpuls mit relativ hoher Lichtintensität ( $\approx 12 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) bestrahlt. Dies führt zu Bildung von hohen Konzentrationen ( $10^{11}$  -  $10^{13}$  Teilchen  $\text{cm}^3$ ) einer bestimmten intermediären Spezies, die durch ihre transiente Absorption identifiziert werden kann. Durch Analyse der Absorptionssignale lassen sich die chemischen Spezies identifizieren und es lassen sich möglicherweise Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen.

### 2.2.2 Experimenteller Aufbau für PLP - TAS

Das PLP - TAS System bestand aus einem gepulsten Lasersystem, das die zur Photolyse notwendigen Laserpulse erzeugte, einer Photolysezelle, in der die Gasmischungen photolysiert wurden und einem Detektionssystem, das die erzeugten Radikale mittels transientser Absorptionsspektroskopie zeitlich verfolgte (siehe Abb. 2.5).

#### Das Lasersystem

Die Photolyseexperimente wurden bei 193 nm, 248 nm und 266 nm durchgeführt. Die 193 nm- und 248 nm-Pulse wurden durch einen Excimerlaser (Lambda-Physik LPX/Novatube) erzeugt. Für die Erzeugung von unterschiedlichen Laserwellenlängen wurden verschiedene Gasmischungen im Excimerlaser verwendet (für 193 nm ArF und für 248 nm KrF, Pulsbreite: 10 - 20 ns). Die vierte harmonische Wellenlänge eines Quantel Brilliant - B YAG Laser lieferte den 266 nm - Puls (Fundamentalwellenlänge: 1064 nm). Das Laserlicht wurde an dielektrischen Spiegeln reflektiert (diese ließen gleichzeitig das Analyselicht durch) und in die Photolysezelle geleitet. Die Laserrepetitionrate wurde für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zwischen 0,25 - 1 Hz variiert, damit immer eine frische Gasmischung photolysiert wurde, d. h. eine Gasmischung nicht durch einen zweiten hintereinanderfolgenden Laserpuls photolysiert wurde. Die Stabilität der Laserfluenz

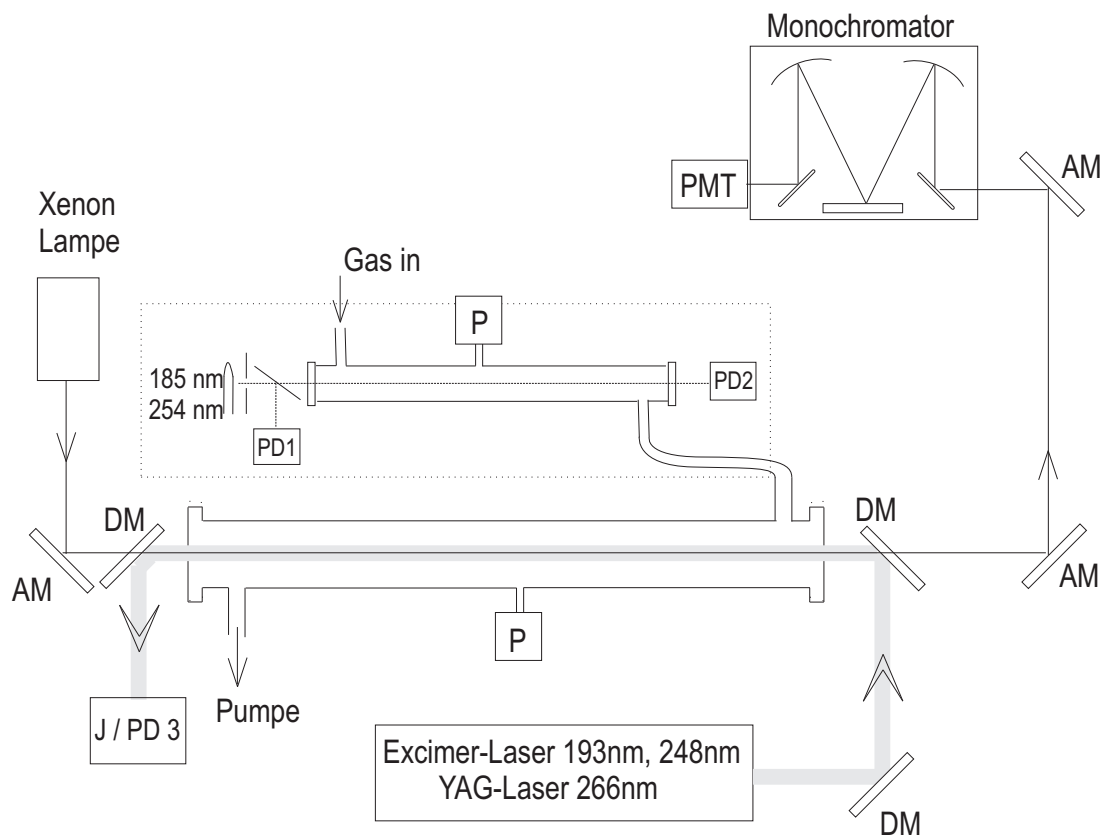


Abbildung 2.5: Experimenteller Aufbau der PLP-TAS Apparatur, AM=Aluminiumspiegel, DM= dielektrische Spiegel (Reflexion bei 193 nm, 248 nm und 266 nm, Transmission bei 216,4 nm, 220 nm und 222 nm), J = Joulemeter, PD = Photodiode, P = Manometer, PMT = Photomultiplier [114]

während der zeitlichen Dauer des Experiments wurde mittels einer Photodiode hinter der Photolysezelle aufgezeichnet. Die von der Photodiode aufgenommenen Laserfluenzsignale wurden mittels eines der Kanäle des Oszilloskops gemittelt und anschließend ebenso wie das TAS-Signal analysiert.

### Die Photolysezelle

Als Photolysezellen dienten in diesen Experimenten zwei verschiedene: eine Pyrex-Zelle mit 40 mm Innendurchmesser und 47 cm Länge sowie eine Zelle aus Stahl mit 35 mm Innendurchmesser und 54 cm Länge. Die erstere wurde für Experimente bis zu 700 Torr

eingesetzt und in der zweiten konnten auch Hochdruckexperimente bis zu 1500 Torr durchgeführt werden. Die Fenster dieser Zellen bestanden aus Quarz und ließen sowohl das Laserlicht als auch das Analyselicht durch. Die Photolysezelle wurde um etwa  $2^\circ$  schräg gestellt, damit möglichst wenig Streulicht vom Laserstrahl in den Monochromator gelang.

### Das Detektionssystem

Als Analyselichtquelle wurde eine 75 Watt Hochdruck Xe-Lampe verwendet. Die Strahlung der Xe-Lampe wurde durch Blenden auf etwa 5 mm Durchmesser reduziert und aus der gegensätzlichen Richtung als der Laser in die Photolysezelle geleitet. Wie bereits erwähnt in Abschnitt 2.2.2, waren die benutzten dielektrischen Spiegel durchlässig für den Analyselichtstrahl. Die Detektion der Methylradikale erfolgte am Maximum des

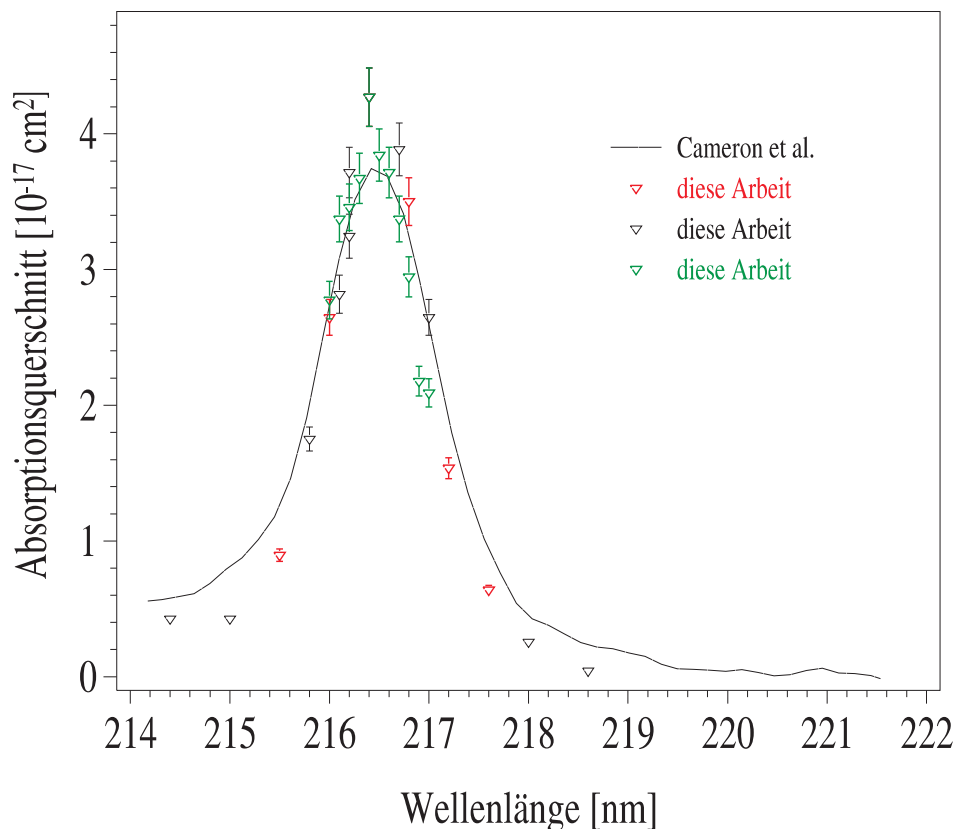


Abbildung 2.6: Absorptionsspektrum vom  $\text{CH}_3$ -Radikal, diese Arbeit [114], Cameron *et al.* [116]

Methylspektrums bei 216,4 nm bei einer Auflösung von 0,51 nm. Durch Aufnahme von Methylsignalen bei unterschiedlichen Wellenlängen (214 nm - 219 nm) wurde nachgewiesen, dass sich auch in diesem Reaktionssystem das Maximum der Methylabsorption bei 216,4 nm befand (siehe Abb. 2.6). Der Vergleich mit dem relativen Spektrum von Cameron *et al.* [116] zeigt, dass deren Spektrum breiter ist. Dies ist zu erwarten, da das ältere Spektrum bei einer niedrigeren Auflösung (1,2 nm) aufgenommen wurde. Die Übereinstimmung bezüglich der Lage des Maximums bei 216,4 nm bei beiden Spektren ist sehr gut. Dabei ist hier zu erwähnen, dass die  $\text{CH}_3$ -Vorläufermoleküle unterschiedlich waren (in dieser Arbeit:  $\text{CH}_3\text{I}$  und bei Cameron *et al.*  $\text{Cl}_2$  mit  $\text{CH}_4$ ). Die Detektion der Acetylradikale ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) erfolgte bei 220 nm (Auflösung: 0,51 nm) bzw. bei 222 nm (Auflösung: 0,84 nm). Da das Acetylspektrum relativ breit im Vergleich zum Methylspektrum ist, konnte die Auflösung verringert werden, ohne dass der Absorptionsquerschnitt sich

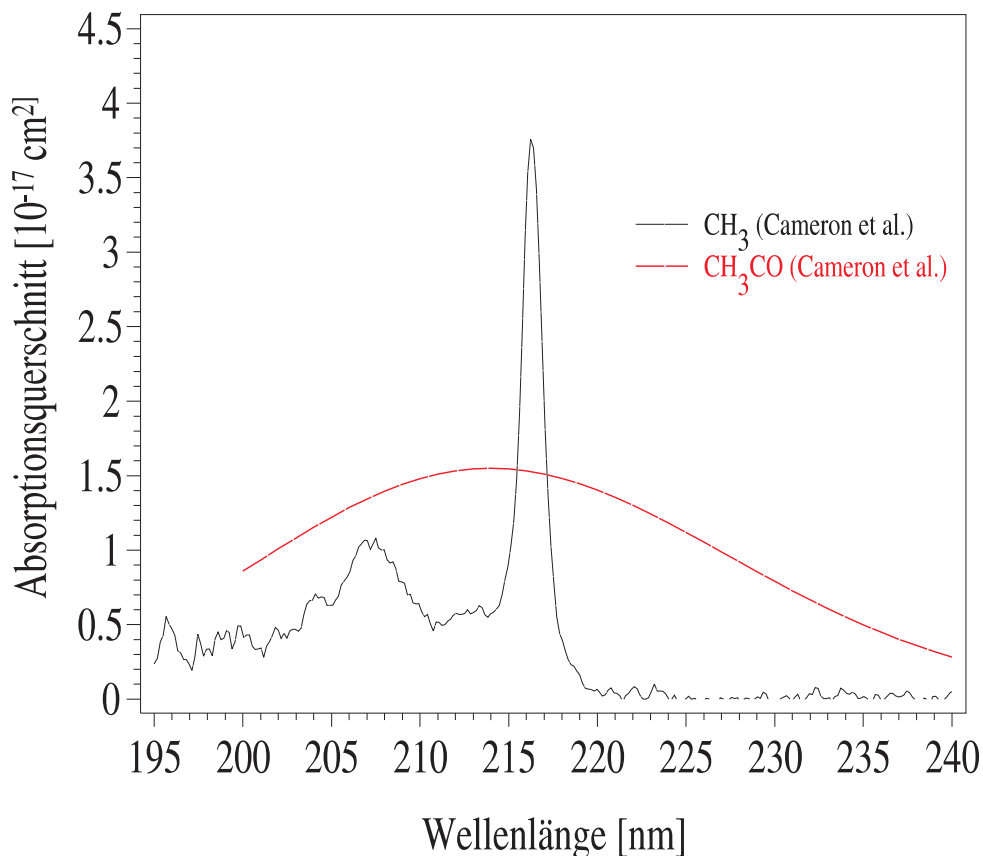


Abbildung 2.7: Absorptionsspektren vom Methyl- und Acetylradikal, Cameron *et al.* [116]

erheblich verändert hat (siehe Abb. 2.7). In Abbildung 2.7 ist ebenso zu sehen, dass die Methylradikale bei 220 nm bzw. 222 nm nicht mehr absorbieren.

Der durch die Photolysezelle transmittierte Analyselichtstrahl wurde auf den Eingangspalt eines 50 cm Monochromators mit einem Gitter von 1200 Linien  $\text{mm}^{-1}$  fokussiert. Dort wurden die 216,4 nm- bzw. 220 nm- oder 222 nm- Linien selektiert und an einen Photomultiplier weitergegeben. Anschließend wurde das transiente Absorptionssignal verstärkt und über ein Low-Pass Filter (Zeitkonstante  $\approx 3\mu\text{s}$ ) an ein digitales Oszilloskop übertragen. Dort wurde das Signal dann gemittelt und zum Schluss an einen PC weitergeleitet, wo die Daten gespeichert und analysiert werden konnten. Somit wurde bei jeder Wellenlänge (216,4 nm und 220 nm bzw. 222 nm) ein transientes Absorptionssignal und ein dazugehöriges zeitliches Laserfluenzsignal von der Photodiode aufgenommen und weiteranalysiert.

### Die Bestimmung der Konzentration

Während der Photolyseexperimente wurde parallel die Konzentration der Radikalvorläufermoleküle (Aceton, Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ )), Methylethylketon und Acetylbromid) bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte vor der Photolysezelle in einer Absorptionzelle.

### Die Durchführung der Absorptionsexperimente

Als Absorptionzelle diente eine 33 cm lange Zelle aus Glas mit Quarzfenstern. Eine Hg-Niedrigdrucklampe mit einem 253,7 nm - Interferenzfilter (bzw. 184,9 nm - Interferenzfilter) wurde als Analyselichtquelle verwendet. Zwei Photodioden (PD1 und PD2, siehe Abb. 2.5) zeichneten den durch die Absorptionzelle transmittierten Lichtstrahl  $I_t$  und den Referenzstrahl  $I_{ref}$  auf. Bei dem Referenzstrahl handelte es sich um ca. 10 % des Analyselichts, das kurz vor der Absorptionzelle durch einen Strahlteiler auf die Referenzdiode reflektiert wurde. Durch die Referenzmessung konnte jegliche Veränderung der Hg-Lampenintensität mitverfolgt werden und anschließend wurde diese Messung dazu verwendet, um die  $I_t$  zu korrigieren. Diese Art der Messung gewährleistete, dass optische Dichten, d. h. auch Konzentrationen der Reaktanden, über eine längere Zeit aufgezeichnet werden konnten. Bei dieser Messmethode handelt es sich um die gleiche, die auch im Abschnitt 2.1.2 zur Bestimmung der Glykolaldehydbestimmung angewendet wurde. Sowohl in der Absorptionzelle

als auch in der Photolysezelle wurde der Druck mit einem Manometer gemessen. Der Druckabfall von Absorptionszelle zur Photolysezelle wurde in der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt.

Bei den 248 nm - und 266 nm - Photolyseexperimenten wurden die Konzentrationen der Radikalvorläufermoleküle bei 253,7 nm bestimmt. Mit Aceton wurden ebenso Experimente bei 193 nm durchgeführt, wobei dann die Konzentrationsbestimmung bei 184,9 nm durchgeführt wurde. Tabelle 2.1 enthält die für die Photolyse- und Absorptionsmessungen notwendigen Absorptionsquerschnitte.

$\lambda$ / nm	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{I}$
184,9	$3,01 \times 10^{-18}$ [62]	-	-	-
193	$2,88 \times 10^{-18}$ [117]	-	-	-
248	$2,20 \times 10^{-20}$ [17]	$2,43 \times 10^{-19}$ [114]	$2,14 \times 10^{-20}$ [118]	$8,44 \times 10^{-19}$ [119]
253,7	$3,01 \times 10^{-20}$ [17]	$2,48 \times 10^{-19}$ [114]	$3,05 \times 10^{-20}$ [118]	$11,5 \times 10^{-19}$ [119]
266	$4,49 \times 10^{-20}$ [17]	-	-	$9,80 \times 10^{-19}$ [119]

Tabelle 2.1: Absorptionsquerschnitte der verwendeten Photolyten in  $\text{cm}^2$  Teilchen $^{-1}$

### 2.2.3 Chemische Substanzen

Aceton (Merck, 99,8 %, LiChrosolv<sup>®</sup>), Methyljodid (Aldrich, 99,5 %), MEK (Butanon, Sigma Aldrich, 99,7 %, Chromasolv<sup>®</sup>) und Acetylbromid (Aldrich, 99 %) wurden bei 0°C jeweils in einem Glasvorratsgefäß (Bubbler) eingesetzt. Ein geringer Fluss von Stickstoff wurde durch dieses Vorratsgefäß geleitet. Bei Drücken über 760 Torr wurde  $\text{CH}_3\text{I}$  in Stickstoffmischungen in Kanistern ( $x_{\text{CH}_3\text{I}} = 0,075$ ) angesetzt und verwendet.

### 2.2.4 Die Datenanalyse

In diesem Abschnitt wird beschrieben wie die Quantenausbeuten aus den gemessenen Signalen erhalten wurden. Die quantitative Charakterisierung aller beschriebenen primären photophysikalischen und photochemischen Prozesse kann durch Bestimmung der Quantenausbeute für den jeweiligen Prozess erfolgen.

### Die Definition der Quantenausbeute $\Phi$

Die relative Effizienz eines photophysikalischen und photochemischen Prozesses wird durch den Begriff der Quantenausbeute beschrieben [21]. Die Quantenausbeute ist eine druck-, temperatur- und wellenlängenabhängige Größe, wie es auch in dieser Arbeit gezeigt werden konnte [114]. Es gilt zwischen der Produktquantenausbeute  $\Phi_A$  eines bestimmten Produktes A und der Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{gesamt}}$  einer Reaktion genau zu unterscheiden [73, 115].

### Die Produktquantenausbeute

Die Produktquantenausbeute  $\Phi_A$  ist definiert als

$$\Phi_A = \frac{\text{Anzahl der gebildeten Produkt - Moleküle A}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.10)$$

### Die Gesamtquantenausbeute

Die Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{gesamt}}$  lässt sich berechnen durch

$$\Phi_{\text{gesamt}} = \frac{\text{Anzahl aller umgesetzten Moleküle}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.11)$$

Die Gesamtquantenausbeute ist durch die Anzahl aller umgesetzten Reaktandenmoleküle definiert. Die Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{gesamt}}$  kann maximal den Wert 1 annehmen, für den Fall dass jedes absorbierte Photon eine photochemische Umwandlung im Reaktandmolekül bewirkt (siehe 2. Gesetz der Photochemie [115, 120]).

Die Größe der Gesamtquantenausbeute hat eine Aussagekraft bezüglich des Mechanismus einer Reaktion. Kleine Gesamtquantenausbeuten ( $\Phi_{\text{gesamt}} \ll 1$ ) lassen möglicherweise darauf schließen, dass photophysikalische Prozesse (d. h. Desaktivierungsprozesse wie z. B. Fluoreszenz) nur geringe photochemische Umwandlung bewirken [115]. Dagegen bedeuten große Produktquantenausbeuten, dass möglicherweise Kettenreaktionen mit involviert sind. Zeigt sich die Produktquantenausbeute invariant gegenüber Veränderungen in den Reaktionsbedingungen, bedeutet es, dass die Bildung dieses Produktes geschwindigkeitsbestimmend ist oder es ist 1.

Die Bestimmung von Produktquantenausbeuten ist von grundlegender Bedeutung für mechanistische, photochemische Untersuchungen. Es lassen sich direkt Schlussfolgerungen auf den photochemischen Reaktionsmechanismus ziehen.

Die Definition der Quantenausbeute lässt sich direkt auf die untersuchten Systeme anwenden. In dieser Arbeit wurden photochemische Produktquantenausbeuten für die Bildung von Methylradikalen bestimmt (siehe Abschnitte 4.2.3, 4.2.5, 4.3.1, 4.4.3 und 4.6.3). Als Photolysereaktanden wurden Aceton, Methylethylketon und Acetylbromid verwendet. Des Weiteren wurde die Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm ermittelt (siehe Abschnitt 4.3.2). Weiterhin wurde die Produktquantenausbeute für OH-Radikale bei der Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm bestimmt (siehe Abschnitt 3.4).

### Ermittlung der Quantenausbeute $\Phi_{\text{CH}_3}$

In diesem Teil der Arbeit wurden druckabhängige Produktquantenausbeuten für die Methylbildung aus Photolyse von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  (Photolysewellenlängen  $\lambda_{\text{pho}} = 193 \text{ nm}$ ,  $248 \text{ nm}$  und  $266 \text{ nm}$ ),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  ( $\lambda_{\text{pho}} = 248 \text{ nm}$ ) und  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$  ( $\lambda_{\text{pho}} = 248 \text{ nm}$ ) bestimmt. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herleitung der Gleichung die für die Ermittlung der Quantenausbeuten notwendig war. Des Weiteren werden wichtige Korrekturen diskutiert und anschließend eine andere Auftragungsmöglichkeit, die sich aus diesen Ergebnissen ergibt, vorgestellt und diskutiert.

### Herleitung der Gleichung für die Berechnung der Quantenausbeute $\Phi_{\text{CH}_3}$

In diesem Abschnitt soll die Gleichung zur Berechnung der Quantenausbeute  $\Phi_{\text{CH}_3}$  hergeleitet werden [115]. Die korrekte Anwendung der Definition der Quantenausbeute (siehe Abschnitt 2.2.4) besagt, dass es sich bei  $\Phi_{\text{CH}_3}$  um eine Produktquantenausbeute handelt. Die Übertragung der allgemeinen Formel 2.10 auf diesen Fall liefert die folgende Gleichung:

$$\Phi_{\text{CH}_3} = \frac{\text{Anzahl der gebildeten Produkt-Radikale } \text{CH}_3}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen } I_a} \quad (2.12)$$

$$= \frac{n(\text{CH}_3)}{I_a} \quad (2.13)$$



Die Anzahl der absorbierten Photonen  $I_a$  ist definiert als

$$I_a = I_0 - I = I_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{I}{I_0}\right)\right). \quad (2.14)$$

$I_0$  ist die anfängliche Lichtintensität und  $I$  die transmittierte Lichtintensität. Nach dem Lambert-Beer Gesetz ( $\ln(I/I_0) = -\sigma_A \cdot [A] \cdot l$ ) wird folgende Gleichung für  $I_a$  erhalten

$$I_a = I_0 \cdot (1 - e^{-\sigma_A \cdot [A] \cdot l}). \quad (2.15)$$

In diesem Fall ist  $[A]$  die Konzentration des Photolyten (d. h. Aceton, MEK oder Acetylbromid) und  $\sigma_A$  ist der Absorptionsquerschnitt des Photolyten bei der Photolysewellenlänge (d. h. 193 nm, 248 nm oder 266 nm). Unter der Annahme, dass  $l = 1$  cm ist, ergibt sich für die Methylradikalkonzentration:

$$[\text{CH}_3] = \Phi_{\text{CH}_3} \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\sigma_A \cdot [A]}). \quad (2.16)$$

Wenn der Term  $\sigma_A \cdot [A]$  klein ist, gilt die Annahme  $1 - e^{-\sigma_A \cdot [A]} \approx \sigma_A \cdot [A]$  und es wird für

$$[\text{CH}_3] = \Phi_{\text{CH}_3} \cdot I_0 \cdot \sigma_A \cdot [A] \quad (2.17)$$

erhalten. Für die Bestimmung der Produktquantenausbeute  $\Phi_{\text{CH}_3}$  ist es notwendig den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_A$  des Photolyten A, die Anfangslichtintensität  $I_0$  und die Konzentration  $[A]$  zu kennen. Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_A$  bei der Photolysewellenlänge (193 nm, 248 nm bzw. 266 nm) ist meistens aus der Literatur bekannt bzw. er wurde experimentell bestimmt (siehe Tab. 2.1 und Abs. 4.4.2). Die Durchführung der Konzentrationsbestimmung wurde bereits im Abschnitt 2.2.2 vorgestellt.

Die Bestimmung der Quantenausbeute erfordert die genaue Messung der Energie, d. h. Anzahl der absorbierten Photonen, die den photochemischen Prozess anregen [115]. Die Anzahl der absorbierten Photonen ist abhängig von der Gesamtenergie  $I_0$ , die dem photochemischen System zur Verfügung steht und dem Bruchteil der vom Photolyten A absorbierten Energie. Die experimentelle Herausforderung bei der Ermittlung von Quantenausbeuten liegt nun darin die monochromatische Gesamtenergie  $I_0$  und den absorbierten Bruchteil korrekt zu bestimmen [115, 120]. Zur Bestimmung von Lichtintensitäten wird

häufig die chemische Aktinometrie angewendet. Bei der chemischen Aktinometrie wird ein bekanntes photochemisches System als Standard verwendet.

### Die relative Bestimmung der Quantenausbeute $\Phi_{\text{CH}_3}$

Der chemische Aktinometer  $\text{CH}_3\text{I}$  wurde unter den gleichen Bedingungen ( $T, p, \lambda = \text{const}$ ) wie der Photolyt photolysiert. Die beiden Experimente (Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  und von z. B. Aceton) wurden so schnell wie möglich hintereinander durchgeführt, um gleiche Reaktionsbedingungen (d. h. Laserfluenz, Konzentration der Reaktanden etc.) zu gewährleisten. Die Methylradikalkonzentration lässt sich nach Gleichung 2.17 folgendermaßen berechnen

$$[\text{CH}_3] = \Phi_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot I_0 \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot [\text{CH}_3\text{I}] \quad (2.18)$$

Da nun  $\Phi_{\text{CH}_3\text{I}} = 1$  (für 210 nm-360 nm [121]) gilt, wird für die betrachteten Photolysewellenlängen (193 nm, 248 nm und 266 nm) durch Substitution die Gleichung

$$[\text{CH}_3] = I_0 \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot [\text{CH}_3\text{I}] \quad (2.19)$$

erhalten. Die relative Methylradikalkonzentration beider Experimente wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{[\text{CH}_3]_{\text{Aceton}}}{[\text{CH}_3]_{\text{CH}_3\text{I}}} = \frac{I_{0,\text{Aceton}} \cdot \sigma_{\text{Aceton}} \cdot [\text{Aceton}] \cdot \Phi_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)}{I_{0,\text{CH}_3\text{I}} \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot [\text{CH}_3\text{I}]} \quad (2.20)$$

Bei den transienten Absorptionssignalen handelt es sich konkret um optische Dichten, die nach dem Lambert-Beer Gesetz direkt proportional zur Konzentration sind. Damit lässt sich  $\Phi_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)$  bei einer bestimmten Wellenlänge nach

$$\Phi_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3) = \frac{\text{OD}_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3) \cdot I_{0,\text{CH}_3\text{I}} \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot [\text{CH}_3\text{I}]}{\text{OD}_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3) \cdot I_{0,\text{Aceton}} \cdot \sigma_{\text{Aceton}} \cdot [\text{Aceton}]} \quad (2.21)$$

berechnen. Soweit  $I_0$  konstant ist, kann der Term  $\frac{I_{0,\text{CH}_3\text{I}}}{I_{0,\text{Aceton}}}$  vernachlässigt werden. In diesen Experimenten wurde eine Korrektur für die Änderung der Laserfluenz (Photonen pro  $\text{cm}^2$ ) zwischen beiden Experimenten durchgeführt, indem parallel zu den transienten Absorptionssignalen kontinuierlich die transmittierte Laserfluenz mittels einer Photodiode gemessen wurde. Die Linearität der Photodiode bei den verwendeten Laserfluenzen wurde mittels eines kalibrierten Joulemeters nachgewiesen. Weiterhin wurde die lineare Bezieh-

ung zwischen den gemessenen OD(CH<sub>3</sub>) und der jeweiligen Photolytkonzentration (bei konstanter Laserfluenz) bzw. der Laserfluenz (bei konstanter Photolytkonzentration) für die verwendeten optischen Dichten (OD(CH<sub>3</sub>) ≤ 0,1) beobachtet. Die Gleichung 2.21 gilt nur, wenn OD(CH<sub>3</sub>) linear von der Photolytkonzentration und der Laserfluenz abhängig ist.

### Die Korrektur für Acetylaborption

Das Acetylspektrum ist relativ breit (siehe Abb. 2.7), während es sich beim Methylspektrum um ein strukturreiches Spektrum handelt mit einigen Vibrationsrotationsübergängen. Die bei 216,4 nm ermittelten Absorptionssignale beinhalten neben Methyl- ebenso Acetylaborption (z. B. im Fall von Aceton). Nach Tabelle 2.2 besitzt das Methylradikal bei 216,4 nm einen Absorptionsquerschnitt von  $4,27 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [114] und das Acetylradikal einen von  $1,52 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [116]. Darum wurde bei 220 nm bzw. bei 222 nm die Acetylaborption gemessen und anschließend unter Berücksichtigung des wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnittes von CH<sub>3</sub>CO die Signale bei 216,4 nm korrigiert, so dass die erhaltene Absorption ausschließlich dem CH<sub>3</sub>-Radikal zugeordnet werden konnte. Die ersten Korrekturmessungen erfolgten bei 220 nm bei der gleichen Auflösung (0,51 nm) wie die Methylradikal-Absorptionsmessungen. Im Laufe der Experimente wurden die Korrekturmessungen bei 222 nm durchgeführt, um bei einer schlechteren Auflösung (0,84 nm) arbeiten zu können und somit ein besseres Signal-Rausch Verhältnis zu erreichen, aber auch zugleich jegliche Interferenz durch Methylabsorption zu vermeiden. Ein weiterer Test diente der Ermittlung von experimentellen Artefakten, wie z. B. Veränderung der Transmission der dielektrischen Spiegel. Eine Messung ohne jegliche Absorbanten zeigte nur weniger als 2% Varianz im Methylsignal.

λ / nm	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
216,4	$4,27 \times 10^{-17}$ [114]	$1,52 \times 10^{-17}$ [116]	$3,0 \times 10^{-18}$ [114]
220	0 [114]	$1,40 \times 10^{-17}$ [116]	$3,0 \times 10^{-18}$ [114]
222	0 [114]	$1,30 \times 10^{-17}$ [116]	$2,5 \times 10^{-18}$ [114]

Tabelle 2.2: Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Radikale in  $\text{cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$

### Ermittlung des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$

Die bei 220 nm bzw. 222 nm gemessenen Acetylsignale wurden in einer weiteren Analyse näher untersucht. Die optischen Dichten der Acetylsignale wurden nicht wie die Methylsignale relativ zu einem anderen Photolyten, einem chemischen Aktinometer, der Acetylradikale erzeugt, gemessen. Daher konnten keine Acetylquantenausbeuten berechnet werden. Weiterhin war das Signal-Rausch Verhältnis der Acetylsignale schlecht.

Das relative Konzentrationsverhältnis der Acetyl- zu Methylradikale konnte in Abhängigkeit vom Druck betrachtet werden. Dazu wurden die Absorptionsquerschnitte beider Radikale bei den jeweiligen Wellenlängen benötigt.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}]}{[\text{CH}_3]} = \frac{\text{OD}^{220}}{\sigma^{220}(\text{CH}_3\text{CO})} \cdot \left( \frac{(\text{OD}^{216,4} - \text{OD}^{220} \cdot f)}{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

Der Faktor  $f$  diente zur Umwandlung der optischen Dichte des Acetylradikals von 220 nm zu 216,4 nm.  $f$  betrug etwa 1,1 und er wurde mit folgender Formel genau berechnet.

$$f = \frac{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3\text{CO})}{\sigma^{220}(\text{CH}_3)} \quad (2.23)$$

Die Gleichungen 2.22 und 2.23 lassen sich ebenso unter Austauschung von 220 nm mit 222 nm auf die zweite Wellenlänge übertragen.

## 2.3 Photolyse von Aceton (PLP - RF)

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die druckabhängigen Quantenausbeuten für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm unter Anwendung der Resonanzfluoreszenzdetektion bestimmt wurden. Dazu wird die experimentelle Durchführung des PLP - RF Experiments erläutert und es wird auf den Aufbau der PLP - RF Apparatur eingegangen. Anschließend werden die verwendeten chemischen Substanzen und die Datenanalyse vorgestellt.

### 2.3.1 PLP - RF

Bei der gepulsten Laserphotolyse und anschließender Resonanzfluoreszenzdetektion (PLP - RF = **P**ulsed **L**aser **P**hotolysis - **R**esonance **F**luorescence) werden die Reaktanden durch Laserphotolyse gespalten. Es entstehen Radikale, die entweder direkt detektiert werden können oder durch eine Titration, wie in diesem Fall mit Brom ( $\text{Br}_2$ ), erzeugt werden müssen. Die Detektion erfolgt durch Anregung von Atomen, die durch Absorption von Strahlung und anschließender Emission in einen niedrigeren Energiezustand übergehen. Handelt es sich bei der emittierten Wellenlänge um die gleiche wie die absorbierte, dann wird jene als Resonanzfluoreszenz bezeichnet [115].

### 2.3.2 Experimenteller Aufbau für PLP - RF

Der experimentelle Aufbau für diese Experimente ist ähnlich, wie der für die PLP - TAS Experimente (siehe Abb. 2.8). Deswegen werden an dieser Stelle nur die Unterschiede erläutert. Als Photolysezelle wurde die Pyrex-Zelle mit 40 mm Innendurchmesser und 47 cm Länge verwendet.

#### Das Lasersystem

Ein Quantel Brilliant - B YAG Laser wurde für die Erzeugung von 266 nm Pulsen verwendet. Dazu wurde die vierte harmonische Wellenlänge der Fundamentalwellenlänge von 1064 nm selektiert. Der Laserstrahl wurde mit Hilfe von dielektrischen Spiegeln, die den 266 nm Lichtstrahl reflektierten und den 330 nm Lichtstrahl von der Xenonlampe durchließen (erforderlich für die Konzentrationsbestimmung von Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) durch Absorption) in die Photolysezelle geleitet. Die Laserfrequenz wurde üblicherweise zwischen 0,5 und 3 Hz variiert, sodass immer eine frische, neue Gasmischung photolysiert wurde. Die Änderung der Laserfluenz wurde mittels eines Joulemeters mitverfolgt und die gemessenen Br - Signale wurden um die Laserfluenzveränderung korrigiert. Im betrachteten Bereich wurde darauf geachtet, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen den Br - Signalen und der gemessenen Laserfluenz ( $5 - 12 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) bzw. der Acetonkonzentration bestand.

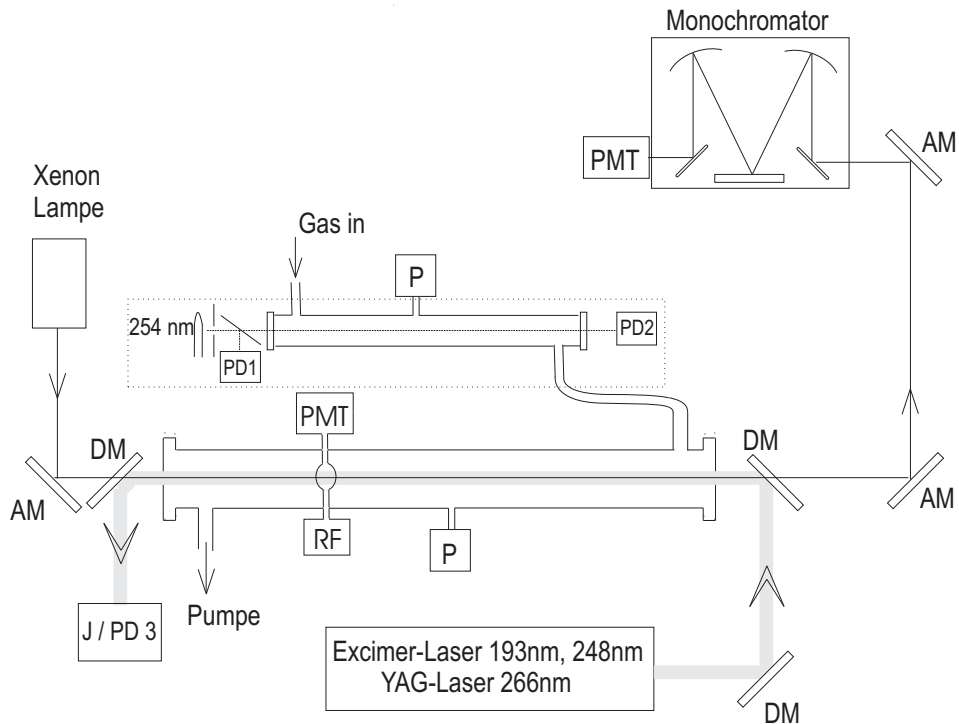


Abbildung 2.8: Experimenteller Aufbau der PLP-RF Apparatur, AM=Aluminiumspiegel, DM = dielektrische Spiegel (Reflexion für 266 nm, Transmission für 330 nm), J = Joulemeter, PD = Photodiode, P = Manometer, PMT = Photomultiplier, RF = Resonanzlampe [114]

### Die Titration durch Brommoleküle

Durch 266 nm Laserpulse wurden Acetonmoleküle in der Photolysezelle gespalten. Es entstehen ein Methyl- ( $\text{CH}_3$ ) und ein Acetylradikal ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) (Gl. 2.24).



Die anschließende Reaktion dieser Radikale mit Brommolekülen führt zur Bildung von Bromatomen die durch ihre Resonanzfluoreszenz (z.B.  $\text{Br}(^4\text{P}_{5/2}) \rightarrow \text{Br}(^2\text{P}_{5/2})$  bei 157,7 nm) detektiert werden können (Gln. 2.25, 2.26).



Der gleiche Reaktionsverlauf wurde mit Chlor anstatt mit Aceton wiederholt, um die gemessenen Br - Signale auf einer absoluten Skala betrachten zu können. Chlor diente in diesem Fall als chemischer Aktinometer.



Die Chlormoleküle wurden bei 266 nm photolysiert (Gl.2.27,  $\sigma_{\text{Cl}_2}^{266} = 4,83 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [122]) und anschließend mit Brommolekülen titriert (Gl. 2.28). Die Quantenausbeute für Photodissoziation von  $\text{Cl}_2$   $\Phi_{\text{Cl}}$  ist 2 [123]. Pro Acetonmolekül bzw. pro Chlormolekül wurden jeweils zwei Bromradikale gebildet. Damit ist keine Korrektur mehr notwendig, da sich der chemische Aktinometer ( $\text{Cl}_2$ ) in diesem Fall ebenso verhält, wie das zu untersuchende Molekül (Aceton bzw.  $\text{Br}_2$ ).

### Die Resonanzlampe

Orthogonal zum Photolysestrahl befanden sich die beiden Axen zur Anregung und Detektion der Brom - Resonanzfluoreszenz (Br - RF). Die Anregung der Br - RF erfolgte durch die Resonanzfluoreszenzlampe (siehe Abb. 2.9). Die Bromatome wurden in einer Mischung aus  $\text{Br}_2 / \text{He}$  in reinem He durch elektrodenlose Mikrowellenentladung ( $\approx 100 \text{ W}$ ) erzeugt. Das Signal - Rausch - Verhältnis wurde durch die Bromkonzentration ( $\approx 5 \times 10^{11} \text{ Teilchen cm}^{-3}$ ) und den Druck ( $p_{\text{RF}} \approx 1,7 \text{ Torr}$ ) in der RF - Lampe optimiert. Die Resonanzfluoreszenz der Br - Atome wurde zunächst durch ein  $\text{CaF}_2$  - Filter (cut off Wellenlänge bei 122 nm), d. h. undurchlässig für H - (121,6 nm) und N - RF (120,1 nm) und durchlässig für die Br - RF zwischen 140 - 160 nm, einer Serie von Baffels und einem  $\text{MgF}_2$  - Filter (cut off Wellenlänge bei 112 nm) in die Photolysezelle geleitet. Die Baffels wurden mit Stickstoff umspült und dienten dazu die Divergenz der RF - Strahlung zu verhindern. Durch die Resonanzfluoreszenz der Bromlampe wurde die Resonanzfluoreszenz der chemisch hergestellten Br - Radikale in der Photolysezelle angeregt.

### Die Detektion der Resonanzfluoreszenz

Die Detektion erfolgte orthogonal zur Photolyse und Anregung. Die Resonanzfluoreszenz der Br - Atome wurde mittels eines VUV - Photomultipliers, der mit Stickstoff umspült

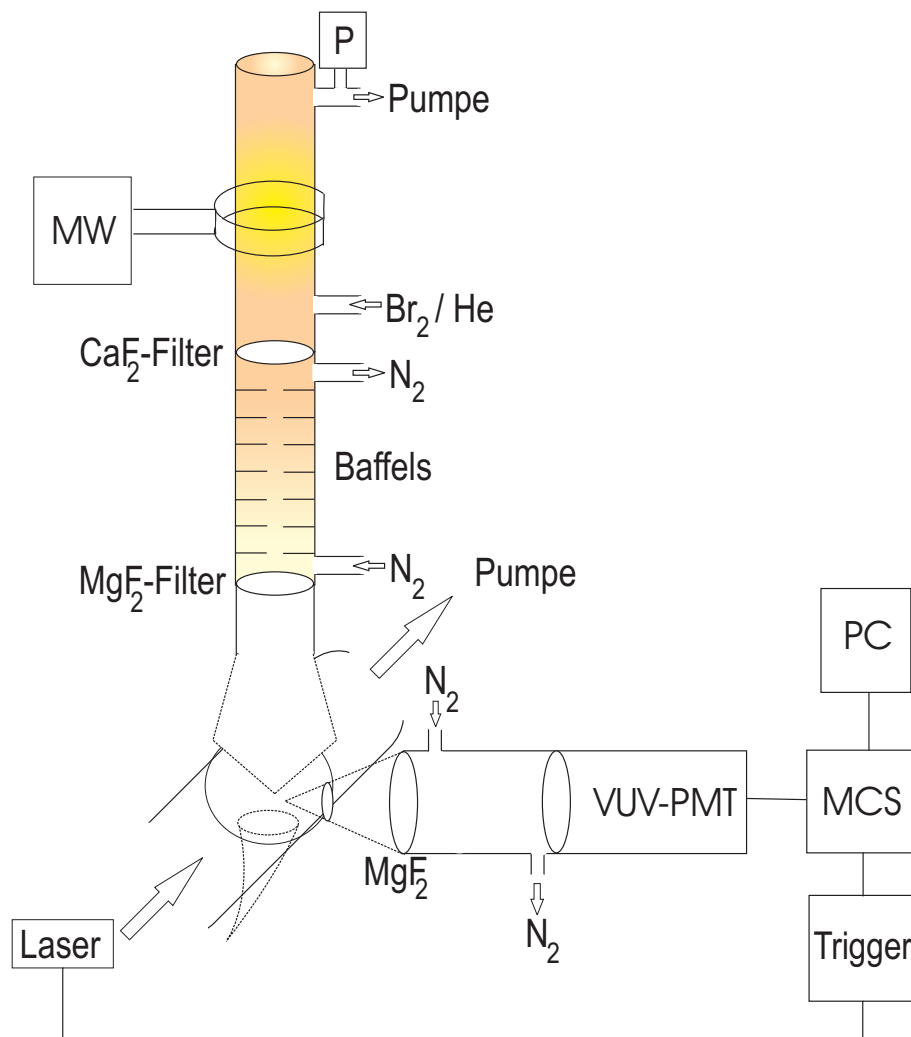


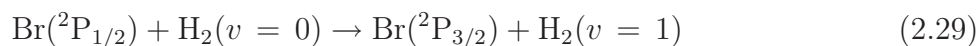
Abbildung 2.9: Experimenteller Aufbau der Brom - Resonanzlampe, MW = elektrodenlose Mikrowellenentladung, VUV - PMT = Vakuum UV Photomultiplier, MCS = Multikanalskalierer

wurde, um Sauerstoffverunreinigungen zu verhindern, durch eine  $\text{MgF}_2$ -Linse eingesammelt. Ein Wood's Horn befand sich gegenüber der Resonanzlampe, um Streulicht der Resonanzlampe zu minimieren. Zeitabhängige Br-Signale wurden verstärkt, digitalisiert und anschließend durch einen Multikanalskalierer gezählt. Der Multikanalzähler wurde bei einer Auflösung von  $50 \mu\text{s}$  pro Kanal betrieben und es wurden 100-300 Konzentrationsprofile (je nach Signal/Rausch-Verhältnis) gemittelt. Bei üblichen Reaktionsbedingungen von etwa  $6 \text{ mJ cm}^{-2}$  Laserfluenz und einer Acetonkonzentration von  $\approx 8 \times 10^{14}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  wurden etwa  $6 \times 10^{11}$  Br-Atome  $\text{cm}^{-3}$  pro Puls gebildet. Die durchschnittliche Sensitivität für die Detektion von Br-Atomen betrug  $1 \times 10^{10}$  Br-Atome  $\text{cm}^{-3}$  bei einer In-



tegrationszeit von 10 ms. Die Signale wurden um den Hintergrund korrigiert, bevor sie weiteranalysiert wurden.

H<sub>2</sub> eignet sich dazu, um Spin - angeregte Br - Radikale (Br(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)) durch Stöße in den Spin - Grundzustand (Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)) zu befördern [124]. Der Unterschied zum Spin - Grundzustand (Br(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)) (Br\*) beträgt 44,1 kJ mol<sup>-1</sup> [125].



Durch Zusatz von bis zu etwa 3 Torr H<sub>2</sub> wurde gezeigt, dass die Br - Radikale chemisch hier nur im Spin - Grundzustand und nicht im Spin angeregten Zustand erzeugt wurden. Denn es konnte keine Abhängigkeit des Br - Signals von der H<sub>2</sub> - Konzentration nachgewiesen werden.

### 2.3.3 Die Bestimmung der Aceton - und Chlorkonzentration

Die Aceton - sowie die Chlorkonzentrationen wurden mittels Absorptionsmessung bestimmt. Die Acetonkonzentration wurde in der Absorptionszelle bei 184,9 nm (Linie einer Hg - Niederdrucklampe mit einem 184,9 nm Filter) bestimmt. Um die Absorptionszelle wurde ein Stickstofffluss geleitet, um Absorption der 184,9 nm Linie durch O<sub>2</sub> zu verhindern. Weitere Details zur Konzentrationsbestimmung in der Absorptionszelle lassen sich aus Abschnitt 2.2.2 entnehmen. Die verwendeten Acetonkonzentrationen betragen weniger als 1x10<sup>15</sup> Teilchen cm<sup>-3</sup>.

Die Chlorkonzentration wurde direkt in der Photolysezelle durch Absorptionmessung bei 330 nm und einer Auflösung von 1 nm bestimmt ( $\sigma_{\text{Cl}_2}^{330} = 2,55 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [122]). Zunächst wurde der transmittierte Lichtstrahl  $I_0$  ohne die absorbierende Spezies (Cl<sub>2</sub>) in der Photolysezelle gemessen. Anschließend wurde die Transmission  $I$  mit Cl<sub>2</sub> in der Photolysezelle bestimmt. Während der Absorptionsmessung wurde der Laserstrahl geblockt, damit möglichst kein Streulicht in den Monochromator gelangen konnte. Als Analyselichtquelle diente dazu eine 75 Watt Hochdruck - Xenonlampe, deren Strahlung aus der gegensätzlichen Richtung als der Laserstrahl in die Photolysezelle geleitet wurde. Der Analyselichtstrahl wurde mittels einer Blende auf einen Durchmesser von etwa 5 mm reduziert. Das transmittierte Licht wurde in einen 50 cm Monochromator mit einem 1200 Linien mm<sup>-1</sup> Gitter und einem Photomultiplier fokussiert. Das Photomultipliersignal wurde anschließend verstärkt und zum Computer zur weiteren Analyse übertragen.

### 2.3.4 Chemische Substanzen

Aceton (Merck, 99,8 %, LiChrosolv<sup>®</sup>) wurde in einen 10 l Kanister expandiert und auf 1000 Torr mit Stickstoff aufgefüllt ( $x_{\text{Aceton}} = 0,17$ ). Brom (Sigma Aldrich, 99,5 %, ACS Reagenz) wurde ebenso in einen 50 l Kolben überführt und auf 800 Torr mit Stickstoff verdünnt ( $x_{\text{Brom}} = 0,009$ ). Diese Bromquelle wurde für die 60 Torr und 100 Torr Experimente verwendet. Jedoch wurde für Experimente mit  $> 100$  Torr eine Permeationsquelle benutzt, da die Brommischung aus dem Kolben keine konstante Bromkonzentration lieferte. Dabei handelte es sich um einen Permeationstefflonschlauch (Durchmesser: 5 mm, Länge: 50 cm) mit Bromlösung, der sich in einem Glasvorratsgefäß (U-Rohr) befand. Es wurde ein Stickstofffluss über diesen Permeationsschlauch geleitet. Chlor (2 % in He) wurde direkt aus der Gasflasche verwendet. Stickstoff, Helium und Chlor/He wurden mit einer Reinheit von 99,999 % (Westfalen), 99,999 % (Westfalen) bzw. 99,995 % (Linde) eingesetzt.

### 2.3.5 Die Datenanalyse

In diesem Teil der Arbeit wurden druckabhängige Gesamtquantenausbeuten für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm bestimmt. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herleitung der Gleichung die für die Ermittlung der Quantenausbeuten notwendig war. Des Weiteren werden wichtige Korrekturen diskutiert.

#### Die Ermittlung der Gesamtquantenausbeute $\Phi_{\text{diss}}$

Die durch Photolyse von Aceton erzeugten Methyl- und Acetylradikale wurden mit Brom titriert und indirekt über die Fluoreszenz der Bromradikale detektiert (siehe Abs. 2.3.2). Die Druckabhängigkeit der Bromfluoreszenzsignale ist damit auf die Druckabhängigkeit von der Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{diss}}$  zurückzuführen.

#### Die Gleichung für die Berechnung der Quantenausbeute $\Phi_{\text{diss}}$

Die Gesamtquantenausbeute der Photodissoziation von Aceton wurde relativ zu der Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Chlor bestimmt. In diesem Fall diente Chlor als chemischer Aktinometer, wie bereits in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Die Produktquantenausbeute für Cl ( $\Phi_{\text{Cl}}$ ) ist 2 [123].

Die Gleichung zur Berechnung der Quantenausbeute  $\Phi_{\text{diss}}$  lässt sich analog zur Gleichung 2.21 formulieren.

$$\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton}) = \Phi_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) \frac{\text{OD}_{\text{Br}_2} \cdot I_{0,\text{Cl}_2} \cdot \sigma_{\text{Cl}_2} \cdot [\text{Cl}_2]}{\text{OD}_{\text{Cl}_2} \cdot I_{0,\text{Aceton}} \cdot \sigma_{\text{Aceton}} \cdot [\text{Aceton}]} \quad (2.30)$$

Da  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Cl}_2) = 1$  für 266 nm gilt, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton}) = \frac{\text{OD}_{\text{Br}_2} \cdot I_{0,\text{Cl}_2} \cdot \sigma_{\text{Cl}_2} \cdot [\text{Cl}_2]}{\text{OD}_{\text{Cl}_2} \cdot I_{0,\text{Aceton}} \cdot \sigma_{\text{Aceton}} \cdot [\text{Aceton}]} \quad (2.31)$$

Soweit  $I_0$  konstant ist, kann der Term  $\frac{I_{0,\text{Cl}_2}}{I_{0,\text{Aceton}}}$  vernachlässigt werden. In den hier durchgeführten Experimenten wurde eine Korrektur für die Änderung der Laserfluenz (Photonen pro  $\text{cm}^2$ ) zwischen beiden Experimenten durchgeführt, indem parallel zu den transienten Absorptionssignalen kontinuierlich die transmittierte Laserfluenz mittels eines Joulemeters gemessen wurde. Da die obige Gleichung nur anwendbar ist, soweit die Br-Signale proportional sind zur Laserfluenz, wurde dies überprüft.



# Kapitel 3

## Reaktion des OH-Radikals mit Glykolaldehyd

Neben Photolyse stellt die Reaktion mit dem OH-Radikal die wichtigste Senke für Glykolaldehyd ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ) in der Atmosphäre dar.



In den bisher vorhandenen experimentellen Literaturstudien, die alle Raumtemperaturmessungen (bei 298 K) sind, unterscheidet sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die betrachtete Reaktion 3.1 um einen Faktor  $\approx 2$  [7–10]. Diese Bandbreite an unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die betrachtete Reaktion machte es notwendig, diese Reaktion näher zu untersuchen. Um Aussagen wie z. B. über Lebenszeiten von  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  in der kalten oberen Troposphäre zu treffen, werden temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten benötigt. Theoretische Studien liefern verschiedene Temperaturabhängigkeiten für  $k_1$  [106, 126]. Ein genaues Verständnis des Abstraktionsmechanismus erfordert ebenso Messungen über die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion.

In dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Reaktion von OH mit Glykolaldehyd zum ersten Mal in der Literatur bestimmt [101]. Das UV-Spektrum und der Absorptionsquerschnitt bei 184,9 nm von  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ , die für die Konzentrationsbestimmung von Glykolaldehyd benötigt werden, wurden in dieser Studie gemessen. Desweiteren werden einige theoretische Betrachtungen zur OH-Oxidation von  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ , die durch eine Kooperation im Rahmen dieser Studie mit Peeters *et Vereecken* entstanden sind, vorgestellt [101]. Zum ersten Mal in der Literatur

wurde quantitativ die OH-Quantenausbeute aus der Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm bestimmt.

### 3.1 UV-Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd

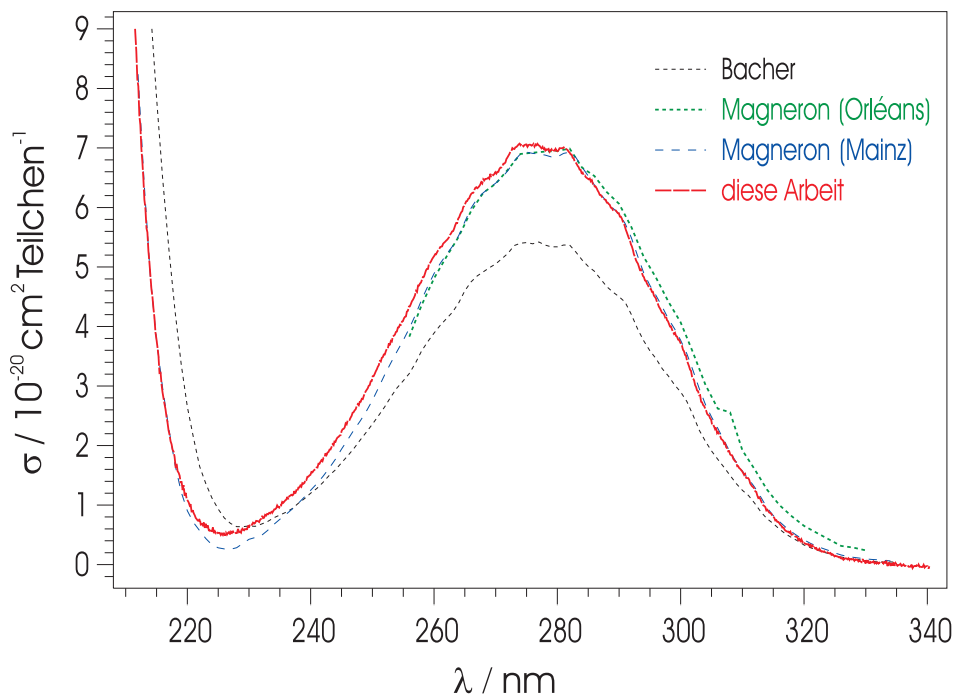


Abbildung 3.1: UV - Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd, diese Arbeit [101], Bacher *et al.* [7] und Magneron *et al.* [10]

Im Abschnitt 2.1.2 wurde beschrieben wie 8 Absorptionsspektren von Glykolaldehyd aufgenommen wurden. Der Mittelwert aller Spektren ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die  $I$  und  $I_0$  wurden am Maximum des UV-Spektrums (282 nm) mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes in optische Dichten umgerechnet. Die zugehörigen Druckwerte wurden entsprechend des Gasgesetzes in Konzentrationen konvertiert. Durch lineare Auftragung der optischen Dichten gegen Glykolaldehydkonzentrationen wurde aus der Steigung der Geraden nach dem Lambert-Beer Gesetz ( $\sigma = OD / (c \times l)$  mit  $l = 30,4 \text{ cm}$ ) der Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 282 nm bestimmt (siehe Abb. 3.2). Der

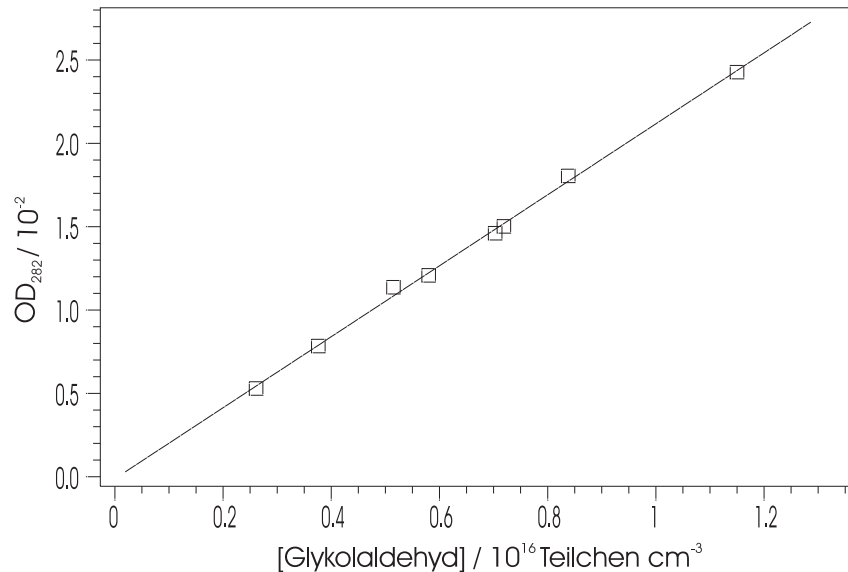


Abbildung 3.2: Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 282 nm

ungewichtete Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert für  $\sigma_{282}$  den Wert  $(6,94 \pm 0,10) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  (Fehler ist rein statistisch  $2\sigma$ ).

Das UV-Spektrum von Glykolaldehyd zwischen 210 und 335 nm und drei weitere aus der Literatur sind in der Abbildung 3.1 zu sehen [7, 10, 101]. Ein Vergleich des UV-Spektrums aus dieser Arbeit mit der Literatur zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den beiden Spektren von Magneron *et al.* [10], die jeweils in zwei Studien in zwei verschiedenen Laboren mit unterschiedlichen experimentellen Ausstattungen (Mainz und Orleans) gemessen wurden. Magneron *et al.* geben für  $\sigma_{282}$  die Werte  $6,93 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  und  $6,99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  an und verzichten auf eine Fehlerangabe. Diese beiden Werte stimmen sehr gut mit  $\sigma_{282}$  aus dieser Arbeit überein. Die zweite und einzige weitere Studie von Bacher *et al.* [7] liefert zwar in Form ein ähnliches Spektrum, jedoch ist der Wert am Maximum, d. h.  $\sigma_{282}$ , um ca. 30% kleiner als in den anderen Studien ( $(5,37 \pm 0,08) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$ ). Sie schätzen einen Fehler von ca. 15% für ihren  $\sigma_{282}$  und geben dafür verschiedene Gründe an. Ein Grund ist die mögliche Polymerisation von Glykolaldehyd zum weitaus stabileren Dimer (einem cyclischen Diether). Dies könnte ihre Druckmessungen verfälschen, d. h. eine größere Monomerkonzentration suggerieren, als tatsächlich vorlag. Eine zusätzliche Absorption durch das Dimer erwarten sie im betrachteten UV-Bereich nicht. Jedoch widerspricht die Reproduzierbarkeit ihrer Er-

gebnisse dieser möglichen Fehlerquelle. Als weitere Fehlerquelle diskutieren Bacher *et al.* Wasserdampf in ihren Glykolaldehydproben, welches ebenso zu große Druckwerte liefern würde. Mittels IR-Messungen sind sie in der Lage den Wasserdampfanteil mit etwa 10 % anzugeben. Ebenso wie das Dimer absorbiert Wasserdampf im betrachteten UV-Bereich nicht. Insgesamt würden beide Fehlerquellen dazu führen, dass die Absorptionsquerschnitte zu niedrig bestimmt werden würden. Deswegen sind die Absorptionsquerschnitte von Bacher *et al.* als untere Grenzwerte zu betrachten und insofern widersprechen sie weder den Ergebnissen von Magneron *et al.* noch denen dieser Arbeit.

## 3.2 Bestimmung des Absorptionsquerschnitts von Glykolaldehyd bei 184,9 nm

Da in den kinetischen Experimenten die Glykolaldehydkonzentration bei 184,9 nm bestimmt wurde, war es erforderlich, den Absorptionsquerschnitt bei dieser Wellenlänge zu ermitteln. Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{184,9}$  wurde in zwei verschiedenen Messungen - **direkt** und **indirekt** - wie bereits im Abschnitt 2.1.2 beschrieben ermittelt. Die Auftragung der optischen Dichten gegen die Glykolaldehydkonzentrationen aus der **direkten** Messung lieferten  $\sigma_{184,9}$  als Steigung nach dem Lambert-Beer Gesetz ( $\sigma = OD / (c \times l)$  mit  $l = 30,4$  cm)  $(3,85 \pm 0,03) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> Teilchen<sup>-1</sup> (Fehler ist rein statistisch  $2\sigma$ , siehe Abb. 3.4). Die Berücksichtigung möglicher systematischer Fehler wie bei Bacher *et al.* (z. B. Dimerenbildung, Wasserdampf) erfordert einen etwas höheren Fehler von etwa 5 % anzugeben ( $\sigma_{184,9} = (3,85 \pm 0,2) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> Teilchen<sup>-1</sup>).

Die **indirekte** Messung (Durchführung siehe Abs. 2.1.2), die als Test und Überprüfung der direkten Messung verstanden werden kann, lieferte für OD<sub>184,9</sub> versus Glykolaldehydkonzentration  $\sigma_{184,9}$  als Steigung mit einem Wert von  $(4,11 \pm 0,05) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> Teilchen<sup>-1</sup> (gewichteter Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate, siehe Abb. 3.3). Neben dem statistischen Fehler müssen die systematischen Fehler hierbei berücksichtigt werden. Die Glykolaldehydkonzentrationen wurden durch Fitten an ein Referenzspektrum von Magneron *et al.* (gemessen in Mainz) [10] ermittelt. Magneron *et al.* geben keinen Fehler für ihre Absorptionsquerschnitte an. Der Fehler könnte unter Berücksichtigung ihrer beider Messungen (Mainz und Orléans, siehe Abb. 3.1) mit ca. 10 % abgeschätzt werden. Die Auftragung 3.3 zeigt, dass die indirekte Bestimmung einen kleineren Konzentrationsbereich ( $10^{14}$  -  $10^{15}$  Teilchen cm<sup>-3</sup>) umfasst als die direkte Bestimmung ( $10^{15}$  -  $10^{16}$  Teilchen cm<sup>-3</sup>).



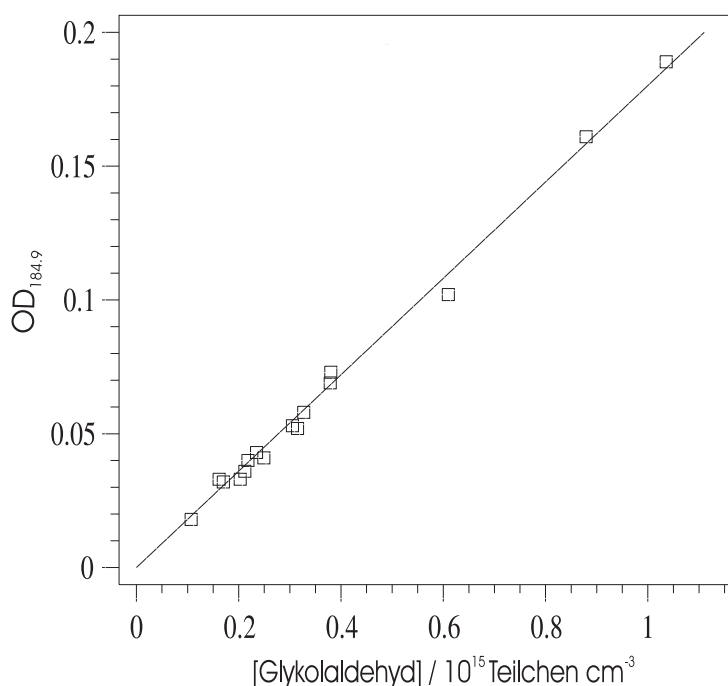


Abbildung 3.3: Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 185 nm durch indirekte Messung

Das bedeutet, dass die direkte Messung genauer ist. Für die kinetischen Messungen wurde der Wert  $\sigma_{184,9} = (3,85 \pm 0,2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  verwendet.

### 3.3 Kinetik der Reaktion des OH-Radikals mit Glykolaldehyd

Die Kinetik der Reaktion von Glykolaldehyd mit dem OH-Radikal wurde unter Verwendung von vier verschiedenen OH-Quellen untersucht. Dieses hatte unterschiedliche Gründe. Einerseits wurden dadurch systematische Fehler bedingt durch Sekundärchemie identifiziert. Andererseits konnten nicht alle OH-Systeme im gesamten, betrachteten Temperaturbereich eingesetzt werden, z. B. das OH-Vorläufermolekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Wasserstoffperoxid) kondensiert bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$ . Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der betrachteten Reaktion wurde für alle vier Systeme bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser vier Reaktionssysteme vorgestellt und miteinander verglichen.

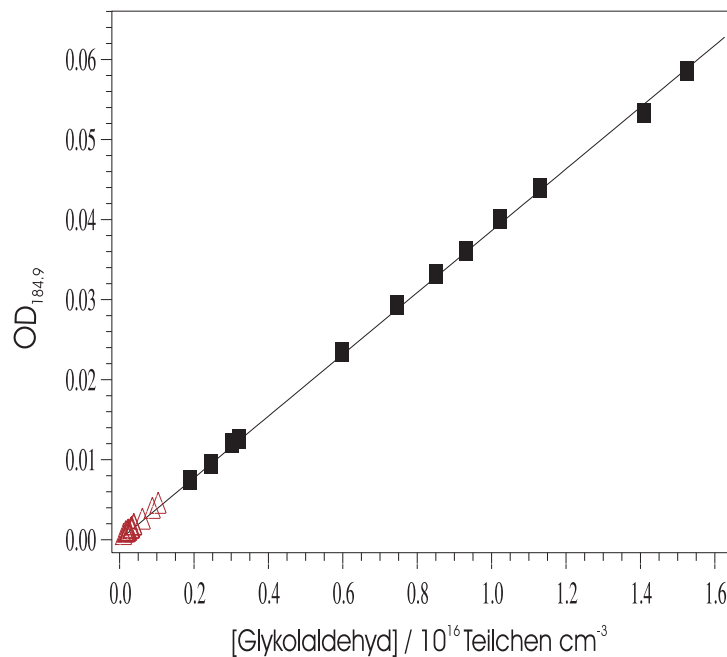


Abbildung 3.4: Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 185 nm durch direkte (schwarze Quadrate) und indirekte (rote Dreiecke) Messung

### 3.3.1 Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 248 nm

Die Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist die einfachste und am häufigsten genutzte Methode, um OH-Radikale zu erzeugen.



Es werden dabei bei 248 nm zwei OH-Radikale gebildet. Die gemessenen OH-Konzentrationsprofile konnten meist mittels der monoexponentiellen Gleichung

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \cdot e^{-(k'_1 + d) \cdot t} \quad (3.3)$$

angepasst werden (siehe Abb. 3.5). Diese OH-Quelle konnte jedoch nur für Temperaturen über ca. 275 K verwendet werden, da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen niedrigen Dampfdruck besitzt. Daher wurde mit dieser OH-Quelle von 275 bis 344 K gemessen. Weiterhin musste beachtet werden, dass Glykolaldehyd bei 248 nm einen nicht zu vernachlässigbaren Absorptionsquerschnitt besitzt ( $\sigma_{248} = 2,41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [10]). Die Photolyse von Glykolaldehyd kann zur Bildung von sekundären OH-Radikalen (neben denen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) führen. Der

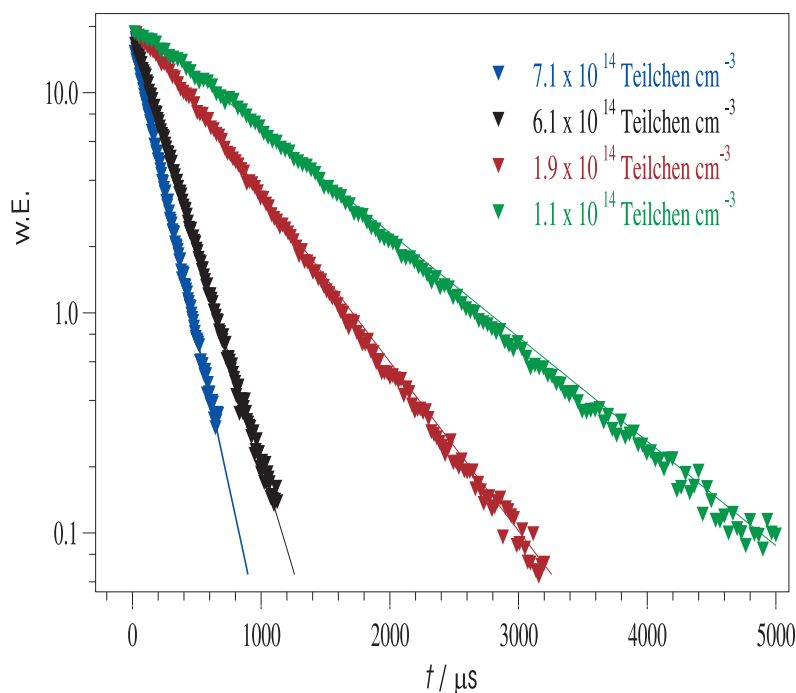


Abbildung 3.5: LIF - Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für  $\text{H}_2\text{O}_2$  als OH - Vorläufermolekül,  $T = 324 \text{ K}$ , monoexponentieller Fit nach Gl. 3.3, w. E. = willkürliche Einheit

qualitative Beweis dafür wurde sowohl von Bacher *et al.* [7] als auch von Magneron *et al.* [10] erbracht (siehe Abs. 3.4.2). Bei hoher Laserfluenz wurden biexponentielle Konzentrationsprofile beobachtet, was möglicherweise auf sekundäre OH - Bildung hinweist. Um das zu vermeiden, wurden niedrige Laserfluenzen ( $\approx 1 - 2 \text{ mJ}$ ) eingesetzt. Zugleich sollte eine genügend große OH - Radikalkonzentration gebildet werden, dafür musste dann bei hohen  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Konzentrationen ( $\approx 10^{14} \text{ Teilchen cm}^{-3}$ ) gearbeitet werden. Durch Variation der Laserfluenz und somit der Radikalkonzentration um Faktor  $\approx 3$  konnte gezeigt werden, dass keine sekundären Verlustprozesse der OH - Radikale mit der untersuchten Reaktion konkurrieren, da die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo - erster Ordnung  $k'_1$  davon nicht beeinflusst wurden.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo - erster Ordnung  $k'_1$  wurden gegen  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  aufgetragen (siehe Abb. 3.6). Aus der Steigung dieser Auftragung wurde die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_1$  bestimmt ( $k'_1 = k_1 \cdot [\text{HOCH}_2\text{CHO}]$ ). Zwischen 275 und 344 K wurden Geschwindigkeitskonstanten von 7,5 bis  $8,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt (siehe Tabelle 3.2). Die angegebenen Fehler für

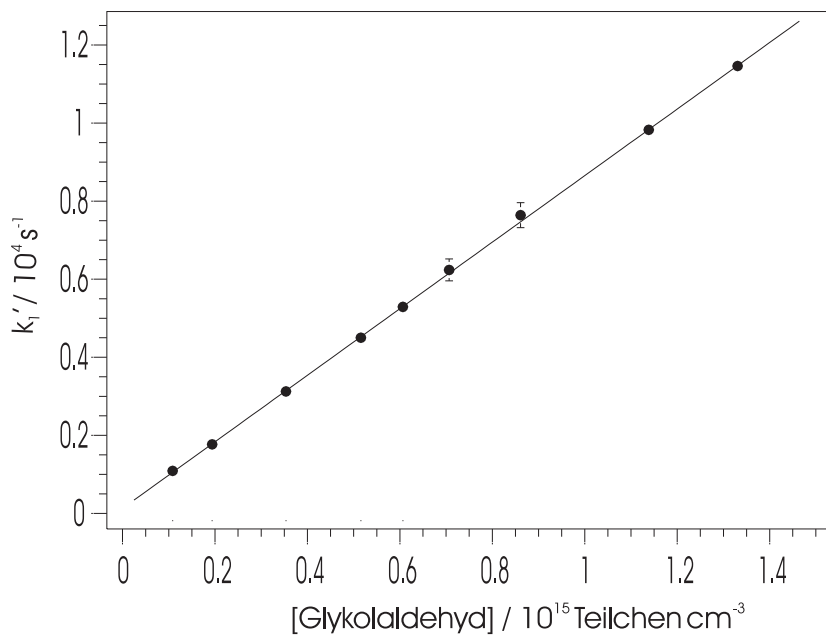


Abbildung 3.6: Auftragung nach 2. Ordnung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als OH-Vorläufermolekül,  $T = 324 \text{ K}$ ,  $k_1 = (7,92 \pm 0,05) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$k_1$  in der Tabelle 3.2 sind rein statistisch ( $2\sigma$ ) und rühren von der Bestimmung von  $k_1'$  und  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  her. Systematische Fehler (z. B. in  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  verursacht durch die Bestimmung von  $\sigma_{185}$ ) wurden hier nicht berücksichtigt. Die meisten Experimente wurden in He als Badgas und bei 60 Torr durchgeführt. Einige wenige  $k_1$  wurden in diesem Reaktionssystem in  $\text{N}_2$  und bei 250 Torr gemessen. Die Fehler für  $k_1$  sind bei den Experimenten bei hohen Drücken größer, da das Signal-Rausch-Verhältnis der LIF-Signale kleiner war.

### 3.3.2 Photolyse von $\text{D}_2\text{O}_2$ bei 248 nm

Einige Experimente wurden ebenso mit  $\text{D}_2\text{O}_2$  durchgeführt.



DO wurde dabei bei 286,7 nm detektiert. Diese Experimente dienten dazu, die OH-Konzentrationsprofile mit den DO-Konzentrationsprofilen zu vergleichen und mögliche sekundäre OH-Quellen zu identifizieren. Die DO-Konzentrationsprofile waren sogar bei hohen Laserfluenzen monoexponentiell (siehe Abb. 3.7). Dies deutet darauf hin, dass se-

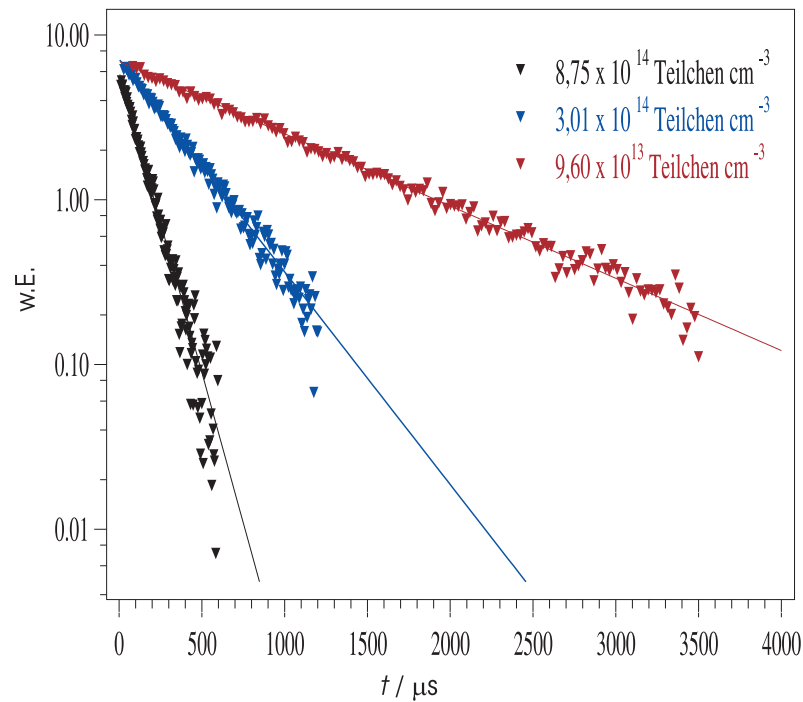
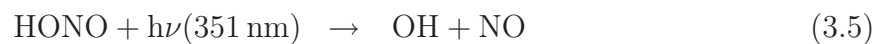


Abbildung 3.7: LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für  $D_2O_2$  als DO-Vorläufermolekül,  $T = 297\text{ K}$ , monoexponentieller Fit nach Gl. 3.3, w. E. = willkürliche Einheit

kundäre OH-Radikale im  $H_2O_2$ -System aus der Photolyse von Glykolaldehyd stammen müssen. Für die Reaktion vom DO-Radikal mit  $HOCH_2CHO$  wurden drei Geschwindigkeitskonstanten bei 278 K, 297 K und 337 K bestimmt (siehe Abb. 3.8 und Tabelle 3.2).

### 3.3.3 Photolyse von HONO bei 351 nm

Die zweite OH-Quelle war die Photolyse von HONO bei 351 nm.



Die erhaltenen OH-Konzentrationsprofile ließen sich bei hohen Temperaturen nicht monoexponentiell nach Gleichung 3.3 anpassen. HONO als OH-Quelle ist problematisch, da das HONO-Molekül instabil ist [127]. Reines HONO liegt im Gleichgewicht mit NO,  $NO_2$  und  $H_2O$ .



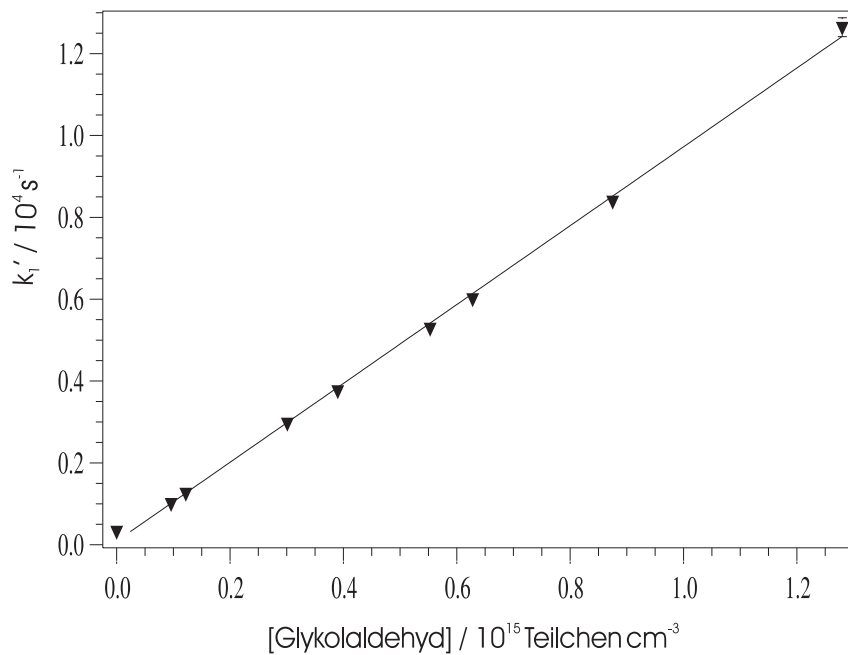
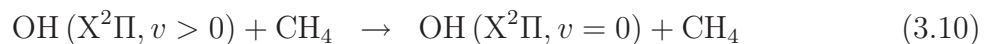
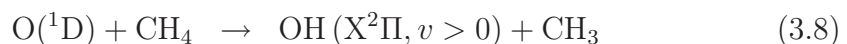


Abbildung 3.8: Auftragung nach 2. Ordnung mit  $\text{D}_2\text{O}_2$  als OH-Vorläufermolekül,  $T = 297 \text{ K}$ ,  $k_1 = (8,84 \pm 0,20) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Dieses Gleichgewicht wird durch Oberflächen (z. B. Wand) katalysiert. Die Photolyse von  $\text{NO}_2$  bei  $351 \text{ nm}$  führt zur Bildung von  $\text{O}(^3\text{P})$ -Radikalen [128]. Die Reaktion von  $\text{O}(^3\text{P})$  mit Glykolaldehyd kann eine sekundäre Quelle für OH-Radikale darstellen ( $k_{\text{O}(^3\text{P}) + \text{HOCH}_2\text{CHO}} \approx 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $298 \text{ K}$ , analog zur Reaktion von OH mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$  [111]). Diese langsamere sekundäre OH-Produktion konnte analytisch von der schnellen OH-Reaktion nicht getrennt werden. Die Ergebnisse aus dieser OH-Quelle wurden nicht für die weitere Analyse verwendet.

### 3.3.4 Photolyse von $\text{O}_3$ / $\text{CH}_4$ bei $248 \text{ nm}$

Die Photolyse von  $\text{O}_3$  (Ozon) bei  $248 \text{ nm}$  und anschließende Reaktion mit  $\text{CH}_4$  (Methan) erzeugt ebenfalls OH-Radikale.



$\text{CH}_4$  ( $5 - 16 \times 10^{16}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$ ) diente als Reaktionspartner von  $\text{O}(^1\text{D})$  und als Stoßpartner. Zunächst wurde schwingungsangeregtes  $\text{OH}(X^2\Pi, v > 0)$  gebildet, das dann anschließend innerhalb von  $20 \mu\text{s}$  durch Stöße mit  $\text{CH}_4$  zu  $\text{OH}(X^2\Pi, v = 0)$  relaxierte. Der große Absorptionsquerschnitt von  $\text{O}_3$  bei  $248 \text{ nm}$  ( $1,06 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [129]) ermöglichte es, bei relativ niedrigen Ozonkonzentrationen ( $[\text{O}_3] < 5 \times 10^{12} \text{ Teilchen cm}^{-3}$ ) und niedrigen Laserfluenzen zu arbeiten. Dadurch wurde die Sekundärchemie durch Photolyse von Glykolaldehyd unterdrückt. Tatsächlich konnte auch nachgewiesen werden, dass die Variation der Laserfluenz keine Auswirkung auf die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten hatte.

Der Vorteil dieser OH-Quelle bestand darin, dass sie im gesamten Temperaturbereich dieser Arbeit ( $240 - 362 \text{ K}$ ) ohne Einschränkung eingesetzt werden konnte. Dies wurde gerade bei tiefen Temperaturen - durch die hohen Dampfdrücke von Methan und Ozon ermöglicht. Ein weiterer Vorteil war, dass neben Diffusion kaum weitere Verlustprozesse für die gebildeten OH-Radikale existierten. Die Reaktionen von OH mit anderen Reaktionspartnern, d. h. in diesem Fall mit  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{O}_3$ , waren langsam und spielten gerade bei tiefen Temperaturen kaum eine Rolle ( $k_{\text{O}_3 + \text{OH}} \approx 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{CH}_4 + \text{OH}} \approx 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $230 \text{ K}$ ).

Die gemessenen OH-Konzentrationsprofile für unterschiedliche Glykolaldehydkonzentrationen sind für beide Temperaturen  $359 \text{ K}$  und  $255 \text{ K}$  in den Abbildungen 3.9 und 3.10 zu sehen. Die Abbildung 3.9 zeigt typische OH-Konzentrationsprofile bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für hohe Temperaturen. Diese wurden monoexponentiell mit der Gleichung 3.3 angepasst und aus dem Fit die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung  $k'_1$  bestimmt. Die Abbildung 3.10 zeigt typische OH-Konzentrationsprofile bei tiefen Temperaturen für dieses System. Die monoexponentielle Anpassung nach der Gleichung 3.3 ist nicht in der Lage den vollständigen gemessenen Datenbereich zu erfassen. Deswegen wurde ein biexponentieller Fit nach der Gleichung 3.11 gewählt, der die Daten gut beschrieb.

$$[\text{OH}]_t = A \cdot e^{-Bt} + C \cdot e^{-Dt} \quad (3.11)$$

Die Bedeutung der Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  lässt sich nur dann ermitteln, wenn die chemischen Prozesse korrekt verstanden sind. Der biexponentielle Fit der OH-Konzentrationsprofile weist darauf hin, dass OH nicht nur durch Reaktion mit Glykolaldehyd abgebaut wird, sondern auch bei längeren Reaktionszeiten zurückgebildet wird.

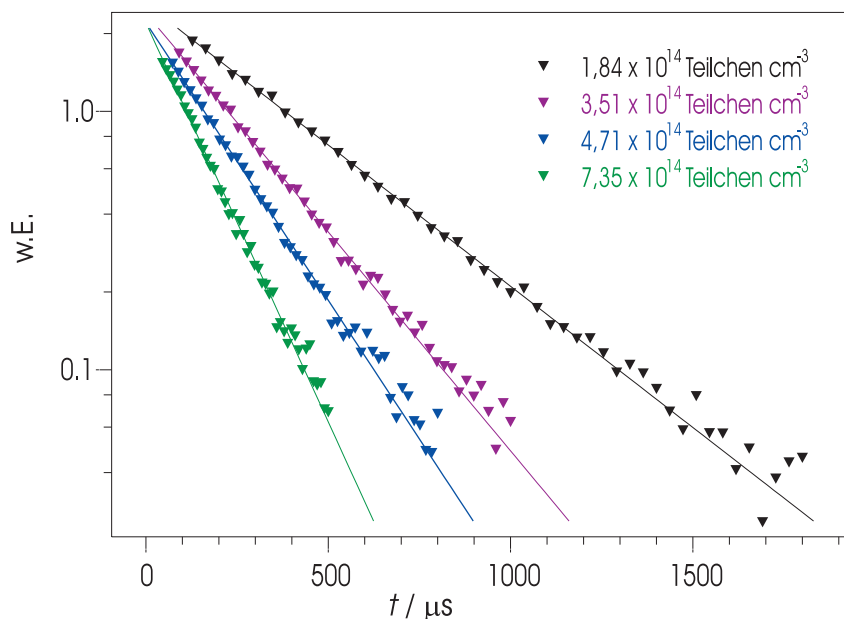
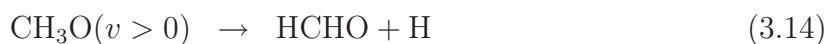
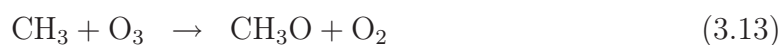


Abbildung 3.9: LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für  $O_3$  mit  $CH_4$  als OH-Vorläufermolekül,  $T = 359\text{ K}$ , monoexponentieller Fit nach Gl. 3.3, w. E. = willkürliche Einheit

Möglicherweise existiert eine sekundäre OH-Quelle. Bei näherer Betrachtung dieses Reaktionssystems wird deutlich, dass ein kleiner Reaktionskanal ( $\approx 20\%$  [111]) H-Atome bildet ( $O(^1D) + CH_4 \rightarrow H + CH_3O$ ). Diese H-Atome könnten mit  $O_3$  reagieren und OH-bilden



Bei einer  $O_3$ -Konzentration von  $ca. 10^{12}$  Teilchen  $cm^{-3}$  ergibt sich für die sekundäre Produktion von OH eine Geschwindigkeitskonstante von  $\approx 200\text{ s}^{-1}$  (mit  $k_{H+O_3} = 1,5 \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ Teilchen}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ). Bei gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k'_1$  zwischen  $500\text{ s}^{-1}$  und  $5000\text{ s}^{-1}$  würde die Bildung von sekundären OH-Radikalen auf dieser Zeitskala eine Rolle spielen. Eine andere Erklärung für sekundäre OH-Bildung ist die Reaktion von  $CH_3$  mit  $O_3$  unter Bildung von schwingungsangeregten  $CH_3O$ -Radikalen, die im Weiteren u. a. zu H-Atomen zerfallen.





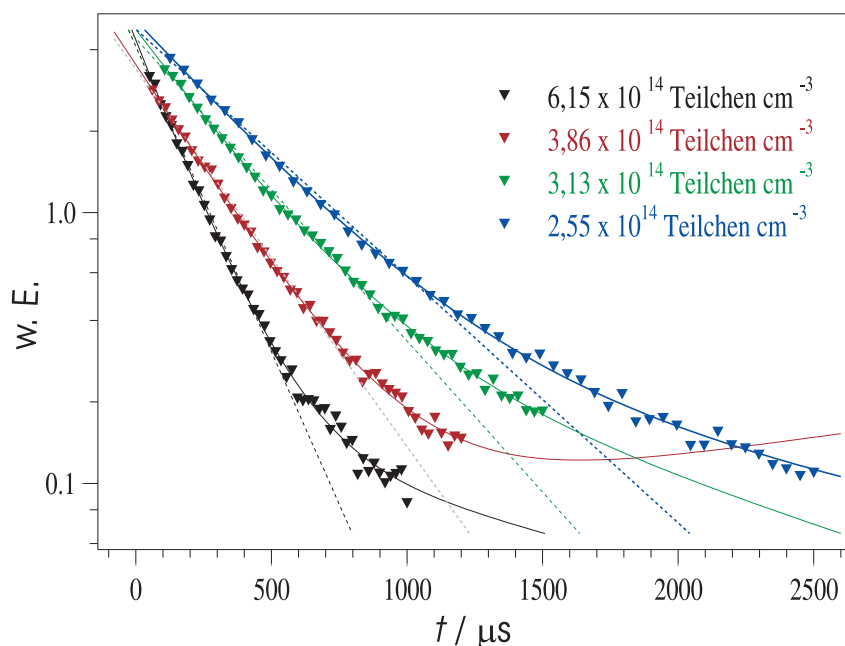


Abbildung 3.10: LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für  $O_3$  mit  $CH_4$  als OH-Vorläufermolekül,  $T = 255$  K, monoexponentieller Fit nach Gl. 3.3 (gestrichelte Linie) und biexponentieller Fit nach Gl. 3.11 (durchgezogene Linie), w. E. = willkürliche Einheit

Aber da die Reaktion 3.13 im Vergleich zur Reaktion 3.12 etwa 10 mal langsamer ist und desweiteren ein zusätzlicher Reaktionsschritt (Gl. 3.14) notwendig ist, wird die erste Erklärung (nach Gl. 3.12) für sekundäre OH-Bildung in dieser Arbeit favorisiert.

Bei hohen Temperaturen wurde nun doch ein monoexponentieller Verlauf der OH-Konzentrationsprofile beobachtet (siehe Abb. 3.9). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die H-Atome bei hohen Temperaturen statt mit  $O_3$  mit  $HOCH_2CHO$  reagieren, weil die zweite Reaktion eine große Barriere besitzt. Erst bei hohen Temperaturen besitzen die Reaktionspartner genügend kinetische Energie, um diese Barriere zu überkommen und damit effizient gegen die OH-bildende Reaktion ( $O_3 + H$ ) zu konkurrieren.

Damit lassen sich nun die Parameter der biexponentiellen Gleichung 3.11 erklären und die Berechtigung zur Anwendung in diesem Fall diskutieren. Die Parameter sind definiert als:  $A = [OH]_0 - C$ ,  $B = k' + d$ ,  $C = [H]_0 \cdot (k'_{H+O_3} / (k_a - k_b))$  und  $D = k_{H+O_3} \cdot [O_3] + d'$  mit  $k_a = k' + d$  und  $k_b = k'_{H+O_3} + d'$  ( $d'$  ist der Diffusionskoeffizient nach erster Ordnung für H-Atome). Die biexponentielle Gleichung 3.11 besteht an sich aus zwei monoexponentiellen Termen die über die Summe miteinander verbunden sind. Die Begründung dafür liegt

darin, dass sowohl die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO als auch die Reaktion von H mit O<sub>3</sub> jeweils Reaktionen pseudo-erster Ordnung sind, d. h. dass [HOCH<sub>2</sub>CHO] ≫ [OH] bzw. [O<sub>3</sub>] ≫ [H] gilt. Gerade bei niedrigen Glykolaldehydkonzentrationen waren die beiden OH-bildenden Prozesse stark miteinander gekoppelt. Die OH-Bildung über die Ozonphotolyse ist in diesem Fall jedoch bereits nach 1-2 μs abgeschlossen. Insofern wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k'_{init}$  über folgende Beziehung extrahiert

$$k'_{init} \approx k' + d = (AB + CD)/(A + C). \quad (3.15)$$

Diese Beziehung gilt nur, wenn die Geschwindigkeitskonstante für den OH-Abbau größer ist als für die OH-Bildung (z. B.  $k' \gg k'_{H+O_3}$  und  $[OH]_0 > [H]_0$ ). Ein Vergleich der monoexponentiellen mit der biexponentiellen Analyse zeigt, dass die erstere kleinere  $k'$  liefert als die  $k'_{init}$  durch die zweite Analyse. Der Unterschied von bis zu ca. 10 % liegt sicherlich auch an unterschiedlichen Ozonkonzentrationen. Die Auftragung von  $k'_{init}$  gegen [HOCH<sub>2</sub>CHO] lieferte in der Steigung die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO (siehe Abb. 3.11). Für dieses Reaktionssystem

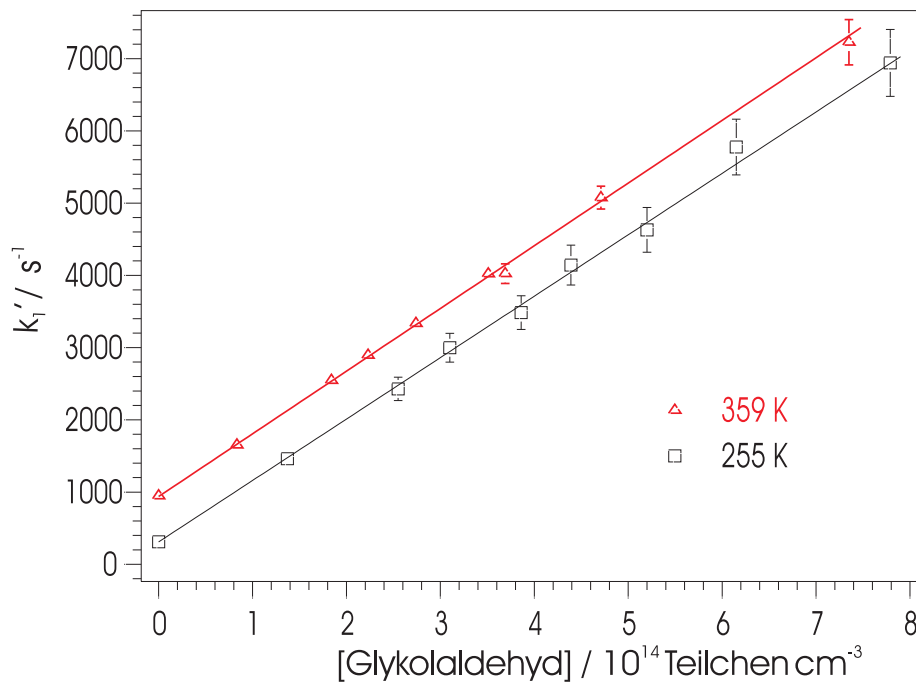


Abbildung 3.11: Auftragung nach 2. Ordnung mit O<sub>3</sub> mit CH<sub>4</sub> als OH-Vorläufermolekül,  $k_{255\text{K}} = (7,89 \pm 0,24) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{359\text{K}} = (7,83 \pm 0,27) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$

wurden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  in dem Temperaturbereich  $240 \leq T \leq 362 \text{ K}$  gemessen. Diese Daten finden sich in der Tabelle 3.2 wieder. Die Fehler von  $k_1$  sind rein statistisch ( $2\sigma$ ). Die Fehler von  $A$  und  $B$ , die miteinander verbunden sind, wurden hierbei nicht propagiert.

### 3.3.5 Photolyse von HOCH<sub>2</sub>CHO bei 248 nm

Die Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm liefert in einem kleinen Reaktionskanal OH-Radikale. Dies ist soweit in der Literatur qualitativ nachgewiesen [10] und wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal quantitativ bestimmt (siehe Abs. 3.4). Insofern eignete sich dieses Reaktionssystem als OH-Quelle.

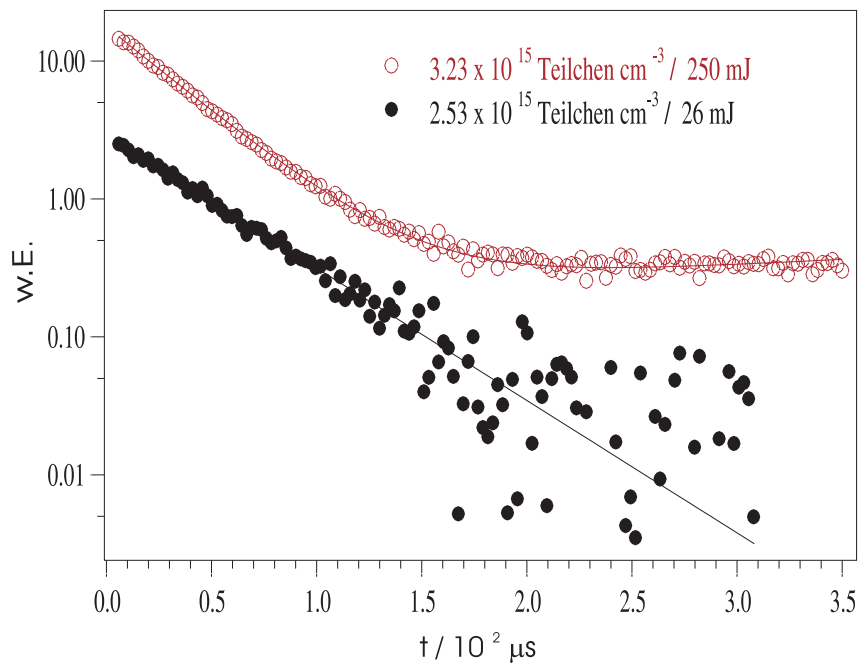


Abbildung 3.12: LIF-Signal bei unterschiedlichen Laserfluenzen ( $26 \text{ mJ/cm}^2$  und  $250 \text{ mJ/cm}^2$ ) für Glykolaldehyd als OH-Vorläufermolekül,  $T = 296 \text{ K}$ , monoexponentieller Fit nach Gl. 3.3 (schwarze Linie) und biexponentieller Fit nach Gl. 3.11 (rote Linie), w. E. = willkürliche Einheit

Die gemessenen OH-Konzentrationsprofile waren bei niedrigen Laserfluenzen bzw. bei niedrigen Glykolaldehydkonzentrationen, die beide in geringere Radikalkonzentrationen resultieren, monoexponentiell (siehe Abb. 3.12). Wegen der niedrigen OH-Radikalkonzentration, die dabei produziert wurde, waren die LIF-Signale etwas verrauscht, aber sie ließen sich gut anhand der Gleichung 3.3 anpassen. Zu höheren Laserfluenzen und auch größeren Glykolaldehydkonzentrationen wurden biexponentielle LIF-Signale beobachtet (siehe Abb. 3.12). Es wurden Tests durchgeführt, wobei ein Parameter (Laserfluenz oder  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$ ) konstant gehalten wurde und der andere variiert wurde. Dies führte in beiden Fällen zu OH-Konzentrationsprofilen, die sich proportional zu dem jeweiligen variierten Parameter verhielten und sonst zu hohen Parameterwerten biexponentiell wurden.

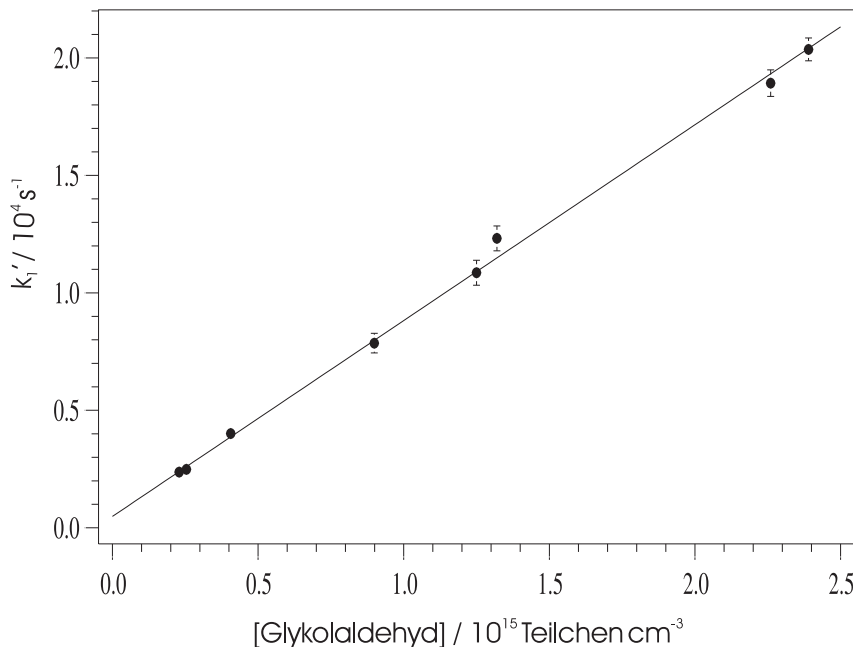


Abbildung 3.13: Auftragung nach 2. Ordnung mit Glykolaldehyd als OH-Vorläufermolekül,  $T = 338 \text{ K}$ ,  $k_1 = (7,74 \pm 0,19) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Zwar konnte in diesen Experimenten bei niedrigen Laserfluenzen gearbeitet werden, aber die Glykolaldehydkonzentration musste zur Ermittlung von  $k_1$  variiert werden. Es war notwendig, das biexponentielle Verhalten der LIF-Signale zu verstehen und zu interpretieren. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei der Photoylse von Glykolaldehyd bei 248 nm neben OH-Radikalen noch weitere Radikale, wie z. B.  $\text{HCO}$ ,  $\text{HOCH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{CHO}$ , produziert werden. Da ein 248 nm-Photon etwa  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Überschuss zur Bildung von

HCO und HOCH<sub>2</sub> aus HOCH<sub>2</sub>CHO besitzt, ist weitere Dissoziation der primären Radikale unter Bildung von sekundären OH-Radikalen möglich. Diese sekundäre OH-Quelle bei längeren Reaktionszeiten könnte die Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten der LIF-Signale erklären.

Die gemessenen OH-Konzentrationsprofile wurden entweder nach der monoexponentiellen Gleichung 3.3 oder nach der biexponentiellen Gleichung 3.15 angepasst. Weiterhin wurde beobachtet, dass die monoexponentielle Anpassung  $k'_1$  lieferte, die weniger als 5% von den Parametern  $B$  bzw.  $D$  abwichen. Die Parameter  $B$  und  $D$  waren in diesem Fall nicht miteinander verbunden, da die primäre OH-Produktion bereits nach ca. 20 ns abgeschlossen war.

Insofern wurde entweder  $B$  oder  $D$  (entsprechend  $k'_1$ ) gegen [HOCH<sub>2</sub>CHO] aufgetragen, um aus der Steigung der linearen Auftragung  $k_1$  zu erhalten (Abb. 3.13). Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_1$  wurden für den Temperaturbereich  $245 \leq T \leq 338$  K bestimmt und sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

### 3.3.6 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Verwendung von drei verschiedenen OH-Quellen die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO bestimmt. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  sind unabhängig von der Laserfluenz, vom Badgas (He bzw. N<sub>2</sub>) und Druck ( $60 \leq T \leq 250$  Torr). Trotz involvierter Sekundärchemie, die bei den OH-Quellen O<sub>3</sub> / CH<sub>4</sub> und HOCH<sub>2</sub>CHO die Analyse verkomplizieren, stimmen diese Ergebnisse gut mit denen aus der einfachen OH-Quelle (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) überein. Für den betrachteten Temperaturbereich  $240 \leq T \leq 362$  K konnte keine Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  festgestellt werden. Die Auftragung der gesamten Daten nach Arrhenius liefert eine konstante Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  mit dem Wert  $(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für 240 K bis 362 K (siehe Abb. 3.14). Der angegebene Fehler beinhaltet - neben den statistischen Fehlern für die einzelnen  $k_1$ , die kleiner sind als die systematischen - eine Abschätzung der systematischen Fehler. Dabei ist der wichtigste systematische Fehler der des Absorptionsquerschnitts von Glykolaldehyd  $\sigma_{185}$ , der mit in die Konzentrationsbestimmung von Glykolaldehyd hineinfließt.

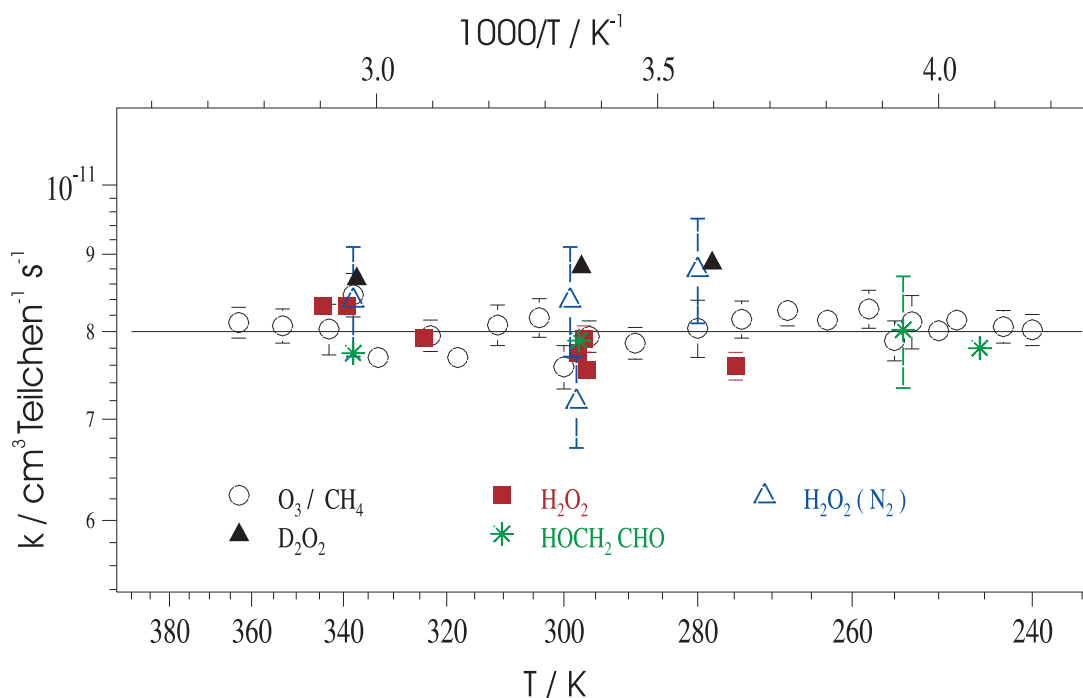


Abbildung 3.14: Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO nach Arrhenius-Auftragung

### Diskussion der D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ergebnisse

Bei drei Temperaturen (278 K, 297 K und 337 K) wurde die Geschwindigkeitskonstante für DO mit HOCH<sub>2</sub>CHO bestimmt und in der Auftragung nach Arrhenius mitaufgetragen (Abb. 3.14). Als Mittelwert wurde eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  von  $8,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Damit liegt diese im Durchschnitt etwa 10 % höher als für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO. Der höhere kinetische Isotopeneffekt für DO wurde ähnlich in der Literatur für z. B. CH<sub>3</sub>OH [130], CH<sub>4</sub> [131], Butan [132] und H<sub>2</sub> [133] beobachtet. Als Grund für die höheren Werte wird in der Literatur u. a. die niedrigere Nullpunktenergie für den DO-Übergangszustand angegeben [131]. Neben dem quantitativen Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für beide Systeme (OH und DO) haben die DO-Ergebnisse noch eine weitere Bedeutung für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO. Im DO-System wird ebenso eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Dies unterstützt die Ergebnisse für die OH-Reaktion. Wie auch schon die drei verschiedenen OH-Quellen bestätigen die DO-Ergebnisse, dass die Sekundärchemie richtig in der Analyse von  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO berücksichtigt wurde. Weiterhin lassen die DO-Daten darauf schließen, dass  $k_1$  für die

OH-Reaktion nicht unterschätzt wurde. Denn eine zu schnelle Regeneration von OH-Radikalen durch andere Radikalfragmente kann weitestgehend ausgeschlossen werden.

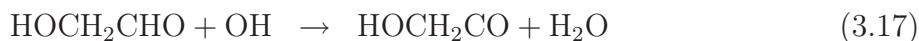
### Diskussion und Vergleich mit experimentellen Studien aus der Literatur

Diese Studie zur Reaktion von OH mit Glykolaldehyd ist die erste und einzige experimentelle Studie zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ . Insofern ist ein Vergleich mit anderen experimentellen Arbeiten aus der Literatur nur für Temperaturen bei 298 K möglich [7–10].

### Stand der Forschung: Experimentelle Studien

An experimentellen Arbeiten existieren bisher vier Studien [7–10], die die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Reaktion 3.1 bestimmt haben. Es handelt sich bei allen ausnahmslos um relative Studien bei 298 K, die um einen Faktor  $\approx 2$  unterschiedlichen Wert für  $k_1$  angeben [111]. In diesen Studien wurde  $k$  relativ zu der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ref}}$  eines Referenzmoleküls (z. B. Actaldehyd) mit OH bestimmt. Mit der Beziehung  $k_{\text{rel}} = k/k_{\text{ref}}$  wurde  $k$  berechnet ( $k_{\text{ref}}$  aus Literatur bekannt).

Die erste experimentelle Studie wurde von Niki *et al.* 1987 mittels FTIR-Spektroskopie durchgeführt [8]. Sie untersuchten die Kinetik und den Mechanismus von OH mit Glykolaldehyd in 700 Torr Luft. Neben relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  bestimmten sie ebenso die Produkte beider Reaktionen. Die Experimente fanden bei  $\lambda \geq 300$  nm statt und als OH-Vorläufermolekül dienten  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  in Gegenwart von NO. Sie bestimmten die Quantenausbeuten für die Reaktionskanäle für H-Abstraktion (3.17–3.19).



Als primäre Hauptprodukte wurden HCHO und CHOCHO bestimmt, was auf ca. 80 % H-Abstraktion an der CHO-Gruppe (Gl. 3.17) und ca. 20 % an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe (Gl. 3.18)

hindeutet. In weiteren Experimenten mit  $\text{NO}_2$  weisen sie PAN ( $\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ) als Hauptprodukt nach.

Die relative Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rel}}$  für die gesamte Reaktion 3.1 wurde von Niki *et al.* mit  $0,63 \pm 0,06$  (relativ zu Acetaldehyd mit OH,  $k_{\text{ref}1} = 1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [134]) angegeben. Die absolute Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  entspricht  $(9,4 \pm 0,9) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Damit beträgt die Lebenszeit von Glykolaldehyd bezogen auf die Reaktion mit OH 1 d.

Die zweite Studie zur betrachteten Reaktion 3.1 wurde von Bacher *et al.* 2001 durchgeführt [7]. Mittels FTIR-Spektroskopie untersuchten sie ebenso wie Niki *et al.* die Reaktion von OH mit Glykolaldehyd bei 298 K (OH-Vorläufermoleküle sind die gleichen wie bei Niki *et al.*). Die relative Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rel}}$  für 3.1 wurde mit  $0,49 \pm 0,03$  (relativ zu OH mit Propen,  $k_{\text{ref}2} = 2,63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [135]) bzw.  $1,03 \pm 0,13$  (relativ zu OH mit Acetaldehyd,  $k_{\text{ref}1}$ ) angegeben. Unter Berücksichtigung von Verlusten durch Wandreaktionen und Photolyse von Glykolaldehyd (zu 20%) geben sie für  $k_1$  einen gewichteten Mittelwert von  $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (mit OH) an. Damit stimmen die Ergebnisse von Bacher *et al.* mit denen von Niki *et al.* gut überein.

Die Studie von Baker *et al.* ist ebenso eine relative Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei 298 K und 1 atm [9]. Glykolaldehydmoleküle wurden in dieser Studie in situ durch OH-Oxidation von zwei Alkoholen (1,2-Butandiol bzw. 2-Methyl-3-buten-2-ol) auf Fasern derivatisiert. Anschließend wurden sie und ihre Vorläufermoleküle mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) gemessen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  wurde relativ zu der Geschwindigkeitskonstante des jeweiligen Glykolaldehydvorläufermoleküls mit OH bestimmt. Die relativen Werte  $0,485 \pm 0,073$  (relativ zu OH mit 1,2-Butandiol,  $k_{\text{ref}3} = 2,51 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [136]) bzw.  $0,124 \pm 0,025$  (relativ zu OH mit 2-Methyl-3-buten-2-ol,  $k_{\text{ref}4} = 6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [137, 138]) wurden in absolute Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  von  $(1,22 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (mit 1,2-Butandiol) bzw.  $(7,4 \pm 1,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (mit 2-Methyl-3-buten-2-ol) umgerechnet.

Magneron *et al.* bestimmten ebenso die relative Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{rel}}$  von Glykolaldehyd mit OH bei 298 K [10]. Die OH-Radikale wurden durch Photolyse von HONO bei 365 nm erzeugt. Mit FTIR-Spektroskopie wurde  $k_1$  relativ zu der Reaktion



von OH mit vier Referenzkomponenten (Diisopropylether (DIPE), Diethylether (DEE), 1,3-Dioxolan und Acetaldehyd) bestimmt (Werte für  $k_1$  siehe Tab. 3.1).

Die Produktstudie der OH-Oxidation von Glykolaldehyd wurde von Magneron *et al.* in zwei verschiedenen experimentellen Studien (ebenso wie die Photolyse s. o.) untersucht. Als primäre Hauptprodukte wurden HCHO (ca. 65 %) und CHOCHO (ca. 22 %) in EU-PHORE identifiziert und CO als Sekundärprodukt beobachtet. Dies stimmt mit dem Mechanismus von Niki *et al.* für die OH-Oxidation von Glykolaldehyd überein. Nach Magneron *et al.* ist der H-Abstraktionskanal 3.19 vernachlässigbar [139]. Das HOCH<sub>2</sub>CO-Radikalfragment liefert nach folgendem Mechanismus Formaldehyd (HCHO).



Das Radikalfragment HOCHCHO aus Reaktion 3.18 kann mit Sauerstoff zu Glyoxal (CHOCHO) reagieren.



Damit wird auch durch Magneron *et al.* bestätigt, dass zu  $\approx 20\%$  H-Abstraktion an der CH<sub>2</sub>-Gruppe von HOCH<sub>2</sub>CHO und zu  $\approx 80\%$  H-Abstraktion an der CHO-Gruppe stattfindet, wie bereits von Niki *et al.* vorgeschlagen.

Butkovskaya *et al.* führten in einem Flussreaktor eine detaillierte Studie zur Produktverteilung der OH-Oxidation von HOCH<sub>2</sub>CHO über den Temperaturbereich von 233 bis 296 K durch [140]. Sie ermitteln eine Änderung des Oxidationsmechanismus mit der Temperatur. Als Hauptprodukte ermittelten sie in Gegenwart von O<sub>2</sub> bei 298 K HCHO, CO<sub>2</sub>, HCOOH und CHOCHO. Bei 233 K nimmt die Ausbeute an HCO und CHOCHO ab und die von HCOOH zu. Weiterhin beobachten sie eine Rückbildung von OH bei dieser Reaktion. Insgesamt bestätigen ihre Ergebnisse das Verzweigungsverhältnis von Reaktion 3.17 zur Reaktion 3.18 mit 84 % : 16 %.

### Vergleich mit den experimentellen Studien

Die Literaturdaten für  $k_1$ -Werte bei 298 K wurden mit den Ergebnissen für  $k_1$  aus dieser Arbeit in der Abbildung 3.15 aufgetragen. Die Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur unterscheiden sich untereinander um einen Faktor von fast 2 und sind alle - bis auf einen Wert für  $k_1$  aus der Studie von Baker *et al.*, der sehr gut mit den  $k_1$  aus dieser Arbeit übereinstimmt [9], höher als die  $k_1$  aus dieser Arbeit.

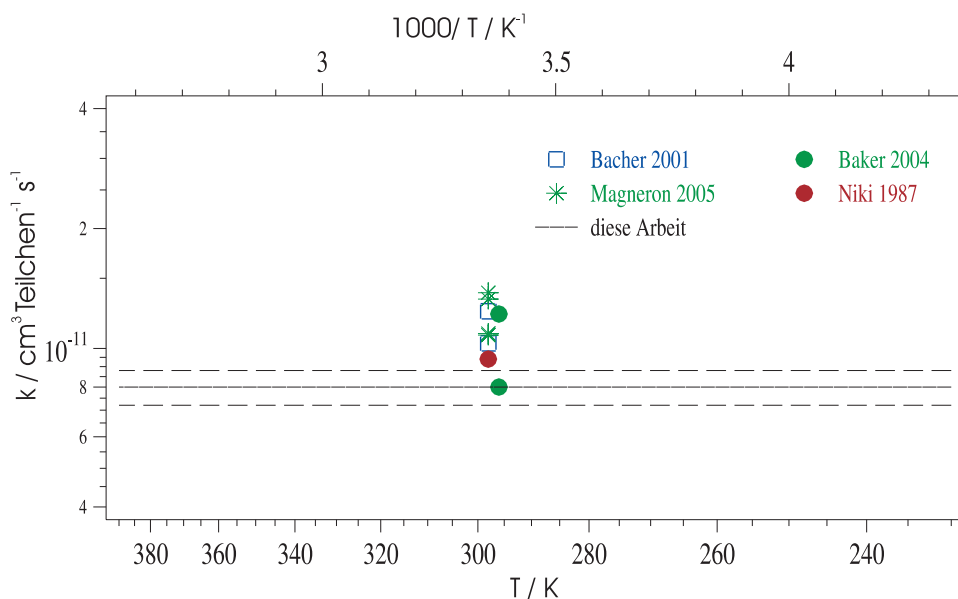


Abbildung 3.15: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  mit experimentellen Literaturdaten (Bacher *et al.* [7], Niki *et al.* [8], Baker *et al.* [9] und Magneron *et al.* [10]), gestrichelte Linien geben den Fehlerbereich von  $k_1$  an

Allen Literaturstudien gemeinsam ist, dass es sich ausnahmslos um relative Studien handelt, d. h. die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  wurde relativ zur Reaktion von OH mit einer Referenzkomponente bestimmt. Die Streuung der Literaturdaten lässt sich möglicherweise mit der Verwendung von unterschiedlichen Referenzkomponenten erklären (siehe Tabelle 3.1). Ein weiterer Grund sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Referenzreaktionen, die zur Zeit der Literaturstudien noch ungenügend bekannt waren. In der Tabelle 3.1 sind die  $k_1$  aus der Literatur ( $= k_{\text{alt}}$ ) den neuen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{neu}}$ , die teilweise mittels evaluierter Geschwindigkeitskonstanten für die Referenzkomponenten  $k_{\text{ref}}$  (nach IUPAC [111]) ermittelt wurden. Immer noch variieren die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{neu}}$  um einen Faktor  $\approx 1,7$ .

Literatur	Referenz	$k/k_{\text{ref}}$	$k_{\text{alt}}$	$k_{\text{neu}}$
Niki <i>et al.</i> [8]	Acetaldehyd	$0,63 \pm 0,06$	$10 \pm 2$	$9,4 \pm 0,90$
Bacher <i>et al.</i> [7]	Acetaldehyd	$1,03 \pm 0,13$	$16,5 \pm 2,0$	$15,5 \pm 2,0$
Bacher <i>et al.</i> [7]	Propen	$0,49 \pm 0,03$	$12,8 \pm 0,8$	$12,9 \pm 0,8$
Baker <i>et al.</i> [9]	1,3-Butandiol	$0,485 \pm 0,073$	$12,2 \pm 2,0$	$12,20 \pm 2,0$
Baker <i>et al.</i> [9]	2-Methyl-3-buten-2-ol	$0,124 \pm 0,025$	$7,4 \pm 1,7$	$8,0 \pm 1,7$
Magneron <i>et al.</i> [10]	DIPE	$1,06 \pm 0,07$	$11 \pm 2$	$10,8 \pm 0,8$
Magneron <i>et al.</i> [10]	DEE	$0,98 \pm 0,11$	$13 \pm 3$	$13,3 \pm 1,5$
Magneron <i>et al.</i> [10]	1,3-Dioxalan	$0,98 \pm 0,08$	$11 \pm 2$	$10,9 \pm 0,9$
Magneron <i>et al.</i> [10]	Acetaldehyd	$0,92 \pm 0,11$	$14 \pm 2$	$13,8 \pm 1,7$

Tabelle 3.1: Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Reaktion von OH mit Glykolaldehyd aus relativen Studien,  $k_{\text{alt}}$ : Werte für  $k$  direkt aus der Literatur [7–10] übernommen (d. h. mit teilweise altem  $k_{\text{ref}}$ ),  $k_{\text{neu}}$ : Werte für  $k$  nach Korrektur mit neuen, evaluierten Werten von IUPAC für  $k_{\text{ref}}$  [111],  $k_{\text{alt}}$  und  $k_{\text{neu}}$  in  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die Streuung der relativen Daten könnte durch Sekundärreaktionen verursacht werden. Eine Änderung der Konzentration von HOCH<sub>2</sub>CHO oder der Referenzkomponente, die durch andere Prozesse (z. B. Photolyse oder Wandverluste) als die Reaktion mit OH verursacht werden, könnte eine solche Streuung möglicherweise erklären. Tatsächlich korrigieren Bacher *et al.* ihre Werte um 20 %, unter Berücksichtigung von Photolyse und Wandverluste von Glykolaldehyd und geben einen gewichteten Mittelwert mit einem größeren Fehler an ( $k_1 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Sowohl Bacher *et al.* [7] als auch Magneron *et al.* ( $\approx 5\%$  [10]) geben einen Verlust an Reaktanden bezogen auf den Kohlenstoff an. Die Wandverluste könnten in den verwendeten Reaktoren begründet liegen. Im Gegensatz zu Bacher *et al.* und Magneron *et al.*, die in Metall- bzw. Glasreaktoren ihre Experimente durchführen, kommt bei Baker *et al.* [9] ein Teflonreaktor zum Einsatz. Tatsächlich müssen Baker *et al.* ihre Ergebnisse nicht für Wandverluste korrigieren. Weiterhin gilt es zu berücksichtigen, dass die Ermittlung der Wandverluste von Fehlern behaftet sein kann. Meistens wurden die Wandverluste ohne Licht gemessen. Nun könnte möglicherweise aber der Wandverlust durch UV-Licht verstärkt werden. Andere Radikalfragmente der Photolyse könnten auch durch Absorption an den Wänden mit eine Rolle spielen. Im Gegensatz zu den relativen Messungen können Wandverluste bei den absoluten Bestimmungen in dieser Arbeit, da sie auf einer Zeitskala von ms ablaufen, vernachlässigt werden.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den relativen Studien und der direkten Studie ist das Badgas und der Druck. Die Experimente in der Literatur wurden alle bei 1 atm Luft durchgeführt, während sie in dieser Arbeit bei 60 (He) bzw. 250 Torr (N<sub>2</sub>) erfolgten. Sauerstoff könnte die primär gebildeten Radikalfragmente (z. B. HOCHCHO oder HOCH<sub>2</sub>CO) in den relativen Studien abfangen. In sauerstofffreier Umgebung wie in dieser Arbeit könnten diese primären Radikalfragmente durch thermische Dissoziation zur sekundären OH-Bildung beitragen. Falls die sekundäre OH-Bildung sehr schnell ist und in der Analyse nicht genügend berücksichtigt wurde, kann diese zu kleineren  $k'_1$  und damit zu einer Unterschätzung von  $k_1$  führen. Das HOCH<sub>2</sub>CO-Radikal hat - bezogen auf die Reaktion zu CO und CH<sub>2</sub>OH - eine Lebenszeit von ca. 1 ms (in 60 Torr He) [141]. Die Bildung von HO und CH<sub>2</sub>CO ist dagegen endotherm ( $\approx 120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und damit thermodynamisch ungünstig. Über die beiden anderen primären Radikalfragmente (HOCHCHO und OCH<sub>2</sub>CHO) ist in der Literatur wenig bekannt, jedoch ist zu erwarten, dass der Reaktionskanal OCH<sub>2</sub>CHO  $\rightarrow$  HO + CH<sub>2</sub>CO mit einer Reaktionsenthalpie von ca.  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  endotherm ist.

Ein Vorteil von relativen Studien gegenüber absoluten (wie z. B. PLP - PLIF) ist, dass sie für Reaktanden in Frage kommen, die nur sehr schwierig rein zu erhalten sind. Unreinheiten - insbesondere reaktive Spezies - können in absoluten Bestimmungen zu hohe Geschwindigkeitskonstanten verursachen. Gerade bei kleinen Werten für  $k_1$  kann sich dieser Fehler stärker auswirken. Da jedoch  $k_1$  in dieser Arbeit im Vergleich zu den Literaturdaten niedriger bestimmt wurde, kann dieser Grund ausgeschlossen werden.

Eine mögliche und häufige Fehlerquelle in absoluten Messungen von Geschwindigkeitskonstanten ist die Konzentrationsbestimmung des Reaktanden. Die Kinetik pseudo-erster Ordnung basiert darauf, dass sowohl die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'_1$  als auch die Glykolaldehydkonzentrationen genau ermittelt werden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels in-situ Absorptionsspektroskopie, für die der korrekte Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 184,9 nm benötigt wurde. Dieser wurde in verschiedenen - direkten und indirekten - Messungen, die miteinander übereinstimmen, sehr genau bestimmt. Es gibt keine Literaturwerte für  $\sigma_{184,9}$  von Glykolaldehyd, mit denen der Wert verglichen werden kann. Da jedoch mit dem gleichen experimentellen Aufbau wie die direkte Bestimmung von  $\sigma_{184,9}$  die Messung des UV-Spektrums von Glykolaldehyd erfolgte und für die indirekte Bestimmung von  $\sigma_{184,9}$  ein Referenzspektrum verwendet wurde, kann mit Literaturspektren verglichen werden. Die UV-Spektren von Magneron *et al.* stimmen sehr gut mit dem aus dieser Arbeit überein (siehe Abb. 3.1, Abweichung weniger als 10%). Die Verwendung des einzig abweichenden UV-Spektrums von Bacher *et al.* [7]

(mit kleineren Absorptionsquerschnitten) würde größere Glykolaldehydkonzentrationen liefern und damit tatsächlich die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  um ca. 30 % verringern.

Für die Fehlerdiskussion von interessanter Bedeutung ist die Auswirkung von Dimerbildung von Glykolaldehyd. Gasförmiges Glykolaldehydmonomer wurde durch vorsichtiges Erhitzen der Dimerproben gewonnen. Dieses zeigte sich als verdünnte Gasprobe bei Drücken von weniger als 1 Torr als sehr stabil. Diese Beobachtung wird von Niki *et al.* [8] und Bacher *et al.* [7] bestätigt. Nichtsdestotrotz, welche Auswirkung hätte eine Dimerisierung von Glykolaldehyd? Bei der in-situ Absorptionsmessung würde sich die Dimerenbildung als Abknicken der linearen Auftragung von  $OD_{184,9}$  vs.  $[HOCH_2CHO]$  bemerkbar machen. D. h. zu höheren Glykolaldehydkonzentrationen würden kleinere  $OD_{184,9}$  gemessen werden, als nach dem Lambert-Beer Gesetz zu erwarten ist. Dabei wird angenommen, dass das Dimer im betrachteten UV-Bereich nicht absorbiert. Da die Graphen von  $OD_{184,9}$  vs.  $[HOCH_2CHO]$  linear waren, scheidet eine mögliche Dimerisierung in der Absorptionszelle aus. Die Dimerisierung in der Reaktionszelle ist trotzalldem ein möglicher Prozess, insbesondere da diese Zelle bis zu Temperaturen von 240 K gekühlt wurde (Messungen in der Absorptionszelle bei 298 K!). Dem widersprechen aber die linearen Graphen von  $k'_1$  vs.  $[HOCH_2CHO]$ .

Insgesamt lässt sich auch bei gründlicher Betrachtung möglicher systematischer Fehler kein Grund dafür finden, warum die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = (8,0 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Reaktion von OH mit  $HOCH_2CHO$  nicht korrekt sein sollte. Unter Berücksichtigung der angegebenen Fehler für die Literaturwerte stimmen neben dem niedrigeren Wert von Baker *et al.* [9] auch die Werte von Niki *et al.* [8] und der Mittelwert von Bacher *et al.* [7] ( $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) mit  $k_1$  aus dieser Arbeit für 298 K überein (siehe Tabelle 3.1). Die neuste Evaluierung nach IUPAC ohne Berücksichtigung dieser Arbeit, schlägt für 298 K  $k_1 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  vor [111].

### Vergleich mit der Reaktion von OH mit $CH_3CHO$

Ein Vergleich der Reaktion von OH mit  $HOCH_2CHO$  mit der Reaktion von OH mit  $CH_3CHO$  zeigt, dass Acetaldehyd bei 298 K fast doppelt so schnell mit OH reagiert (OH mit  $CH_3CHO$ :  $k_1 = 1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [142]). Im Gegensatz zur Glykolaldehydreaktion wird diese Reaktion schneller mit sinkender Temperatur (siehe Abb. 3.16). Beide

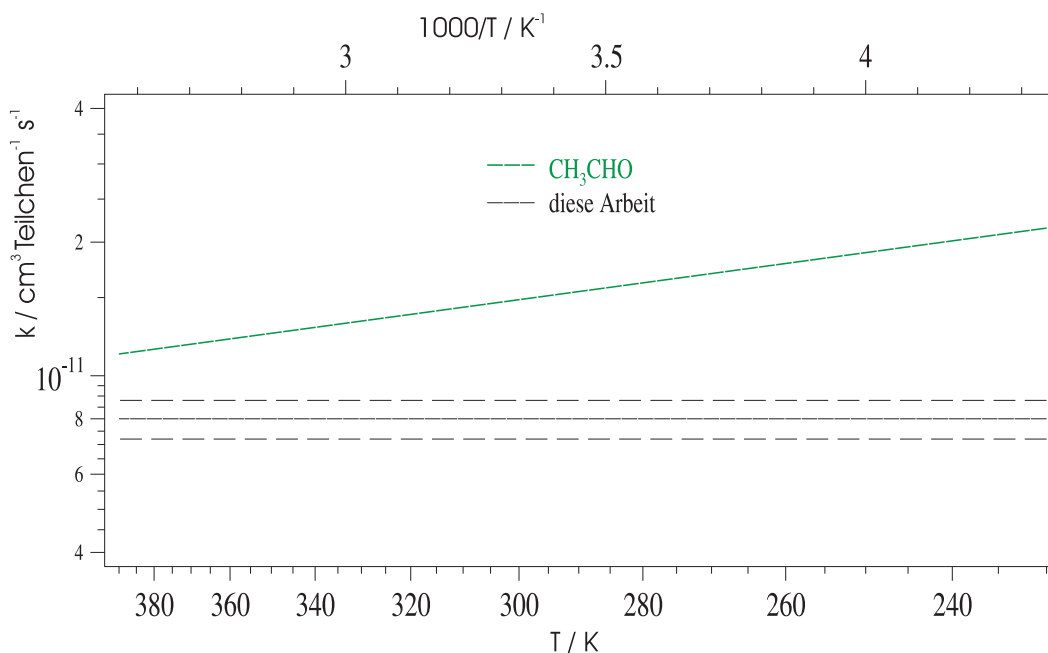


Abbildung 3.16: Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  versus  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Sivakumaran *et al.* [142]), gestrichelte Linien geben den Fehlerbereich von  $k_1$  an

Reaktionen wurden im gleichen Labor mit dem gleichen experimentellen Aufbau (PLP-PLIF und in-situ Absorptionsspektroskopie) untersucht. Im Vergleich dazu bewirkt die OH-Substitution in Aceton ein größeres  $k_1$  und eine Ausweitung der negativen Temperaturabhängigkeit für einen noch größeren Temperaturbereich. In den nächsten Abschnitten werden theoretische Überlegungen mit Einbeziehung der vorhandenen Literatur durchgeführt, um sowohl die Größe als auch die Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  der betrachteten Reaktion besser zu verstehen.

## Diskussion und Vergleich mit theoretischen Studien aus der Literatur

### Stand der Forschung: Theoretische Studien

Zwei theoretische Arbeiten existieren bis 2006 zur Reaktion von Glykolaldehyd mit OH [106,126]. Beide bauen auf die bis dato existierenden Erkenntnisse aus den relativen Studien bei 298 K auf. Der Reaktionsmechanismus für die Oxidation von Glykolaldehyd durch OH wird aus experimentellen Arbeiten übernommen [8, 10]. Die H-Abstraktion an der

CHO-Gruppe und an der CH<sub>2</sub>-Gruppe werden als die beiden Hauptreaktionskanäle angesehen.

Kwok *et al.* [143] weisen bereits 1995 unter Anwendung von SAR (Structure Activity Relationship) darauf hin, dass der Unterschied zwischen ihrem geschätzten Wert für  $k_1$  ( $2,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und der Messung von  $k_1$  einen Faktor 2 beträgt. In einer Studie von Bethel *et al.* [136] werden in den Parametern für die SAR-Berechnung noch OH-Effekte auf H-Abstraktion in  $\alpha$ -Position und  $\beta$ -Position berücksichtigt. Der neu berechnete Wert für  $k$  ( $4,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ist höher als der vorherige und weicht noch stärker von der Messung ab.

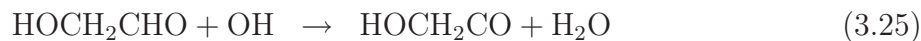
Die Studie von Ochando-Prado *et al.* von 2004 [126] verwendet zur Berechnung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  (der beiden Abstraktionsreaktionen 3.17 und 3.18 und für die gesamte Reaktion 3.1) die VTST-MT (Variational Transition State Theory-Multidimensional Tunneling). Für die beiden H-Abstraktionskanäle erhalten sie zwischen 100-350 K Ausbeuten von  $\approx 40\%$  (Reaktion 3.17) bzw.  $\approx 60\%$  (Reaktion 3.18), was nicht mit experimentellen Ergebnissen von Niki *et al.* [8] und Magneron *et al.* [10] übereinstimmt. Bei 298 K geben sie für  $k_1$  einen Wert von  $3,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Im Bereich von 100-350 K sagen sie eine negative Temperaturabhängigkeit für  $k_1$  voraus.

Galano *et al.* betrachten die H-Abstraktion von Glykolaldehyd unter Anwendung von CVT-SCT (Canonical Variational Theory-Small Curvature Tunneling) [106]. Sie berechnen Geschwindigkeitskonstanten  $k(T)$  für den Temperaturbereich 200-500 K. Der Reaktionskanal 3.17 geht in ihre Berechnung von  $k(T)$  mit 80-95% (bei 298 K mit  $\approx 90\%$ ) ein, während sie für den Reaktionskanal 3.19 einen oberen Grenzwert von 0,5% angeben. Durch Annahme einer Arrhenius- bzw. Kooij-Beziehung [113, 144] erhalten sie für  $k(T)$   $7,76 \times 10^{-13} e^{\frac{1328}{RT}} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $1,09 \times 10^{-21} \text{ T}^{3,03} e^{\frac{3187}{RT}} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Bei 298 K geben sie die Geschwindigkeitskonstante für die H-Abstraktion mit  $7,29 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und die Aktivierungsenergie mit  $(-1,36 \pm 0,03) \text{ kcal mol}^{-1}$  an.

### Vergleich mit theoretischen Studien aus der Literatur

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO gilt für die gesamte Reaktion mit allen möglichen Reaktionskanälen. Insofern setzt sich  $k_1$  aus den

$k_{1i}$  für die einzelnen Reaktionskanäle zusammen. Die nähere Betrachtung dieser einzelnen Reaktionskanäle ist wichtig, um  $k_1$  zu verstehen. Mehrere Produktstudien haben bereits gezeigt, welche Reaktionskanäle (3.25-3.27) dieser Reaktion offen stehen [8, 10, 140].



Das Verzweungsverhältnis der Reaktionskanäle ist aus den experimentellen Studien ausreichend bekannt. So wird H-Abstraktion an der CHO-Gruppe zu 80-85-% und an der CH<sub>2</sub>-Gruppe mit ca. 15-20% erwartet. Ein Vergleich mit der OH-Oxidation von CH<sub>3</sub>CHO zeigt ebenso die H-Abstraktion an der Aldehydgruppe als Hauptreaktionskanal ( $\approx 95\%$  [116, 145]) an. Die experimentellen Verzweungsverhältnisse für die OH-Oxidation von Glykolaldehyd stimmen mit der theoretischen Studie von Galano *et al.* mittels CVT-SCT-Berechnungen überein, die für den Reaktionskanal 3.27 weni-

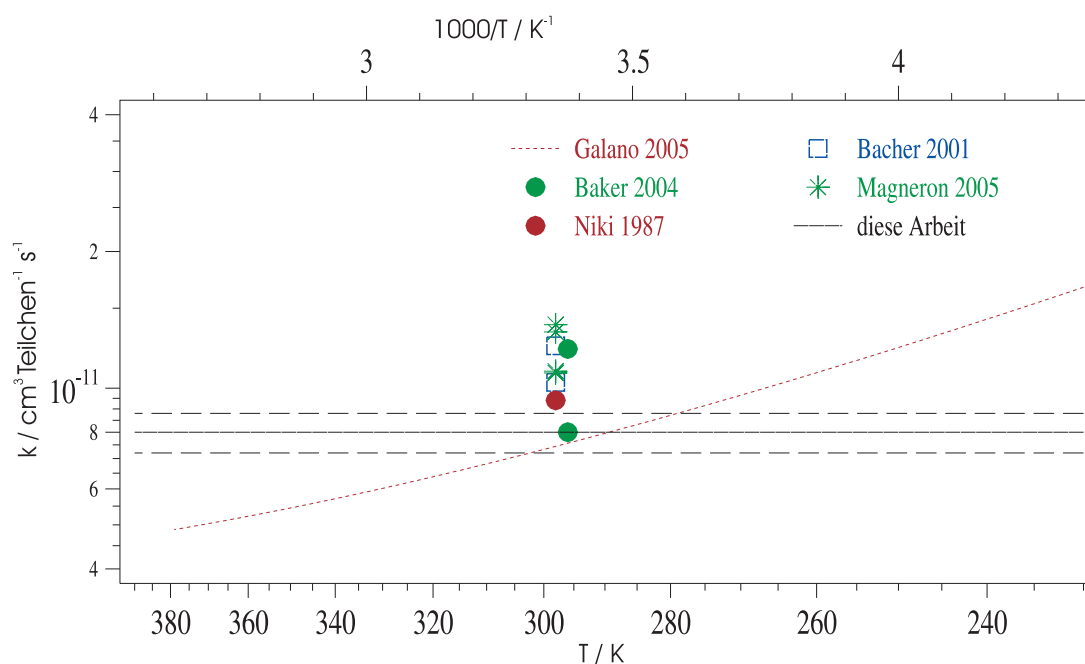


Abbildung 3.17: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO mit experimentellen und theoretischen Literaturdaten (Bacher *et al.* [7], Niki *et al.* [8], Baker *et al.* [9] und Magneron *et al.* [10], Galano *et al.* [106]), gestrichelte Linien geben den Fehlerbereich von  $k_1$  an



ger als 0,5 % vorhersagt [106]. Bei 298 K berechnet diese Studie für die beiden ersten Kanäle ein Verzweigungsverhältnis von 9 : 1 (Reaktion 3.25 : Reaktion 3.26). Mit steigender Temperatur sinkt die Bedeutung von Reaktion 3.26 (80 % bei 500 K). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  bei 298 K für die gesamte Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO ( $k_1 = 7,29 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) stimmt im Rahmen der Fehler gut mit der aus dieser Arbeit überein. Die negative Temperaturabhängigkeit von  $k_1$ , die Galano *et al.* ermitteln, gibt die experimentellen Daten überhaupt nicht wieder (siehe Abb. 3.17). Die einzige weitere Studie von Ochando-Pardo *et al.* gibt mit Hilfe von VTST-MT-Berechnungen ein von experimentellen Studien vollkommen abweichendes Verzweigungsverhältnis an [126]. Bei 298 K ermittelt diese Studie für die H-Abstraktion an der CHO-Gruppe  $\approx 40\%$  und für die H-Abstraktion an der CH<sub>2</sub>-Gruppe  $\approx 60\%$ . Die Geschwindigkeitskonstante für die gesamte Reaktion von Ochando-Prado *et al.* ist  $k_1 = 3,83 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und ist damit fast 5 mal höher als die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ . Sie sagen ebenso wie Galano *et al.* eine negative Temperaturabhängigkeit im Bereich von 100 bis 350 K voraus. Damit lässt sich zusammenfassen, dass die beiden bis dato existierenden theoretischen Studien die Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  nicht korrekt wiedergeben.

### Theoretischen Betrachtungen zur Größe von $k_1$

Im Rahmen dieser Studie wurden theoretische Berechnungen zum Verständnis der beobachteten Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und ihrer Temperaturabhängigkeit von Peeters *et Vereecken* durchgeführt [101]. In den folgenden beiden Abschnitten werden diese Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Nach Peeters *et al.* besteht ein Zusammenhang zwischen der C-H-Bindungsstärke und der Geschwindigkeit der Abstraktion [146–148]. In mehreren theoretischen Studien haben sie die selektive H-Abstraktion von verschiedenen OVOCs und substituierten Kohlenwasserstoffen untersucht. So erhalten sie für die H-Abstraktion durch OH an der Aldehydgruppe eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 2,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Acetaldehyd und  $k = 7,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Glykolaldehyd. Dies stimmt mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für diesen Reaktionskanal - berechnet aus den experimentellen  $k_1$  und den Verzweigungsverhältnissen - einigermaßen überein (Acetaldehyd:  $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,95 = 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , Glykolaldehyd:  $8,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,80 = 6,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Da die H-

Abstraktion an der Aldehydgruppe dominiert, würde dieses die kleinere Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von Glykolaldehyd erklären.

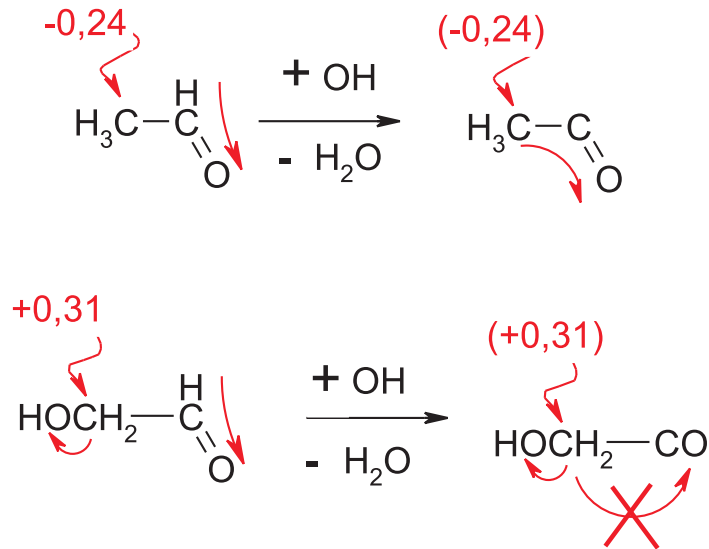


Abbildung 3.18: Schema zur Ladungsverteilung im  $\text{CH}_3\text{CHO}$  und  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  vor und nach der OH-Oxidation an der CHO-Gruppe nach Vereecken *et al.*

Anhand einer Populationsanalyse der Ladungsverteilung mittels CHelpG Schema (**CH**arges from **E**lectrostatic **P**otentials using a **G**rid based method) [149] lässt sich nach Vereecken *et al.* sehen, dass der Kohlenstoff in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe von Acetaldehyd negativ ( $-0,24$ ) geladen ist und der Kohlenstoff in der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe in Glykolaldehyd durch Ladungsverschiebung zur OH-Gruppe positiv ( $+0,31$ ) geladen ist (siehe Abb. 3.18). Nach der H-Abstraktion an der Aldehydgruppe fällt dieses H-Atom als Elektronendonator für die Carbonylgruppe weg. Im Fall von Acetaldehyd kann die  $\text{CH}_3$ -Gruppe dieses kompensieren; die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe von Glykolaldehyd ist dazu nicht in der Lage. Der fehlende Ladungsausgleich kann ein Grund für die kleinere Geschwindigkeitskonstante für die Aldehyd-H-Abstraktion in Glykolaldehyd sein und damit eine kleinere Gesamtgeschwindigkeitskonstante  $k_1$  bewirken als für die Acetaldehydoxidation.

### Diskussion der Temperaturabhängigkeit von $k_1$

In dieser Arbeit wird im gesamten Temperaturbereich von 240 bis 362 K keine Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  beobachtet. Die beiden

theoretischen Studien zu dieser Reaktion geben eine negative Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  wieder [106,126].

Nach Vereecken *et al.* ist die Potentialenergiefläche für die betrachtete Reaktion ähnlich wie für andere Reaktionen von OH mit OVOC [106,150–153]. In solchen Reaktionssystemen wird zunächst ein präreaktiver Komplex mit Wasserstoffbindung gebildet. Erst im zweiten Schritt wird der Übergangszustand für H-Abstraktion überquert. Vereecken *et al.* zeigen anhand von RRKM-Mastergleichungsanalyse, dass für den Fall, wenn die Barriere nur ganz wenig höher ist, als die Energie der Reaktanden, eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  über große Temperaturbereiche vorliegen kann. Dies geht in ihren Untersuchungen mit einer Druckunabhängigkeit von  $k_1$  einher. Nur 1% Änderung in  $k(T)$  finden sie für 300 bis 500 K und 6% zwischen 250 und 750 K. Außerhalb dieser Temperaturbereiche sagen sie eine Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  voraus. Bereits eine Änderung der Barriere um 0,25 bis 0,5 kcal mol<sup>-1</sup> kann eine positive oder negative Temperaturabhängigkeit von  $k(T)$  bewirken. Nach Vereecken *et al.* ist es nun möglich, dass die Barriere für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO sich nur ganz schwach über der Energie der Reaktanden befindet. Das würde in einer Temperaturunabhängigkeit von  $k_1$  resultieren, wie es experimentell beobachtet wurde. Die nicht vorhandene Druckabhängigkeit (zwischen 60 und 250 Torr im Experiment) belegt diese Tatsache und ist auch ein Hinweis dafür, dass die Barriere nicht kleiner sein kann als die Energie der Reaktanden [154].

Die beiden theoretischen Arbeiten zu dieser Reaktion unterschätzen nach Vereecken *et al.* die Barrierenhöhe und sagen aufgrunddessen eine negative Temperaturabhängigkeit für  $k_1$  voraus. Noch mehr Daten von  $k_1$  zu weiteren Temperaturen (niedriger und höher als in dieser Arbeit) könnten helfen den Mechanismus dieser Reaktion zu verstehen. Der geringe Bereich, in dem die Barriere variiert werden kann, um die Temperaturunabhängigkeit von  $k_1$  zu erklären, erschwert es den Theoretikern, die richtigen Parameter in ihren Berechnungen zu verändern. Nichtsdestotrotz sind theoretische Studien notwendig, die dazu in der Lage sind.

## 3.4 Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm

Die Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm diente als OH-Quelle bei den kinetischen Untersuchungen. Zur Charakterisierung dieser OH-Quelle wurde die primäre Quantenausbeute für OH-Bildung  $\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH})$  bei 248 nm aus der Reaktion



bestimmt.

### 3.4.1 Bestimmung von $\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH})$ aus Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm

Die Bestimmung der OH-Quantenausbeute erfolgte ähnlich, wie die Bestimmung der Methylquantenausbeute aus der Acetonphotolyse (siehe Abs. 2.2.4). Als chemischer Aktinometer diente in diesem Fall  $\text{HNO}_3$ .  $\text{HNO}_3$  wurde ebenso wie Glykolaldehyd bei gleicher Wellenlänge (248 nm) und gleicher Laserfluenz photolysiert und die OH-Bildung wurde anhand der laserinduzierten Fluoreszenz der OH-Radikale sowohl für  $\text{HNO}_3$  als auch für Glykolaldehyd verfolgt. Die anfängliche  $\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})$  bzw.  $\text{OD}_{\text{HNO}_3}(\text{OH})$ , die proportional zur OH-Konzentration ist, wurde bei  $t=0$  durch kinetische Anpassung der LIF-Signale bestimmt. Analog zur Gleichung 2.21 lässt sich für dieses System folgende Gleichung formulieren:

$$\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH}) = \frac{\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH}) \cdot \Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH}) \cdot I_{0,\text{HNO}_3} \cdot \sigma_{\text{HNO}_3} \cdot [\text{HNO}_3]}{\text{OD}_{\text{HNO}_3}(\text{OH}) \cdot I_{0,\text{GLY}} \cdot \sigma_{\text{GLY}} \cdot [\text{GLY}]} \quad (3.29)$$

$I_{0,\text{HNO}_3}$  und  $I_{0,\text{GLY}}$  sind die Laserfluenzen, während der Photolyse von  $\text{HNO}_3$  bzw. Glykolaldehyd, die sich kaum ( $\pm 3\%$ ) während der beiden Experimente verändert haben und insofern in der weiteren Analyse als konstant angesehen wurden. Desweiteren wird angenommen, dass sich auch andere experimentelle Parameter, wie z. B. die Geometrie des Laserstrahls, die Intensität des Farbstofflasers und die Signaldetektion (d. h. Einstellungen am Photomultiplier), während beider Experimente nicht verändert haben. Um das zu gewährleisten, wurden diese Experimente - so schnell wie möglich - kurz hintereinander durchgeführt. Fluoreszenzverringerng der LIF-Signale wegen Stoßlöschung durch  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  wurde als geringfügig angesehen.  $\sigma_{\text{HNO}_3}$  und  $\sigma_{\text{GLY}}$  sind die Ab-

sorptionsquerschnitte von  $\text{HNO}_3$  bzw. Glykolaldehyd bei 248 nm mit den Werten  $2,00 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [155] bzw.  $2,41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [10].  $\Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH})$  ist die Quantenausbeute an OH durch Photolyse von  $\text{HNO}_3$  bei 248 nm ( $\Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH}) = 0,95$  [156]). Gleichung 3.29 konnte vereinfacht werden zu

$$\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH}) = \frac{\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH}) \cdot \Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH}) \cdot \sigma_{\text{HNO}_3} \cdot [\text{HNO}_3]}{\text{OD}_{\text{HNO}_3}(\text{OH}) \cdot \sigma_{\text{GLY}} \cdot [\text{GLY}]} \quad (3.30)$$

Insofern mussten nur noch -neben den  $\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})$  bzw.  $\text{OD}_{\text{HNO}_3}(\text{OH})$ - die Konzentrationen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  experimentell bestimmt werden. Die Konzentrationen wurden durch in-situ Absorptionsspektroskopie bei 184,9 nm in der 43,8 nm Absorptionszelle, analog zu den kinetischen Experimenten, gemessen. Für diese Messungen wurden die Absorptionsquerschnitte von Glykolaldehyd und  $\text{HNO}_3$  bei 184,9 nm benötigt. Der erste wurde in dieser Arbeit bestimmt ( $\sigma_{\text{GLY}}^{184,9} = 3,85 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$ ) und der zweite wurde aus einer anderen Studie an der gleichen experimentellen Apparatur entnommen ( $\sigma_{\text{HNO}_3}^{184,9} = 1,84 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [157]). Die Umstellung der Gleichung 3.30

$$\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH}) = \frac{\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})/[\text{GLY}]}{\text{OD}_{\text{HNO}_3}(\text{OH})/[\text{HNO}_3]} \cdot \frac{\Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH}) \cdot \sigma_{\text{HNO}_3}}{\sigma_{\text{GLY}}} \quad (3.31)$$

zeigt, dass durch die Auftragung von OD (OH) für beide Moleküle gegen die Molekülkonzentration ( $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  bzw.  $[\text{HNO}_3]$ ) die beiden Verhältnisse  $\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})/[\text{GLY}]$  bzw.  $\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})/[\text{HNO}_3]$  aus der Steigung der Geraden ermittelt werden können (siehe Abb. 3.19). Für die OH-Quantenausbeute wurde  $\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH}) = (7,0 \pm 1,5) \times 10^{-2}$  erhalten. Der Fehler wurde durch Propagation der abgeschätzten Fehler für  $\sigma_{\text{HNO}_3}$  und  $\sigma_{\text{GLY}}$  ( $\approx 5\%$ ) und für  $[\text{HNO}_3]$ ,  $[\text{GLY}]$  und  $\Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH})$  ( $\approx 10\%$ ) berechnet. Die statistischen Fehler für die beiden Verhältnisse  $\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})/[\text{GLY}]$  bzw.  $\text{OD}_{\text{GLY}}(\text{OH})/[\text{HNO}_3]$  aus der Auftragung sind dagegen minimal und machen sich dadurch nicht bemerkbar.

### 3.4.2 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Die ermittelte Quantenausbeute für OH aus der Photolyse von Glykolaldehyd bei 248 nm lässt sich nicht direkt mit der Literatur vergleichen. Denn diese ist der erste experimentell bestimmte Wert für  $\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH})$ , der dokumentiert wurde. Obwohl ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist, gibt es zwei Studien, die zumindest dieses Ergebnis qualitativ bestätigen.

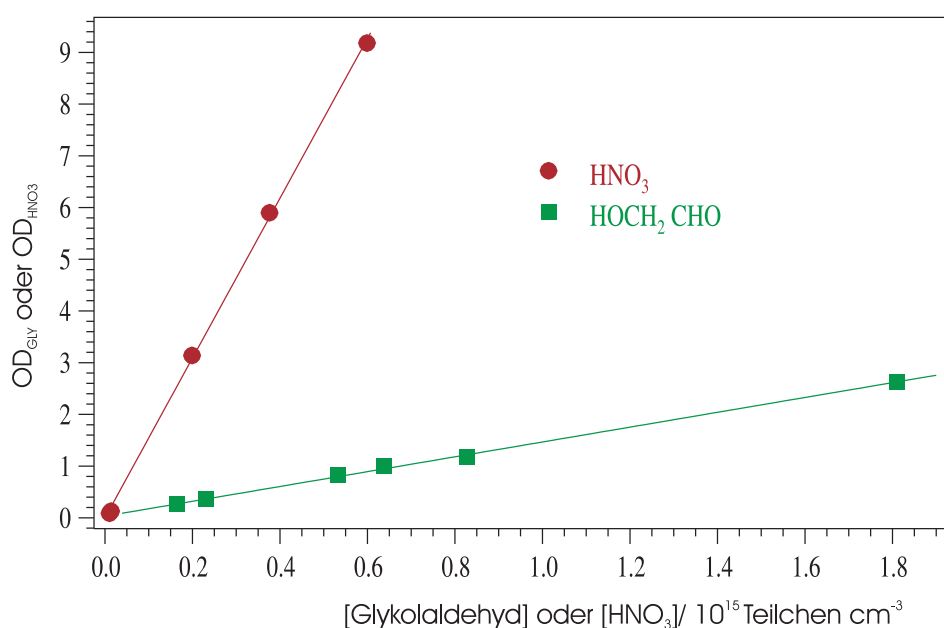


Abbildung 3.19: Quantenausbeute für OH aus Photolyse von HOCH<sub>2</sub>CHO bei 248 nm, Fehler gehen in den Symbolen unter (da zu klein)

### Stand der Forschung: Die Photolyse von Glykolaldehyd

Die Photolyse von Glykolaldehyd unter atmosphärischen Bedingungen wurde erstmals 2001 von Bacher *et al.* [7] und 2005 von Magneron *et al.* [10] untersucht. Bacher *et al.* führten ihre photochemischen Untersuchungen zwischen 240-400 nm bei 1 bar Luft und unter Anwendung von UV-Absorptionsspektroskopie und FTIR-Spektroskopie in einer Kammer unter atmosphärischen Bedingungen durch. Magneron *et al.* untersuchten die Photolyse von Glykolaldehyd in Luft in einer Quarzzelle mit Solarlampe (275-380 nm) bzw. in der EUPHORE Kammer mit Sonnenlicht (zu 80 % : 290-520 nm). Als Hauptprodukte bestimmen Bacher *et al.* CH<sub>2</sub>OH und CHO-Radikale und Magneron *et al.* HCHO und CO. Zu 10 % wird nach Magneron *et al.* CH<sub>3</sub>OH gebildet und ebenso weisen sie die Bildung von OH nach ohne jedoch quantitative Quantenausbeuten dafür zu bestimmen (siehe Abs. 3.4.2).



Der thermochemische Photodissoziationsmechanismus (siehe 3.32-3.35 nach [7, 10, 158, 159]) wird von beiden durch ihre Ergebnisse bestätigt und der Reaktionskanal 3.33 als Hauptkanal vorgeschlagen. Nach Magneron *et al.* ist unter ihren Reaktionsbedingungen die Ausbeute von 3.32 und 3.33 zusammen 90 %, von 3.34 ca. 10 % und der Reaktionskanal 3.35 ist vernachlässigbar klein. Nach Bacher *et al.* liefert der Reaktionskanal 3.33 eine Ausbeute von 65-80 %, der molekulare Reaktionskanal 3.34 trägt mit 15-20 % zur Gesamtausbeute bei und der Reaktionskanal 3.35 mit bis zu 15 %. Der OH-Bildungskanal 3.35 wird bei Bacher *et al.* nicht erwähnt. Sie geben jedoch einen Verlust von 20-25 % des Glykolaldehyds durch Wandreaktionen an. Damit führen sie ihre Photodissoziationsprodukte auf etwa 70 % des Glykolaldehyds zurück.

Bacher *et al.* bestimmen ihre Gesamtquantenausbeuten für die Photodissoziation von Glykolaldehyd relativ zu Aceton und Acetaldehyd und geben einen Wert zwischen 0.5 und 1 an. Die Gesamtquantenausbeute der Photolyse ist nach Magneron *et al.* etwa  $1,3 \pm 0,3$ . Sie geben ebenso den ersten in der Literatur existierenden Photolyse-Ratenkoeffizienten unter atmosphärischen Bedingungen mit  $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  an.

### **Stand der Forschung: Die Bildung von OH bei der Photolyse von Glykolaldehyd**

Die Bildung von OH als Nebenprodukt in der Reaktion 3.34 wird sowohl bei Bacher *et al.* [7] als auch bei Magneron *et al.* [10] beobachtet, aber nicht quantitativ bestimmt. Magneron *et al.* führen dies direkt auf die Photolyse von Glykolaldehyd zurück, während Bacher *et al.* einen Photooxidationsmechanismus annehmen, der erst durch Sekundärreaktionen zur Bildung von OH führt.

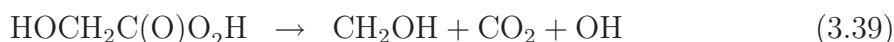
Magneron *et al.* verwenden zum einen in ihren Photolyseexperimenten OH-Fänger (Cyclohexan oder DNBE). Im Fall von DNBE bestimmen sie die OH-Radikalkonzentration durch ihre Reaktion mit DNBE und korrigieren in ihren Photolyseexperimenten den Verlust von Glykolaldehyd durch Reaktion mit OH. Sie führten aber auch zwei Experimente durch um die OH-Produktion bei der Glykolaldehydphotolyse bei Wellenlängen von  $\geq 280 \text{ nm}$  zu untersuchen. Im ersten Experiment verwenden sie Glykolaldehyd als OH-Quelle, um relative Geschwindigkeitskonstanten von unterschiedlichen Dienen (Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,3-Pentadien) zu messen. Die Geschwindigkeitskonstanten stimmen gut mit der Literatur überein und sind insofern ein Beweis für die Bildung von OH bei der Photolyse von Glykolaldehyd. Im zweiten Experiment wurde Glykolaldehyd als OH-Vorläufermolekül eingesetzt, um die Produkte der Reaktion von

OH mit 2-Propanol zu detektieren. Die Bildung von Aceton war hierbei ebenso ein Beweis für die Reaktion 3.34. Sowohl im ersten wie auch zweiten Experiment wird die OH-Quantenausbeute, wie bereits erwähnt, nicht direkt bestimmt.

Nach Bacher *et al.* sind Sekundärreaktionen verantwortlich für die Bildung von OH in ihrem System. Das Radikalfragment  $\text{CH}_2\text{OH}$  aus Reaktion 3.33 kann mit Sauerstoff  $\text{HO}_2$  bilden und das Radikalfragment  $\text{HOCH}_2\text{CO}$  aus der Reaktion 3.35 mit Sauerstoff und einem weiteren Stoßpartner M das Peroxyradikal  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ .



Desweiteren spekulieren sie, nach eigenen Worten, dass die Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  unter Abspaltung von  $\text{O}_2$  zur OH-Bildung führen kann.



Aber auch Bacher *et al.* bestimmen die OH-Quantenausbeute nicht quantitativ.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Magneron *et al.* [10] in ihren Photolyseexperimenten (275-380 nm) von Glykolaldehyd einen direkten OH-Bildungsreaktionskanal nachweisen. Bacher *et al.* [7] schließen ebenso OH-Bildung in ihren Photoylseexperimenten (240-415 nm) nicht aus, aber sie verweisen auf Sekundärchemie, die dafür verantwortlich ist. Der direkte Vergleich mit den beiden Literaturstudien wird auch durch die unterschiedlichen Wellenlängen und Drücke, die verwendet wurden, erschwert. Beide Studien setzen Breitbandphotolyse ein und arbeiten bei ca. 1 atm.

### 3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal in der Literatur die Temperaturabhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  bestimmt. Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = (8,0 \pm 0,8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zeigt sich als temperaturunabhängig im Temperaturbereich von 240 K bis 362 K. Die Temperaturunabhängigkeit von  $k_1$  konnte anhand von theoretischen Überlegungen erklärt werden.



Es wird angenommen, dass die Barriere des Übergangszustandes, die wahrscheinlich etwas höher ist als die Energie der Reaktanden, dafür verantwortlich ist. Die unerwartet niedrigere Geschwindigkeitskonstante für die betrachtete Reaktion im Vergleich zur Reaktion von OH mit CH<sub>3</sub>CHO konnte anhand einer Populationsanalyse mit Ladungsverschiebung erklärt werden. Weitere Überlegungen zur Korrelation zwischen C-H-Bindungsstärke und H-Abstraktionskanal weisen daraufhin, dass die H-Abstraktion an der Aldehydgruppe, die nach der Literatur der Hauptreaktionskanal ist, für die Vergleichsreaktion schneller ist als für die betrachtete Reaktion.

### 3.6 Atmosphärenchemische Relevanz der Ergebnisse

Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Reaktion von OH mit HOCH<sub>2</sub>CHO von  $8,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  lässt sich so für alle in der Troposphäre relevanten Temperaturen in Modellrechnungen einsetzen. Ebenso können die Absorptionsquerschnitte für Glykolaldehyd, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, verwendet werden.

Für die Atmosphärenchemie von Interesse ist noch die Lebenszeit von Glykolaldehyd bezogen auf die Reaktion mit OH. Die Lebenszeit  $\tau$  ist definiert als die Zeit, in der die anfängliche Glykolaldehydkonzentration auf  $\frac{1}{e}$  abgebaut ist. Für Reaktionen zweiter Ordnung, wie in diesem Fall, lässt sich folgende Beziehung zwischen  $k_1$  und  $\tau$  herleiten

$$\tau = \frac{1}{k_1 \cdot [\text{OH}]} \quad (3.40)$$

Mit einer global geschätzten und diurnal gemittelten OH-Konzentration von  $\approx 1,1 \times 10^6 \text{ Teilchen cm}^{-3}$  [28–30] ergibt sich für HOCH<sub>2</sub>CHO eine Lebenszeit von ca. 32 h. Sie ist damit länger - wie es für die kleinere  $k_1$  zu erwarten ist - als die beiden anderen Lebenszeiten, die in der Literatur bisher dokumentiert wurden (23 h von Magneron *et al.* [10] und 1 d von Bacher *et al.* [7]). Damit hat die OH-Oxidation als Senke eine geringere Bedeutung als bisher angenommen. Die andere große Senke für Glykolaldehyd ist die Photolyse (siehe Abs. 1.5.1). Die Lebenszeit für Glykolaldehyd bezogen auf die Photolyse ist fast doppelt so lang ( $> 2,5 \text{ d}$  nach Bacher *et al.* [7]) als die Lebenszeit für die OH-Oxidation aus dieser Arbeit. Damit bleibt weiterhin die OH-Oxidation die größere Senke für Glykolaldehyd.

Ein weiterer Aspekt, der für die Atmosphärenchemie von Bedeutung ist, ist die Änderung des Oxidationspotentials in der Troposphäre. Welche Auswirkung haben die durch Photolyse bzw. OH-Oxidation gebildeten Radikale auf die OH-Konzentration in der Troposphäre? Aus den Produktstudien ist bekannt, dass die OH-Oxidation hauptsächlich die beiden Radikalfragmente  $\text{HOCH}_2\text{CO}$  (80 %) und  $\text{HOCHCHO}$  (20 %) bildet [7, 8, 10]. In der Troposphäre können diese Radikale mit  $\text{O}_2$  zu Peroxy- und Alkoxyradikalen reagieren, die schließlich Produkte wie z. B.  $\text{HCHO}$  und  $\text{CHOCHO}$  bilden. Die Reaktion mit  $\text{O}_2$  führt schließlich effektiv zur Bildung eines  $\text{HO}_x$ -Radikals pro  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ -Molekül (siehe  $\text{O}_3$ - $\text{HO}_x$ - $\text{NO}_x$ - $\text{CO}$  Zyklus in Abs. 1.2.2). Im Vergleich dazu führt die Photolyse von  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  zur Bildung von 2,75  $\text{HO}_x$ -Radikalen (nur für den Reaktionskanal, der  $\text{HCO}$  und  $\text{CH}_2\text{OH}$  bildet).

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass der OH-Abbauprozess für Glykolaldehyd zwar schneller ist als die Photolyse, aber bezogen auf die Effektivität in  $\text{HO}_x$ -Bildung, ist die Photolyse bedeutender (2,75  $\text{HO}_x$ :1  $\text{HO}_x$ ).

$T / \text{K}$	OH-Quelle (bzw. DO-Quelle)	$k_1 / 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$
240	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,02 \pm 0,19$
243	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,06 \pm 0,20$
245	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + h\nu$ (248 nm)	$7,80 \pm 0,14$
248	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,40 \pm 0,16$
250	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,01 \pm 0,18$
253	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,12 \pm 0,33$
254	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + h\nu$ (248 nm)	$8,02 \pm 0,68$
255	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,89 \pm 0,24$
258	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,28 \pm 0,24$
263	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,14 \pm 0,18$
268	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,26 \pm 0,19$
274	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,15 \pm 0,23$
275	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$7,59 \pm 0,16$
278	$\text{D}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,89 \pm 0,23$
280	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,04 \pm 0,35$
280	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,8 \pm 0,7$ ( $\text{N}_2$ , 250 Torr)
289	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,86 \pm 0,19$
296	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$7,54 \pm 0,08$
296	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,94 \pm 0,19$
297	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$7,91 \pm 0,16$
297	$\text{D}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,84 \pm 0,20$
297	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + h\nu$ (248 nm)	$7,89 \pm 0,15$
298	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$7,2 \pm 0,5$ ( $\text{N}_2$ , 250 Torr)
298	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$7,74 \pm 0,13$
299	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,4 \pm 0,7$ ( $\text{N}_2$ , 250 Torr)
300	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,58 \pm 0,25$
304	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,17 \pm 0,24$
311	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,08 \pm 0,25$
316	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,69 \pm 0,17$
324	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$7,92 \pm 0,05$
324	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,59 \pm 0,19$
332	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$7,69 \pm 0,14$
337	$\text{D}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,68 \pm 0,17$
338	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + h\nu$ (248 nm)	$7,74 \pm 0,19$
338	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,46 \pm 0,28$
338	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,4 \pm 0,7$ ( $\text{N}_2$ , 250 Torr)
339	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,32 \pm 0,14$
343	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,03 \pm 0,31$
344	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$ (248 nm)	$8,32 \pm 0,09$
352	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,07 \pm 0,21$
362	$\text{O}_3 / \text{CH}_4 + h\nu$ (248 nm)	$8,11 \pm 0,19$

Tabelle 3.2: Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die Reaktion von OH mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  aus dieser Studie, Badgas: He, 60 Torr



# Kapitel 4

## Photochemie von Aceton, MEK und Acetylbromid

### 4.1 Stand der Forschung zur Photochemie von Aceton

Nicht nur wegen der Bedeutung von Aceton für die Atmosphäre erregt dieses Molekül das Interesse vieler wissenschaftlicher Studien. Als kleinstes Keton dient es in diversen experimentellen [11, 12, 15–18, 160–164, 164–169] und theoretischen [13, 14, 19, 170–172] Studien als Modell, um photochemische Prozesse von Carbonylen zu verstehen [108, 115, 173]. Der erste Schritt, um die möglichen photochemischen Prozesse in diesem Molekül zu verstehen, ist ein Blick auf dessen Absorptionsspektrum.

#### 4.1.1 Absorptionsspektrum und elektronische Übergänge von Aceton

Wie alle Ketone hat Aceton im nahen UV-Bereich zwischen 220 nm und 330 nm eine starke und relativ breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 275 nm [17, 175]. Der dazugehörige elektronische Übergang ist  $\pi^* \leftarrow n$  [108] bzw.  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  ( $\tilde{X} = S_0$ ,  $\tilde{A} = S_1$ ), wobei ein nicht-bindendes Elektron des Sauerstoffatoms in das anti-bindende  $\pi$ -Orbital der CO-Gruppe angehoben wird [175]. Zwischen 300 und 330 nm [175] lässt sich ein wenig Struktur erkennen, jedoch unter 300 nm ist das Spektrum ein Kontinuum. Zwischen 179

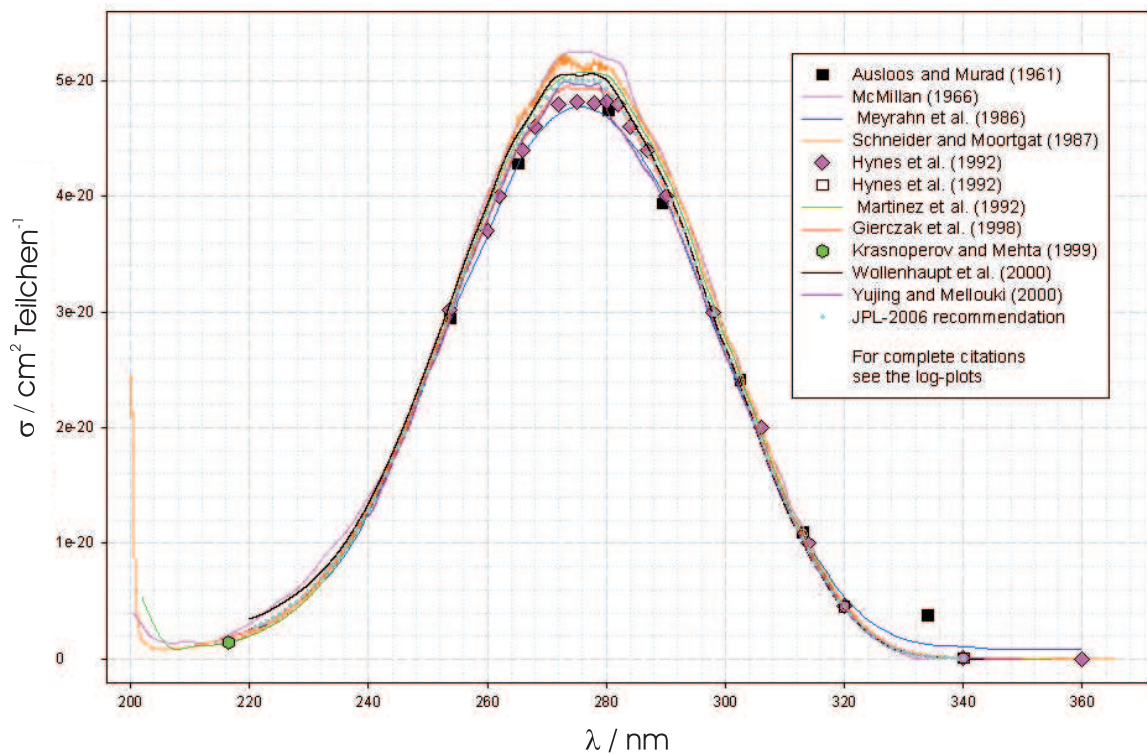


Abbildung 4.1: UV - Absorptionsspektrum von Aceton bei 298 K aus Keller-Rudek *et al.* [174]

und 194.5 nm werden drei bis vier starke Absorptionsbanden beobachtet, die  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  ( $\tilde{B} = S_2$ ) [175] bzw. möglicherweise  $\pi^* \leftarrow \pi$  und  $\sigma^* \leftarrow n$  [115] zugeordnet werden können. Die Struktur in diesem Wellenlängenbereich kommt durch die unterschiedlichen Vibrationszustände des  $S_2$ -Zustandes ( $\tilde{B}$ ) zustande, in die ein Elektron aus dem Grundzustand  $S_0$  angeregt werden kann.

#### 4.1.2 Primärprozesse bei der Photodissoziation von Aceton

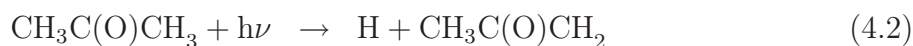
Der Primärprozess bei der Photodissoziation von Aceton ist in der Literatur häufig untersucht worden und bereits gut verstanden [115]. Haas fasste 2003 die bisherigen Ergebnisse zur Photochemie von Aceton kritisch zusammen [176].

Als primärer Schritt wird zunächst die Abspaltung der C - C - Bindung in  $\alpha$  - Position zur Carbonylgruppe unter Bildung eines Acetyl- und Methyl-Radikals angenommen (Radikalreaktionskanal 4.1) [177].



Dem folgen verschiedene Sekundärreaktionen [178–180]. Die erste detaillierte Untersuchung wurde dazu von Norrish *et al.* durchgeführt und deswegen wurde dieser Mechanismus nach ihm benannt [181]. Die **Norrish Typ I** Reaktion ist die Homolyse oder photochemische Spaltung von Aldehyden und Ketonen zu zwei Radikalfragmenten. Die Carbonylgruppe nimmt ein Photon auf und geht in einen angeregten photochemischen Singuletzustand über.

Der molekulare Reaktionskanal unter Bildung von Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) und CO wurde bei Aceton nicht beobachtet [176]. Weitere mögliche Primärreaktionen bei der Photodissoziation von Aceton sind folgende:



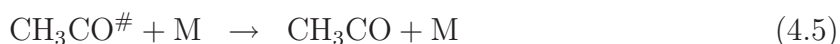
Jedoch werden die Reaktionen 4.2 und 4.3 bei der Acetonphotolyse weder in der Gasphase (mit Stoßpartnern) noch in stoßfreier Umgebung (z. B. freie Jet Expansion) kaum beobachtet [182] ( $\Phi_{\text{H}} \approx 0,039$  [166]). Die Hauptprodukte der Gasphasenphotolyse bei Raumtemperatur sind CO, Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) [108]. Als Nebenprodukte in geringen Mengen werden ebenso Biacetyl sowie höhere Carbonylverbindungen (z. B. Methyl-ethylketon, Keten, Acetaldehyd, Biacetonyl [108]) detektiert.

Die Pyrolyse von Aceton erfolgt über den gleichen Primärschritt wie die Photolyse (4.1). Nur die Endproduktverteilung unterscheidet sich bei der Pyrolyse von der Photolyse. Bei der thermischen Pyrolyse werden als Hauptprodukte CO, Methan und Keten [173] detektiert und als Nebenprodukte Ethan, Butanon und 2,3-Hexadion. Bei der Pyrolyse ist die Konzentration der Acetylradikale sehr gering [183], da die Barriere der Reaktion 4.4 niedrig ist (17 kcal/mol) und die Acetylradikale über diese Reaktion reagieren. Die Quantenausbeute für den Reaktionskanal 4.4 ist bei etwa 100-130 °C bei 313 nm nach  $\approx 1$  ms bereits 1 [165, 178, 184, 185].



Die Effizienz des ersten photochemischen Schrittes nach der Absorption eines Photons wird über die primäre Quantenausbeute ausgedrückt. Die primäre, photochemische Quantenausbeute ist die Anzahl der Acetonmoleküle, die entweder dissoziieren oder reagieren pro absorbiertes Photon. Ein angeregtes Acetonmolekül ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) kann verschiedene Deaktivierungsprozesse durchlaufen: Dissoziation aus  $S_1$ , Fluoreszenz aus  $S_1$ , innere Konversion (IC,  $S_1 \rightarrow S_0$ ) oder Intersystem Crossing (ISC,  $S_1 \rightarrow T_1$ ) [108, 171, 186]. Die Fluoreszenz ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen (193 nm, 248 nm und 266 nm) vernachlässigbar ( $\Phi_F \approx 0,002$  [161]) als Konkurrenzprozess zu IC, ISC und Dissoziation [170, 171, 176, 186]. Die Dissoziation des angeregten Acetonmoleküls erfolgt entweder aus dem  $S_1$ -Zustand ( $\lambda < 300$  nm) oder aus dem  $T_1$ -Zustand ( $\lambda > 300$  nm) [12, 170]. Die Quantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton  $\Phi_{\text{diss}}$  ist wellenlängen-, temperatur- und druckabhängig [17]. Für die in dieser Arbeit eingesetzten Wellenlängen gilt  $\Phi_{\text{diss}} \approx 1$  und zugleich ist  $\Phi_{\text{diss}}$  druckunabhängig [17, 19]. Für 266 nm wurde in dieser Arbeit die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{diss}}$  überprüft [17].

Bei der Photolyse können die Acetylradikale mit einer großen Überschussenergie produziert werden (Reaktion 4.1), um die Dissoziationsbarriere zu überwinden (Reaktion 4.4). Diese aktivierten Acetylradikale ( $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ ) können aber auch in der Gasphase durch Stöße mit z. B. Badgasmolekülen (M) relaxieren.

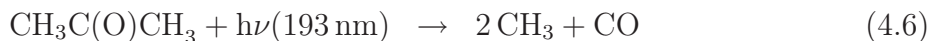


Die Konkurrenz zwischen Dissoziation und Stoßrelaxation der angeregten Acetylradikale gilt es in dieser Arbeit zu verstehen. Die Bestimmung von Produktquantenausbeuten für CO,  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{CH}_3$  als auch die Abhängigkeit von  $\Phi_{\text{CO}}$ ,  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  und  $\Phi_{\text{CH}_3}$  von Parametern wie Druck, Temperatur und Wellenlänge dienen dazu, Aussagen über den genauen Photodissoziationsmechanismus von Aceton zu treffen. Ein konkretes Verständnis des Photodissoziationsmechanismus ist notwendig, um die Prozesse in der Troposphäre zu erklären und zugleich auch die Auswirkungen der Photolyse von Aceton auf andere Moleküle und ihre Prozesse zu berücksichtigen.

In der Literatur gibt es zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Photodissoziation von Aceton beschäftigen [11–19, 160–172, 176, 182]. Die Photolyse von Aceton bei 193 nm ( $S_0 \rightarrow S_2$ )



liefert eine Quantenausbeute für den Photodissoziationskanal 4.6 von  $\approx 95\%$  [163, 169, 187].



Die Produktquantenausbeute für Methylradikale beträgt damit  $\approx 2$ , d. h. dass fast alle  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ -Radikale bei dieser Wellenlänge genügend Energie besitzen, um direkt zu zwei  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}$  zu zerfallen [163, 169, 172, 182, 187]. Lightfoot *et al.* bestimmten bei 193 nm eine Quantenausbeute für  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ -Radikale von weniger als 1% von  $\Phi_{\text{CH}_3}$  [163].

Herr *et al.* bestimmten 1940 in 8 mbar bzw. 250 mbar Aceton bei 253,7 nm  $\Phi_{\text{CO}} = 0,22$  bzw. 0,29 [168]. Nach Pearson beträgt bei 253,7 nm und 309 K  $\Phi_{\text{CO}} = 0,25$  (in 193 mbar Aceton) [167]. Gandini *et al.* ermittelten bei 250 nm bzw. bei 265 nm  $\Phi_{\text{CO}} = 0,35$  bzw. 0,16 (in 13,5 Torr Aceton, 294 K) [160]. Diese Ergebnisse stimmen einigermaßen mit denen von North *et al.* überein, der in stoßfreier Umgebung für  $\approx 30\%$  der Acetylradikale der Dissoziation (Reaktion 4.4) für befähigt hält (d. h.  $\Phi_{\text{CO}} \approx 0,3$ ,  $\Phi_{\text{CH}_3} \approx 1,3$ ) [182]. Horowitz bestimmte für 285 nm und 300 nm  $\Phi_{\text{CH}_3} \approx \Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} \approx 1$  und  $\Phi_{\text{CO}} < 0,1$  (298 K). Zahlreiche Studien unter troposphärischen Bedingungen (d. h.  $p \approx 1$  bar und mit  $\text{O}_2$ ) lassen sich nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichen, da  $\text{O}_2$  dem Acetylradikal andere Reaktionskanäle neben 4.4 ermöglicht [15–17, 19, 188] (siehe Abs. 1.3.2). Übereinstimmend lässt sich sagen, dass mit steigender Wellenlänge die Reaktion 4.4 geringere Bedeutung hat, d. h. dass  $\Phi_{\text{CO}}$  sich Null nähert und  $\Phi_{\text{CH}_3}$  und  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  sich jeweils dem Wert 1 nähern.

Bei den in der Troposphäre relevanten Wellenlängen ( $\geq 290$  nm [21]) ist die Reaktion 4.4 nicht mehr von Bedeutung [162]. Jedoch nimmt die Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation  $\Phi_{\text{diss}}$  zu höheren Wellenlängen ab und wird zugleich druck- und temperaturabhängig [11, 12, 17–19]. Blitz *et al.* zeigten erstmals in der Literatur, dass die Temperaturabhängigkeit von  $\Phi_{\text{diss}}$  unter 295 nm gering ist, jedoch bei Wellenlängen relevant in der Troposphäre mit steigender Wellenlänge zunimmt (siehe Abs. 1.3.2).  $\Phi_{\text{diss}}$  wurde dabei relativ zu  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  (248 nm) ermittelt [11] und es wurde angenommen, dass  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  druckunabhängig ist [17]. Sie erhielten  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}(248 \text{ nm}) = 0,35$ , d. h.  $\Phi_{\text{CO}}(248 \text{ nm}) = 0,65$ .

Durch die Studie von Somnitz *et al.* [165], in der  $\Phi_{\text{CO}}$  bei 248 nm druckabhängig bestimmt wurde, wurde die Studie von Blitz *et al.* in Frage gestellt. Sie stellten fest, dass  $\Phi_{\text{CO}}$  zwischen 20 mbar und 900 bar von 0,45 auf 0,25 abnahm, somit  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  von 0,55 auf 0,75 zunahm. Dies wirkt sich direkt auf die Bestimmung von  $\Phi_{\text{diss}}$  von Blitz *et al.* aus,

wenn auch das Ausmaß aufgrund unterschiedlicher experimenteller Bedingungen sich nicht ermitteln lässt.

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit zur Photolyse von Aceton bestand darin, die Quantenausbeute für die Bildung von Methylradikalen hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von Druck und Wellenlänge (248 nm und 266 nm) bei 298 K zu untersuchen. Die beiden Konkurrenzprozesse des angeregten Acetylradikals (Stoßrelaxation 4.5 und Dissoziation 4.4) galt es dabei zu verstehen. Zwei weitere Moleküle, Methylethylketon und Acetylbromid, wurden ebenfalls unter den gleichen experimentellen Bedingungen bei 248 nm photolysiert. Diese Experimente dienten dazu die Acetylradikale in unterschiedlichen Energiezuständen zu produzieren und ihr Verhalten bezüglich Stoßrelaxation und Dissoziation zu interpretieren. Die Quantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton  $\Phi_{\text{diss}}$  wurde ebenfalls druckabhängig bei 266 nm ermittelt.

## 4.2 Photolyse von Aceton bei 248 nm

### 4.2.1 Analyse der transienten Absorptionssignale

In den PLP-TAS Experimenten wurden transiente Absorptionssignale (TAS-Signale) von Methyl- und Acetylradikalen bei 216,4 nm bzw. 220 nm (oder 222 nm) gemessen. Als Photolyten wurden  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  eingesetzt. Ein typisches Methyl- und das dazugehörige Acetylsignal sind in der Abbildung 4.2 aufgetragen. Was auffällt ist, dass das Acetylsignal um einiges kleiner ist als das Methylsignal ( $\approx 0,1$  vom  $\text{CH}_3$ -Signal galt für das  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Signal bei 220 nm und  $\approx 0,2$  vom  $\text{CH}_3$ -Signal galt für das  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Signal bei 222 nm bei niedrigen Drücken für Aceton). Das Signal-Rausch-Verhältnis der Acetylkonzentrationsprofile war ebenso niedriger als das der Methylkonzentrationsprofile. Dies war bedingt durch den kleineren  $\sigma^{220}(\text{CH}_3\text{CO})$  bzw.  $\sigma^{222}(\text{CH}_3\text{CO})$  und auch durch die kleinere Ausbeute an  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Für die TAS-Signale von  $\text{CH}_3$  war eine Methylkonzentrationen von  $\approx 10^{13}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  erforderlich, um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten.

Durch Anpassung der TAS-Signale wurde die optische Dichte der absorbierenden Radikale, die proportional ist zu ihrer Konzentration, zum Zeitpunkt  $t = 0$  bestimmt. Der Verlauf der Konzentrationsprofile musste dafür nicht in allen Einzelheiten verstanden

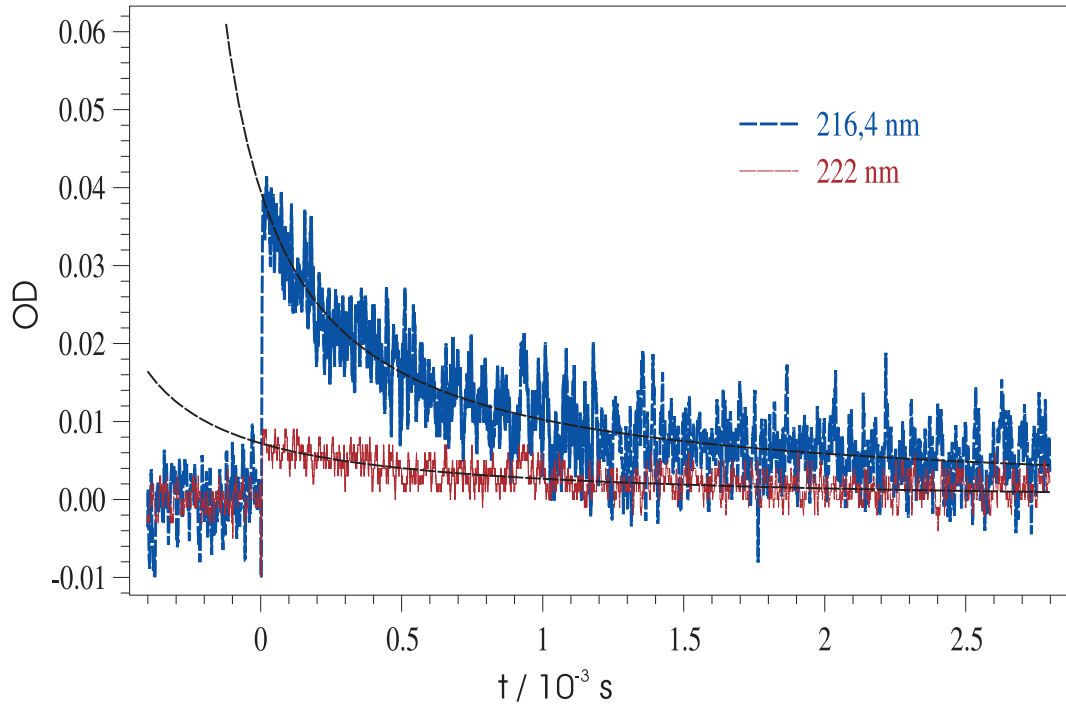


Abbildung 4.2: Transientes Absorptionssignal bei 216,4nm (Methyl) und 222 nm (Acetyl), Photolyse von Aceton bei 248 nm und 655 Torr N<sub>2</sub>

werden. Die Anpassung der Methylkonzentrationsprofile erfolgte meist anhand folgender Gleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3) \cdot l}{\text{OD}_t^{216,4}} = \frac{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3) \cdot l}{\text{OD}_0^{216,4}} + 2 \cdot k \cdot t \quad (4.7)$$

mit  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  dem Absorptionsquerschnitt von CH<sub>3</sub> bei 216,4 nm,  $l$  der Länge der Photolysezelle (47 cm bzw. 54 cm) und  $\text{OD}_0^{216,4}$  und  $\text{OD}_t^{216,4}$  den optischen Dichten von CH<sub>3</sub> zum Zeitpunkt  $t=0$  bzw.  $t$ .  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante aller CH<sub>3</sub> abbauender Reaktionen. Da nun CH<sub>3</sub> hauptsächlich durch Selbstreaktion



abgebaut wurde, ist die Gleichung zweiter Ordnung 4.7 in der Lage, die Daten zu erfassen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{CH}_3+\text{CH}_3}$  für die Selbstreaktion der CH<sub>3</sub>-Radikale konnte aus der Anpassung unter Verwendung von  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  (ebenfalls in dieser Arbeit gemessen, siehe Abs. 4.2.2) ermittelt werden. Mit einem Wert von  $k_{\text{CH}_3+\text{CH}_3} = (4-$

6)  $\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  stimmt sie gut mit dem Literaturwert von Slagle *et al.* von  $k_{\text{CH}_3+\text{CH}_3} = 5,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (bei 760 Torr [189]) überein. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung liegt an der konkurrierenden Reaktion ( $\text{CH}_3\text{CO}$  mit  $\text{CH}_3$ ) und an der zusätzlichen Absorption bei 216,4 nm durch Acetylradikale. Beide Prozesse werden in der Anpassung der Signale durch Gleichung 4.7 nicht berücksichtigt.

Die Anpassung der Methylsignale aus der Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  erfolgte mit einer leicht veränderten Gleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3) \cdot l}{\text{OD}_t^{216,4}} = \frac{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3) \cdot l}{\text{OD}_0^{216,4}} + 2 \cdot k \cdot t + c_1, \quad (4.9)$$

da  $\text{CH}_3$ -Radikale neben Selbstreaktion 4.8 auch noch durch Reaktion mit Iod-Radikalen abgebaut wurden



Die Halbwertszeit der  $\text{CH}_3$ -Radikale bezüglich der Reaktionen 4.8 und 4.10 betrug ca. 1 ms. Der Parameter  $c_1$ , eine zeitunabhängige Konstante, erlaubte eine bessere Anpassung der TAS-Signale. Aus Gründen einer besseren Anpassung wurden ebenso die Acetylsignale mittels der Gleichung 4.9 analysiert und die optische Dichte der Acetylsignale zum Zeitpunkt  $t=0$  ermittelt.

Bei der Analyse der Methylsignale galt es zu gewährleisten, dass auch schwingungsangeregte  $\text{CH}_3$ -Radikale detektiert wurden. Da  $\text{CH}_3(v>0)$  sogar bei niedrigen Drücken innerhalb von weniger als  $5 \mu\text{s}$  durch Stöße mit  $\text{N}_2$  und auch  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  relaxiert, ist dies gewährleistet ( $k_{\text{CH}_3(v>0)+\text{N}_2} = 6,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $k_{\text{CH}_3(v>0)+\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3} = 6,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [190]). Verglichen mit der Reaktionszeit ist die Stoßrelaxation von  $\text{CH}_3(v>0)$  mehr als 10 mal schneller (siehe TAS-Signale Abb. 4.2).

Durch kinetische Anpassung der TAS-Signale wurde  $\text{OD}_0^{216,4}$  zum Zeitpunkt  $t=0$  ermittelt. Um möglichst keine Interferenz von Laserstreulichtdaten mit den kinetischen Daten zu erhalten wurden die ersten Datenpunkte nach  $t=0$  verworfen und anschließend mit Hilfe der Gleichungen 4.7 bzw. 4.9 zu  $t=0$  zurückextrapoliert. Dafür war es notwendig, bei möglichst niedrigen Photolytkonzentrationen zu arbeiten. Denn je kleiner die Extrapolation war, desto geringer war der Fehler, der dabei gemacht wurde. Experimentell bedeutete es, dass bei 254 nm in der Absorptionszelle optische Dichten von 0,05 bis 0,2 eingestellt

wurden. Dies entsprach Konzentrationen von 4 bis  $10 \times 10^{16}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  für Aceton und 2 bis  $5 \times 10^{15}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  für  $\text{CH}_3\text{I}$ . Diese Konzentrationen resultierten meist in  $\text{OD}_0^{216,4}$  die zwischen 0,05 und 0,1 lagen. Somit wurde einerseits die Rückextrapolation klein gehalten und andererseits ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis erreicht. Eine Variation der Anzahl der Datenpunkte, die in der Anpassung berücksichtigt wurden, bewirkte nicht mehr als 10 % Änderung in  $\text{OD}_0^{216,4}$ . Dieses Ergebnis unterstrich nicht nur die Verlässlichkeit dieses Anpassungsprozesses, sondern gab auch einen Hinweis auf die Größenordnung des Fehlers für  $\text{OD}_0^{216,4}$ . Weiterhin von Interesse ist, dass sich in diesem optischen Bereich ( $0,05 \leq \text{OD}_0^{216,4} \leq 0,1$ )  $\text{OD}_0^{216,4}$  linear zu Laserfluenz verhielt, was auch notwendig ist, um Quantenausbeuten nach Gleichung 2.21 zu bestimmen.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erwähnt konnten die transienten Absorptionssignale (TAS-Signale) bei 216,4 nm nicht allein der Methylabsorption zugeordnet werden. Da das Acetylradikal einen nennenswerten Absorptionsquerschnitt bei 216,4 nm ( $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3\text{CO}) = 1,52 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [116]) besitzt wurden die Signale off-peak bei 220 nm bzw. 222 nm korrigiert. Die so erhaltenen Acetylsignale wurden für eine weitere Analyse der Daten ( $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$ ) verwendet. Für die Analyse des Konzentrationsverhältnisses  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  zu  $[\text{CH}_3]$  wurden die genauen Absorptionsquerschnitte von Methyl bei 216,4 nm und von Acetyl bei 216,4 nm, 220 nm und 222 nm benötigt. Die Absorptionsquerschnitte für  $\text{CH}_3\text{CO}$  wurden aus der Studie von Cameron *et al.* [116], die im gleichen Labor durchgeführt wurde, entnommen. Der Absorptionsquerschnitt von  $\text{CH}_3$  bei 216,4 nm wurde erneut bestimmt, da dieser aufgrund des strukturreichen  $\text{CH}_3$ -Spektrums (siehe Abb. 2.6), abhängig von der instrumentellen Auflösung war.

#### 4.2.2 Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des $\text{CH}_3$ -Radikals bei 216.4 nm

Der Absorptionsquerschnitt von  $\text{CH}_3$  bei 216,4 nm ( $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$ ) wurde durch Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 248 nm und 60 Torr in  $\text{N}_2$  mit einer Auflösung von 0,5 nm bestimmt. Bei konstanter Laserfluenz ( $\pm 2\%$ ) und konstanter  $\text{CH}_3\text{I}$ -Konzentration ( $\approx 5,2 \times 10^{15}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$ ) wurden zugleich die Bildung von  $\text{CH}_3$ -Radikalen bei 216,4 nm und der photolytische Abbau der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Moleküle bei 265 nm beobachtet. Die Aufnahme beider Absorptionssignale erfolgte zeitlich möglichst kurz hintereinander, um die experimentellen Einstellungen konstant zu halten. Abbildung 4.3 zeigt ein solches Signalpaar

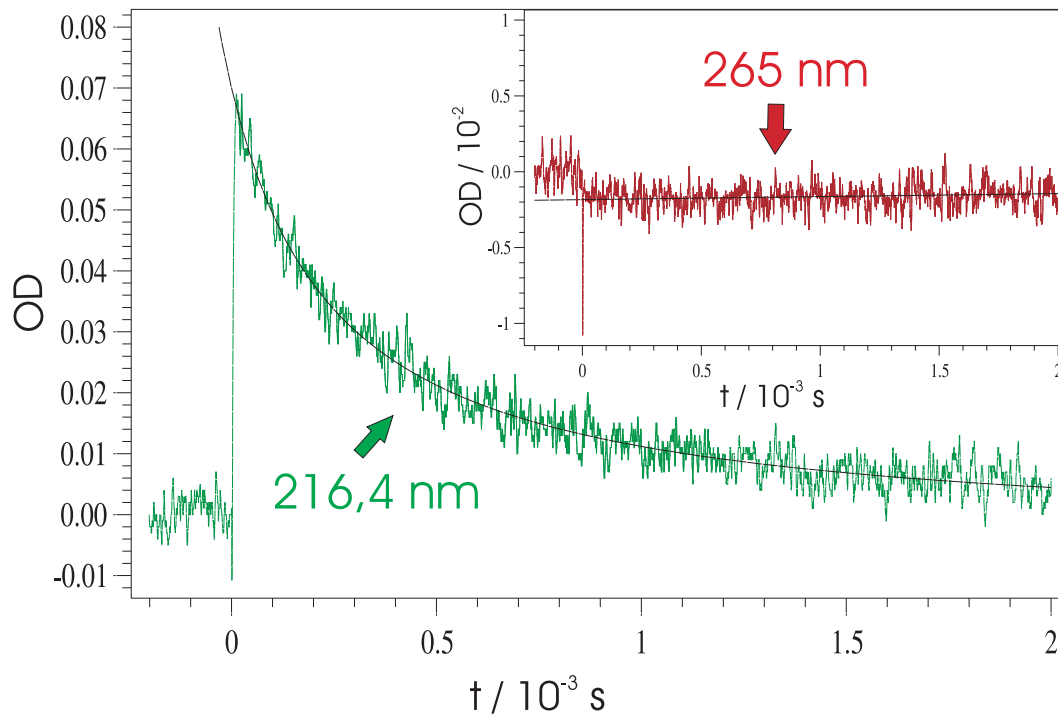


Abbildung 4.3: Transiente Absorptionssignale bei 216,4 nm ( $\text{CH}_3$ ) und bei 265 nm ( $\text{CH}_3\text{I}$ )

bei 216,4 nm bzw. 265 nm.  $\text{CH}_3$ -Radikale wurden gebildet und verursachen ein positives Signal. Dagegen wurde  $\text{CH}_3\text{I}$  abgebaut und es wird ein negatives Signal bei 265 nm beobachtet. Aus

$$[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{Abbau}} = [\text{CH}_3]_{\text{Bildung}} \quad (4.11)$$

wurde nach dem Lambert-Beer Gesetz

$$\frac{\Delta\text{OD}^{265}}{\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I}) \cdot l} = \frac{\text{OD}_0^{216,4}}{\sigma^{216,4}(\text{CH}_3) \cdot l} \quad (4.12)$$

mit  $l$  der Länge der Photolysezelle,  $\Delta\text{OD}^{265}$  der optischen Dichte von  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 265 nm und  $\text{OD}_0^{216,4}$  der optischen Dichte von  $\text{CH}_3$ -Radikalen zum Zeitpunkt  $t=0$  erhalten.  $\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I})$  ist der Absorptionsquerschnitt von Methyl bei 265 nm.  $\text{OD}_0^{216,4}$  wurde durch Anpassung des Methylsignals nach Gleichung 4.9 und Rückextrapolation zum Zeitpunkt  $t=0$  erhalten. Die Anpassung der Methylsignale wurde bereits im Abschnitt 4.2.1 sehr gründlich besprochen. Die  $\text{CH}_3\text{I}$ -Signale verhielten sich unabhängig von der Zeit, d.h.  $\Delta\text{OD}^{265}$  blieb nach dem Laserpuls zeitlich konstant. Insofern wurden die ersten

2000 Datenpunkte nach dem Laserpuls linear angepasst. Der Fehler von  $\Delta OD^{265}$  durch die Anpassung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt ( $2\sigma$ ,  $< 5\%$ ).

Die Laserfluenz wurde variiert und es wurden verschiedene  $OD_0^{216,4} / \Delta OD^{265}$  - Paare aufgenommen. Die Auftragung von  $OD_0^{216,4}$  versus  $\Delta OD^{265}$  (siehe Abb. 4.4) lieferte als Steigung

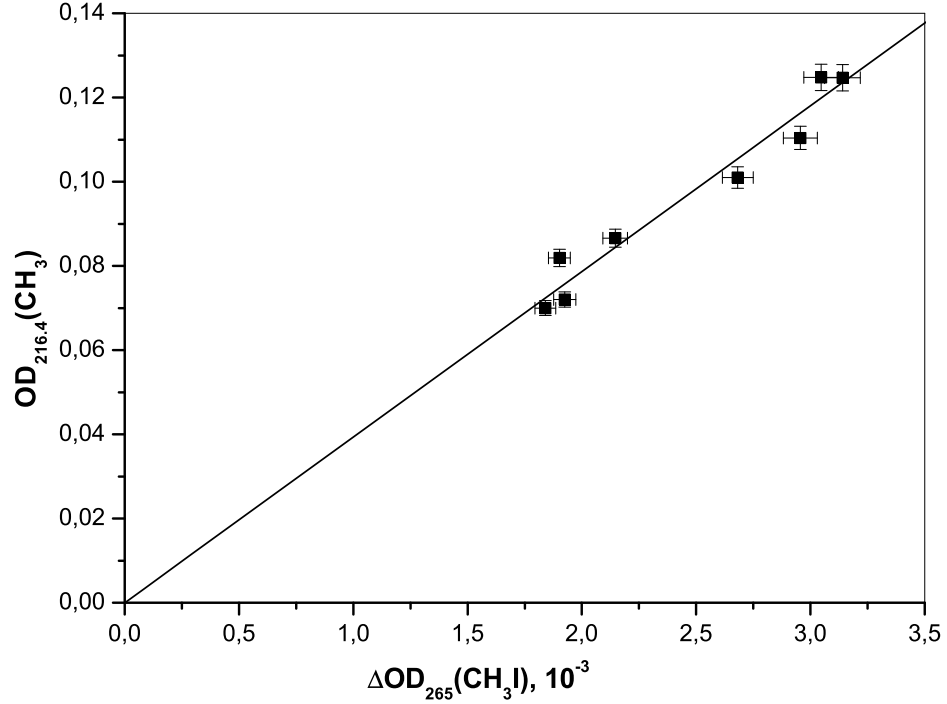


Abbildung 4.4: Absorptionsquerschnitt vom Methylradikal bei 216,4 nm  $\sigma^{216,4}(CH_3)$ , Auflösung: 0,5 nm,  $[CH_3I] \approx 5,2 \times 10^{15}$  Teilchen  $cm^{-3}$ , 60 Torr, 298 K

die relativen Absorptionsquerschnitte

$$\frac{OD_0^{216,4}}{\Delta OD^{265}} = \frac{\sigma^{216,4}(CH_3)}{\sigma^{265}(CH_3I)}. \quad (4.13)$$

Da  $\sigma^{265}(CH_3I)$  aus der Literatur bekannt war ( $1,029 \times 10^{-18} cm^2$  Teilchen $^{-1}$  [158]), konnte  $\sigma^{216,4}(CH_3)$  mit einem Wert von  $(4,27 \pm 0,20) \times 10^{-17} cm^2$  Teilchen $^{-1}$  berechnet werden.

Der Fehler von  $\sigma^{216,4}(CH_3)$  beinhaltet neben dem statistischen Fehler aus der linearen Auftragung (siehe Abb. 4.4, mit 95 % Konfidenzintervall) auch einen geschätzten Fehler

für  $\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I})$  von 5 %. Ein weiterer systematischer Fehler ist die mögliche Absorption der 216,4 nm-Linie durch  $\text{CH}_3\text{I}$ , die nach der Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  fehlen würde. Der Absorptionsquerschnitt von Methyljodid bei 216 nm beträgt  $\approx 6 \times 10^{-20} \text{cm}^2 \text{Teilchen}^{-1}$ , was bei den verwendeten  $\text{CH}_3\text{I}$ -Konzentrationen eine optische Dichte von  $\approx 1 \times 10^{-4}$  bedeutet und somit im Vergleich zu den optischen Dichten des Methylradikals gering ist ( $0,05 < \text{OD}_0^{216,4} < 0,1$ ). Laserlichtveränderungen (z. B. Intensität) wurden ohne  $\text{CH}_3\text{I}$  in der Zelle getestet. Es konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Ein Vergleich mit der Literatur für  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  zeigt, dass diese Bestimmung mit der von Cameron *et al.* ( $(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-17} \text{cm}^2 \text{Teilchen}^{-1}$  bei 298 K [116]) recht gut übereinstimmt. Die Studie von Cameron *et al.* wurde im gleichen Labor bei einer niedrigeren Auflösung (0,75 nm) mit einem anderen Reaktionssystem für die  $\text{CH}_3$ -Radikalbildung ( $\text{Cl}_2 / 351 \text{ nm} / \text{CH}_4$ ) durchgeführt. Sie weisen darauf hin, dass  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  abhängig ist von der Auflösung.  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  stimmt am besten mit dem Wert von Pilling *et al.* ( $(4,14 \pm 0,15) \times 10^{-17} \text{cm}^2 \text{Teilchen}^{-1}$  bei 296 K [189, 191]) überein, der von der Auflösung zwar etwas niedriger ist (0,6 nm), aber umso näher an die instrumentelle Auflösung in dieser Arbeit (0,5 nm) heranreicht. Weitere ältere Arbeiten, die von Lightfoot *et al.* [192] zusammengefasst wurden, grenzen  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  zwischen  $3,5$  und  $4 \times 10^{-17} \text{cm}^2 \text{Teilchen}^{-1}$  ein und widersprechen damit nicht der Bestimmung in dieser Arbeit.

### 4.2.3 Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 248 nm

Die transienten Absorptionssignale wurden, wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, analysiert und  $\text{OD}_0^{216,4}$  ermittelt. Nach der Korrektur für Acetylradikalabsorption bei 216,4 nm wurden  $\text{OD}_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)$  und  $\text{OD}_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$  erhalten. In der Absorptionzelle wurden die Konzentrationen von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 254 nm bestimmt.  $\text{OD}_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{OD}_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$ ,  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$  und  $[\text{CH}_3\text{I}]$  wurden in die Gleichung 2.21 eingesetzt und es wurden Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$  für die Photolyse von Aceton berechnet. Die Messung wurde zwischen 5 und 1543 Torr bei unterschiedlichen Drücken wiederholt und somit wurde  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  druckabhängig erhalten. In Abbildung 4.5 ist  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  versus  $p$  aufgetragen.  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  nimmt mit steigendem Druck ab und erreicht bei 1600 Torr etwa den Wert 1.

Um jegliche experimentelle Artefakte auszuschließen, die möglicherweise die beobachtete Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  verursachen konnten, wurde der folgende Test durchgeführt.



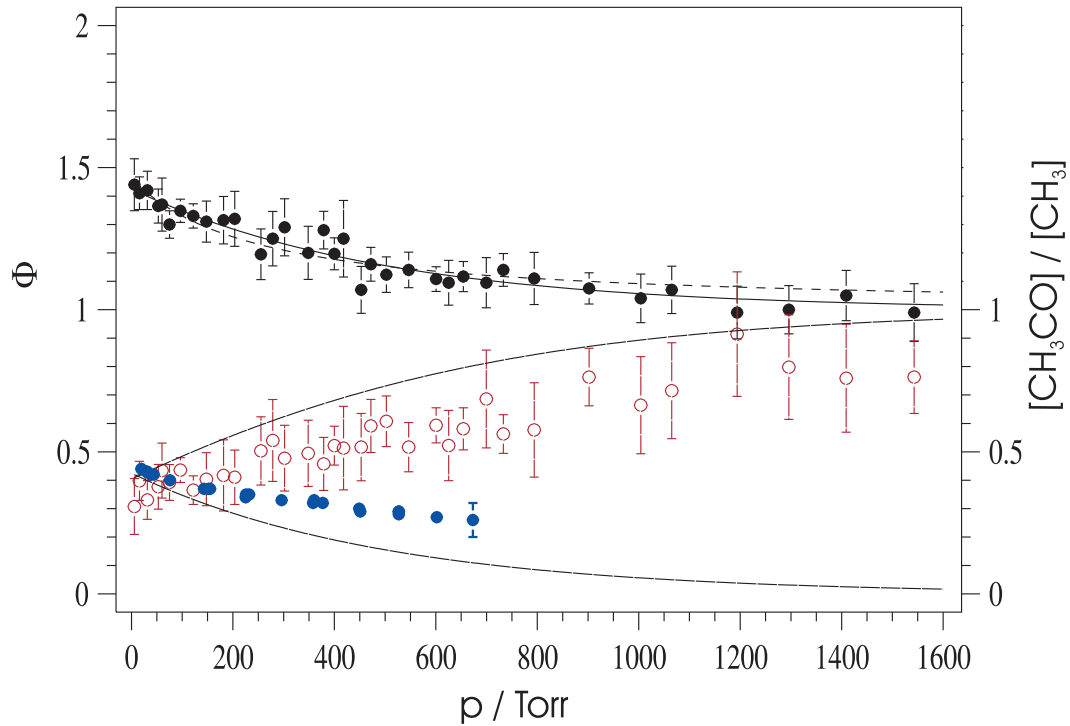


Abbildung 4.5: Druckabhängige Quantenausbeuten von  $\text{CH}_3$  und CO und Konzentrationsverhältnis von Acetyl- zu Methylradikalen für Photolyse von Aceton bei 248 nm,  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ : schwarze Punkte (Fehler: statistisch  $2\sigma$ ),  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$ : rote Kreise (Fehler: statistisch  $2\sigma$ ),  $\Phi_{\text{CO}}^{248}$  von Somnitz *et al.* [165]: blaue Punkte (Fehler aus [165]), obere durchgezogene Linie: Fit nach Gl. 4.14, gestrichelte Linie: Fit nach Stern-Volmer-Typ-Gleichung 4.18, mittlere durchgezogene Linie: Vorhersage nach Gl. 4.19 für  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{248}$  mittels  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ -Daten, untere durchgezogene Linie: Vorhersage nach Gl. 4.20 für  $\Phi_{\text{CO}}^{248}$  mittels  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ -Daten, siehe Tabelle A.2 im Anhang für Datenwerte

Da aus der Literatur bekannt war, dass  $\Phi_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$  bei 248 nm druckunabhängig ist, wurde  $\text{CH}_3\text{I}$  bei konstanter Konzentration und konstanter Energie bei 248 nm photolysiert und  $\text{OD}_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$  gemessen ( $\Phi_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3) = 1$  für 210 nm - 360 nm [121]). Abbildung 4.6 zeigt, dass  $\text{OD}_0^{216,4}$  druckunabhängig ist. Damit kann die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  nicht instrumentell verursacht worden sein, sondern sie ist tatsächlich auf die Druckabhängigkeit der Methylradikalbildung bei der Photodissoziation von Aceton zurückzuführen.

Der Fehler von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  setzt sich aus den einzelnen Fehlern für  $\text{OD}_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{OD}_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)$ ,  $[\text{Aceton}]$ ,  $[\text{CH}_3\text{I}]$ ,  $I_{0,\text{CH}_3\text{I}}$  und  $I_{0,\text{Aceton}}$  zusammen und wurde insofern durch Propagation der einzelnen Fehler berechnet. Für den Fehler von  $\text{OD}_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)$  wurden

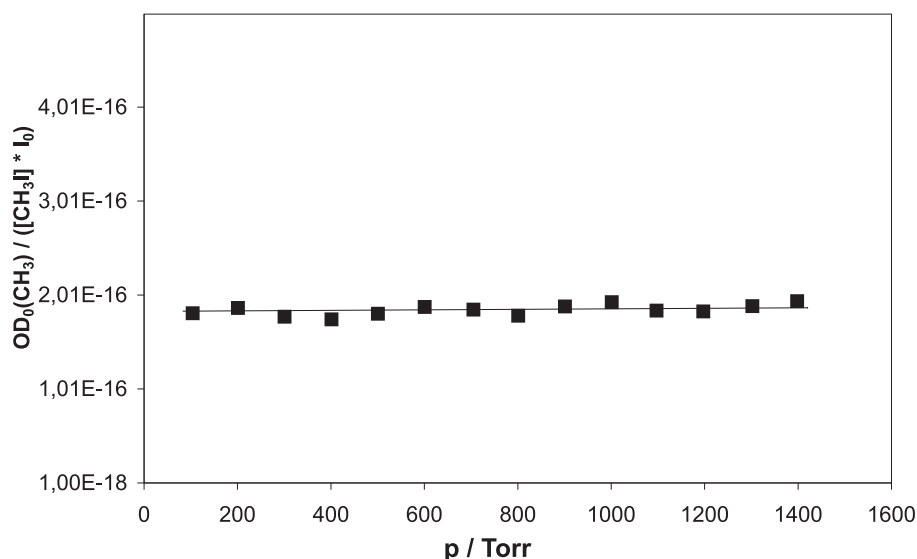


Abbildung 4.6: Druckabhängigkeit der optischen Dichten für Methylradikale  $OD_0(\text{CH}_3)$  für Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 248 nm,  $OD_0(\text{CH}_3)$  korrigiert für leichte Änderungen in  $I_0$  und  $[\text{CH}_3\text{I}]$

natürlich die Fehler von  $OD^{216,4}$  und  $OD^{220}$  (bzw.  $OD^{222}$ ) berücksichtigt.  $OD^{216,4}$  und  $OD^{220}$  (bzw.  $OD^{222}$ ) wurden durch die Rückextrapolation der optischen Dichte zum Zeitpunkt  $t=0$  ( $OD_0$ ) ermittelt. Je nachdem, wieviele Datenpunkte hierbei berücksichtigt wurden, variierten die Werte für  $OD_0$ . Für  $[\text{Aceton}]$  und  $[\text{CH}_3\text{I}]$  wurden Fehler von 2-3 % abgeschätzt. Für  $I_{0,\text{CH}_3\text{I}}$  und  $I_{0,\text{Aceton}}$  war der Fehler kleiner als 0,5 %. Insgesamt betrug der Fehler ( $2\sigma$ ) für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  etwa zwischen 5-10 %. Bisher zu fünf Werte für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  wurden pro Druck bestimmt und anschließend gemittelt.

$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  wurde mit seinem Fehler in der Abbildung 4.5 aufgetragen und mittels zwei verschiedener Analysemethoden wurden Anpassungsgraphen für die gemessenen Datenpunkte ermittelt. Das Ziel beider Analysemethoden war zum einen  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  gegen  $p=0$  Torr zu extrapolieren. Ein weiteres Ziel war möglicherweise Aussagen zum Mechanismus der Methylradikalbildung zu treffen.

Die erste Analyse erfolgte mittels folgender exponentieller Gleichung

$$\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = A_1 \cdot \exp(-k_p \cdot p) + 1. \quad (4.14)$$

Dabei ist  $A_1 + 1$  die Quantenausbeute  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  für  $p = 0$  Torr. Für  $k_p$  wurde  $(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$  und für  $A_1$  wurde  $(0,42 \pm 0,03)$  ermittelt. Damit ist  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = (1,42 \pm 0,03)$  für  $p = 0$  Torr. Diese empirische Gleichung 4.14 beschreibt zwar die Datenpunkte sehr gut, aber sie beinhaltet keine Aussagen über den Mechanismus der Methylradikalbildung (siehe Abb. 4.5 obere durchgezogene Linie).

Die zweite Analyseverfahren basiert auf mechanistischen Überlegungen. Nach der Photolyse eines Acetonmoleküls bei 248 nm wird ein  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ -Radikal und ein  $\text{CH}_3$ -Radikal gebildet. Das aktivierte Acetylradikal ( $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ ) kann entweder nach Gleichung



dissoziieren oder nach Gleichung



durch Stöße mit Badgasmolekülen (M) relaxieren. Die Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  variieren in dem Bereich:  $1 \leq \Phi_{\text{CH}_3} \leq 2$  und  $0 \leq \Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} \leq 1$ . D.h. wenn die schwingungsangeregten  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$  alle nach Gleichung 4.15 dissoziieren ist  $\Phi_{\text{CH}_3} = 2$  und  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0$ ; können alle  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$  durch Stöße relaxieren, dann gilt  $\Phi_{\text{CH}_3} = 1$  und  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} = 1$ . Je höher der Druck (= Konzentration der Badgasmoleküle) desto wahrscheinlicher wird die Stoßrelaxation. Da nun zwei Reaktionsprozesse druckabhängig miteinander konkurrieren kann anhand der Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionen eine sogenannte Stern-Volmer-Gleichung formuliert werden. Ursprünglich wurde die Stern-Volmer-Gleichung für die beiden Konkurrenzprozesse Stoßlöschung und Fluoreszenz formuliert. Übertragen auf diesen Fall lautet sie:

$$\frac{1}{\Phi_{\text{CH}_3}^{248}} = 1 + \frac{k_Q \cdot [\text{M}]}{k_{\text{diss}}} \quad (4.17)$$

mit  $k_Q$  und  $k_{\text{diss}}$  den Geschwindigkeitskonstanten für Stoßlöschung und Dissoziation. Durch Veränderung dieser typischen Stern-Volmer-Gleichung, u. a. auch unter Berücksichtigung des ersten Methylradikals, das gleich nach der Photolyse des Acetonmoleküls gebildet wird, wird folgende Gleichung erhalten

$$\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = \beta \cdot \left( 1 + \frac{k_Q \cdot [\text{M}]}{k_{\text{diss}}} \right)^{-1} + 1. \quad (4.18)$$

$\beta$  ist dabei vergleichbar mit  $A_1$  aus der Gleichung 4.14, d.h.  $\beta + 1$  liefern  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ . Für  $k_Q / k_{\text{diss}}$  wird  $(4,0 \pm 0,9) \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-3}$ , d.h.  $(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (statistischer Fehler,  $2\sigma$ ) und für  $\beta$  0,46. Die Gleichung 4.18 ist nicht in der Lage, die druckabhängigen Daten für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  so gut zu beschreiben, wie die Gleichung 4.14 (siehe Abb. 4.5 gestrichelte Linie).

#### 4.2.4 Ermittlung des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$

Die bei 216,4nm und 220 nm (oder 222 nm) ermittelten optischen Dichten wurden, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, in Konzentrationsverhältnisse  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  umgewandelt. Dafür wurden einzig und allein die relativen Absorptionsquerschnitte für  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{CH}_3$  benötigt ( $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3\text{CO})$  und  $\sigma^{220}(\text{CH}_3\text{CO})$  von Cameron *et al.* [116] und  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  aus dieser Arbeit (siehe Abs. 4.2.2)). Quantenausbeuten für Acetylbildung konnten nicht berechnet werden, da  $\text{OD}_{220}$  bzw.  $\text{OD}_{222}$  für Acetonphotolyse nicht relativ zur Photolyse eines anderen Moleküls (eines chemischen Aktinometers) ermittelt wurde. Die Konzentrationsverhältnisse  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  wurden gegen den Druck aufgetragen (siehe Abb. 4.5).  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  steigt mit wachsendem Druck, was die Ergebnisse von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ , welche mit höherem Druck fallen, zunächst qualitativ bestätigt. Der Fehler von  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  wurde ähnlich wie der Fehler für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  durch Propagation der einzelnen Fehler (der Messgrößen und der Literaturwerte) ermittelt.

Weiterhin wurde versucht die Konzentrationsverhältnisse  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  durch eine Anpassung zu analysieren. Es gilt folgende Beziehung zwischen  $\Phi_{\text{CH}_3}$  und  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$

$$\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} = 2 - \Phi_{\text{CH}_3}. \quad (4.19)$$

Anhand der Beziehung 4.19 wurden die Daten für  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  versus  $p$  mittels der Anpassung nach Gleichung 4.14 vorhergesagt. Die Daten werden durch diese Anpassung nicht ädequat beschrieben. Ein möglicher Grund ist der Fehler für  $\sigma^{220}(\text{CH}_3\text{CO})$ . Wird zum Beispiel für  $\sigma^{220}(\text{CH}_3\text{CO})$  statt dem Wert von Cameron *et al.* [116] ein Mittelwert aus diesem und dem von Maricq *et al.* [193] ( $9,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$ ) genommen, dann ist die Anpassungsgerade in der Lage die Daten für  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  zu erfassen. Insgesamt lässt sich sagen, dass die steigende Druckabhängigkeit von  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  qualitativ die fallenden Werte für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  mit steigendem Druck unterstützt. Eine quantitative Aussage

kann, aufgrund der großen Fehler für  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  und weil es keine Quantenausbeuten für Acetylbildung sind, getroffen werden.

#### 4.2.5 Bestimmung der Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ und des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$ bei 248 nm (400 K)

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Acetonphotolyse als chemischer Aktinometer dienen kann [115]. Im Bereich von 250 nm bis 320 nm bei Temperaturen  $T > 125^\circ\text{C}$  und Drücken von  $p < 50$  Torr ist  $\Phi_{\text{CO}} = 1$ , weil alle Acetylradikale bereits nach 1 ms zu CO und  $\text{CH}_3$  dissoziieren [165, 178, 184, 185]. Da  $\Phi_{\text{CO}}$  und  $\Phi_{\text{CH}_3}$  im folgenden Verhältnis zueinander stehen

$$\Phi_{\text{CO}} = \Phi_{\text{CH}_3} - 1, \quad (4.20)$$

muss somit für  $\Phi_{\text{CH}_3} = 2$  gelten. Zwei Quantenausbeuten  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  wurden bei erhöhter Temperatur ( $400 \pm 20$  K) bei 700 Torr bestimmt. Der große Fehler für die Temperatur rührt daher, weil die verwendete Photolysezelle nicht für Experimente bei hohen Temperaturen konstruiert worden ist. Es herrscht ein zu großer Temperaturgradient in der Photolysezelle. Für  $\Phi_{\text{CH}_3}$  wurden leicht erhöhte Werte ( $1,27 \pm 0,1$  statt  $1,1 \pm 0,1$  bei 298 K) gemessen. Die Konzentrationsverhältnisse  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  waren sehr niedrig, aber  $\text{CH}_3\text{CO}$  ließ sich noch detektieren. Diese bei erhöhter Temperatur bestimmten  $\Phi_{\text{CH}_3}$  stimmen nicht ganz mit Erkenntnissen aus der Literatur überein. Im folgendem Abschnitt werden sie diskutiert.

#### 4.2.6 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Zusammenfassend ergab die Photolyse von Aceton bei 248 nm und bei 298 K druckabhängige Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$ .  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  nähert sich von ( $1,42 \pm 0,15$ ) bei  $p = 0$  Torr asymptotisch 1 bei ca. 1600 Torr an. Wie kann nun diese Druckabhängigkeit erklärt werden? Die Gesamtquantenausbeute für Photodissoziation  $\Phi_{\text{diss}}$  ist nach Gierczak *et al.* bei 248 nm druckunabhängig und 1 [17]. Damit ist die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}$  auf die Konkurrenz zwischen Stoßlöschung und Dissoziation des angeregten Acetylradikals ( $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ ) zurückzuführen. Die Barriere zur Dissoziation beträgt 70-80 kJ mol<sup>-1</sup>

[141, 172, 183, 194–197]. Die Energie, die einem  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$  nach dem ersten Photodissoziationsschritt bei 248 nm zur Verfügung steht, kann nach folgender Gleichung geschätzt werden

$$E_{\text{ph}} + E_{\text{int}}(\text{Ac}) - D_0(\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3) = E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO}) + E_{\text{int}}(\text{CH}_3) + E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3\text{CO}) + E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3). \quad (4.21)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die Energie, die dem System zu Verfügung steht ( $E_{\text{ph}}$  und  $E_{\text{int}}(\text{Ac})$ ) - abzüglich der Energie, die für C-C-Bindungsspaltung aufgebracht werden muss ( $D_0(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$ ), und die rechte Seite, wie diese Energie nach der Photodissoziation auf  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  umverteilt wird.  $E_{\text{ph}}$  ist die Energie eines Photons (in diesem Fall eines 248 nm-Photons),  $E_{\text{int}}(\text{Ac})$  ist die innere Energie des Acetonmoleküls bei der Temperatur des Experiments,  $D_0(\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$  ist die Dissoziationsenergie der C-C-Bindung im Acetonmolekül.  $E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO})$  und  $E_{\text{int}}(\text{CH}_3)$  sind die inneren Energien der schwingungsangeregt gebildeten  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ -Radikale und  $E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3)$  und  $E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3\text{CO})$  sind die relativen Translationsenergien von  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ . In

	Energie [kJ / mol]	Referenz
Barriere ( $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$ )	70 - 80	[141, 172, 183, 194–197]
$D_0(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$	354,2	[173, 198]
$E_{\text{int}}(\text{Ac})$	6,3	[182, 198]
$E_{\text{ph}}(248 \text{ nm})$	482	
$E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3) + E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3\text{CO})$	60 - 70	[182, 199]
$E_{\text{int}}(\text{CH}_3)$	14	[182, 199, 200]
$E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO})$	60	[182, 200]

Tabelle 4.1: Relevante Energien für die Photolyse von Aceton bei 248 nm

der Tabelle 4.1 sind die relevanten Energien zur Berechnung von  $E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO})$  enthalten. Bei 248 nm verbleiben ca.  $135 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die als Translationsenergie und innere Energie (Rotations- und Vibrationsenergie) an das  $\text{CH}_3$  und das  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$ -Radikal umverteilt werden können. Tatsächlich bleibt dem Acetylradikal etwa  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  übrig. Dies sind  $\approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger als die Höhe der Dissoziationsbarriere. Nach Waits *et al.* kann erwartet werden, dass verschiedene Vibrationszustände im  $\text{CH}_3\text{CO}^\#$  angeregt sind [188]. Gerade dies macht den nächsten Schritt des Acetylradikals (Dissoziation oder Stoßlösung) druckabhängig und die Dissoziation möglich. Das bedeutet aber auch, dass ein

CH<sub>3</sub>CO-Radikal im thermischen Gleichgewicht nicht dissoziieren wird. Bei 298 K ist auf einer kurzen Zeitskala keine Dissoziation zu erwarten ( $k_{\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}} = 10 \text{ s}^{-1}$  [165]). Erst Anregung von CH<sub>3</sub>CO ist notwendig, um es zu ermöglichen. Im Weiteren werden die Quantenausbeuten für CH<sub>3</sub>-Bildung mit der Literatur verglichen.

Die Quantenausbeute für CH<sub>3</sub> bei 0 Torr lässt sich mittels Gleichung 4.19 in  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} = (0,58 \pm 0,15)$  umwandeln. Nach North *et al.* zerfallen in stoßfreier Umgebung (d. h.  $p = 0$  Torr)  $\approx 30\%$  der Acetylradikale [182]. Das bedeutet für  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  einen Wert von  $\approx 0,7$ , der gut mit dem aus dieser Arbeit übereinstimmt. Nach Blitz *et al.* beträgt  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  etwa 0,37 [12] und sie nehmen an, dass  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  druckunabhängig ist. Blitz *et al.* sehen in dem höheren Wert für  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$  von North *et al.* den Grund, dass jene in einem Molekularstrahl ihre Experimente durchführen, wo Aceton bei niedrigeren Temperaturen vorliege als bei ihnen (bei 295 K).

$\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = 1,42$  (bei 0 Torr) aus dieser Arbeit kann mittels Gleichung 4.20 in  $\Phi_{\text{CO}} = 0,42$  umgerechnet werden. Quantenausbeuten für CO-Bildung wurden in der Literatur von Gandini *et al.* bestimmt [160]. Bei 13,5 Torr Aceton ermittelten sie  $\Phi_{\text{CO}} = 0,54$  (bei 245 nm) bzw.  $\Phi_{\text{CO}} = 0,35$  (bei 250 nm). Der Unterschied besteht im Badgas. In der Studie von Gandini *et al.* steht mit Aceton (in dieser Arbeit: N<sub>2</sub>) ein effizienterer Stoßpartner zur Verfügung.  $\Phi_{\text{CO}} = 0,42$  liegt zwischen den beiden Werten von Gandini *et al.* (wie auch die Wellenlänge bei 248 nm). Insofern stimmen sie gut mit dieser Arbeit überein.

Weitere Arbeiten in der Literatur wurden häufig unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, d. h.  $p = 1$  atm and in Gegenwart von O<sub>2</sub>. Sauerstoff ermöglicht dem Acetylradikal neben Dissoziation und Stoßlöschung noch andere Reaktionswege. In diesen Produktstudien wurden stabile Endprodukte detektiert (z. B. CO<sub>2</sub>, PAN). Die Vergleichbarkeit solcher Studien ist insofern schwierig (z. B.  $\Phi_{\text{CO}} = 0,45$  bei 250 nm und 1 atm Luft von Meyrahn *et al.* [16]).

Eine neuere Studie von Somnitz *et al.* bestimmt druckabhängige Quantenausbeuten für CO in N<sub>2</sub> bei 248 nm [165]. Diese sind ebenso in Abbildung 4.5 aufgetragen.  $\Phi_{\text{CO}}$  fällt von 0,45 bei 20 mbar auf 0,25 bei 900 mbar. Der Wert für  $p = 0$  Torr aus dieser Arbeit (0,42) stimmt recht gut mit dem von Somnitz *et al.* bei 20 mbar überein. Jedoch ist die Druckabhängigkeit in der Literaturstudie weniger ausgeprägt als in dieser Arbeit ( $\Phi_{\text{CO}} = 0$  bei 1600 Torr in dieser Arbeit). Die unterschiedliche Effizienz der Stoßlöschung für CH<sub>3</sub>CO kann nicht durch das Badgas verursacht werden, da in beiden Studien das gleiche Badgas (N<sub>2</sub>) verwendet wurde. Somnitz *et al.* schließen mögliche Verunreinigung durch O<sub>2</sub> (z. B.

durch Undichtigkeit im System) und die Reaktion von  $O_2$  mit  $CH_3CO$ , die  $CO$  bilden kann, nicht aus [201]. Durch Experimente, in denen bewusst  $O_2$  zugesetzt wurde, können sie einen derartigen Fehler auf kleiner als 5% einkreisen. Die höheren Werte für  $\Phi_{CO}$  bei steigendem Druck von Somnitz *et al.* können nicht zufriedenstellend erklärt werden.

Bei 400 K wurden in dieser Arbeit etwas größere  $\Phi_{CH_3}$  bestimmt als bei 298 K ( $1,27 \pm 0,1$  statt  $1,1 \pm 0,1$ ). Dieses Ergebnis ist überraschend, da nach Horowitz [202] - indirekt über  $\Phi_{CH_4} = 2 - \Phi_{CH_3} = 2$  für 298 K bestimmt wurde und ebenso nach Calvert und Pitts [115]  $\Phi_{CO} = 1$  gilt. Eine Erklärung dafür ist, dass in dieser Arbeit die Dissoziation von  $CH_3CO$  nach Gleichung 4.15 ( $\approx 1$  ms [165, 184, 185]) zum Zeitpunkt der Detektion (bei  $t = 0$  nach dem Laserpuls, d. h. innerhalb von  $100 \mu s$ ) noch nicht abgeschlossen ist. Dies kann die niedrigeren  $\Phi_{CH_3}$  im Vergleich zu denen von Horowitz erklären. Dennoch sind die gemessenen  $\Phi_{CH_3}$  höher als bei Raumtemperatur. Das könnte an der größeren inneren Energie von  $CH_3C(O)CH_3$  bei 400 K liegen. Zugleich bedeutet die höhere Temperatur auch eine größere  $k_{diss}$  und kleinere  $k_Q$ .

## 4.3 Photolyse von Aceton bei 266 nm

### 4.3.1 Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $CH_3$ und des Konzentrationsverhältnisses von $CH_3CO$ zu $CH_3$ bei 266 nm

Zwischen 64 und 760 Torr in  $N_2$  wurden Aceton und  $CH_3I$  bei 266 nm photolysiert. Die Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute  $\Phi_{CH_3}^{266}$  und die Ermittlung des Konzentrationsverhältnis  $[CH_3CO] / [CH_3]$  erfolgte analog zu den Experimenten bei 248 nm. Abbildung 4.7 zeigt  $\Phi_{CH_3}^{266}$  gegen den Druck.  $\Phi_{CH_3}^{266}$  ist im gesamten Druckbereich nicht druckabhängig und liefert einen Wert von  $0,93 \pm 0,1$ . Dieser Wert für die Quantenausbeute  $\Phi_{CH_3}^{266}$  bedeutet, dass  $\Phi_{CH_3}^{266} = \Phi_{CH_3CO}^{266}$  gelten muss und damit  $[CH_3CO] / [CH_3] = 1$  erwartet wird. Die Auftragung von  $[CH_3CO] / [CH_3]$  gegen  $p$  verhält sich ebenso druckunabhängig und das Konzentrationsverhältnis ist  $1,18 \pm 0,2$  (siehe Abb. 4.8). Ein  $[CH_3CO] / [CH_3]$ -Verhältnis größer 1 ist logisch nicht möglich. Die Lage des  $[CH_3CO] / [CH_3]$ -Verhältnis wird jedoch durch die Wahl der Absorptionsquerschnitte für  $CH_3$  und  $CH_3CO$  beeinflusst. Die Fehler in den gewählten Absorptionsquerschnitten könnten den zu hohen Wert verur-



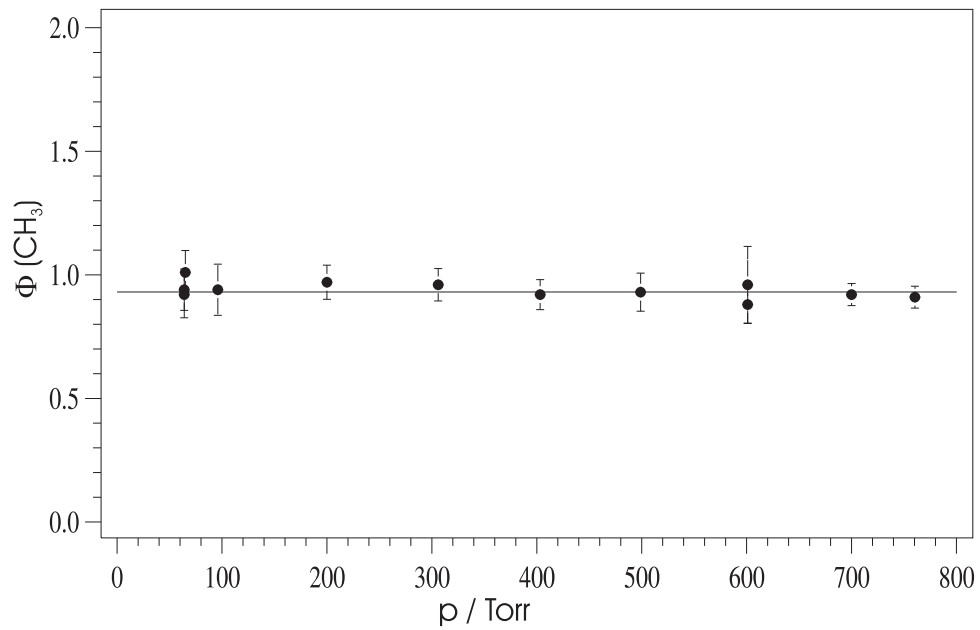


Abbildung 4.7: Druckabhängige Quantenausbeuten von  $\text{CH}_3$  für Photolyse von Aceton bei 266 nm, siehe Tabelle A.3 im Anhang für Datenwerte

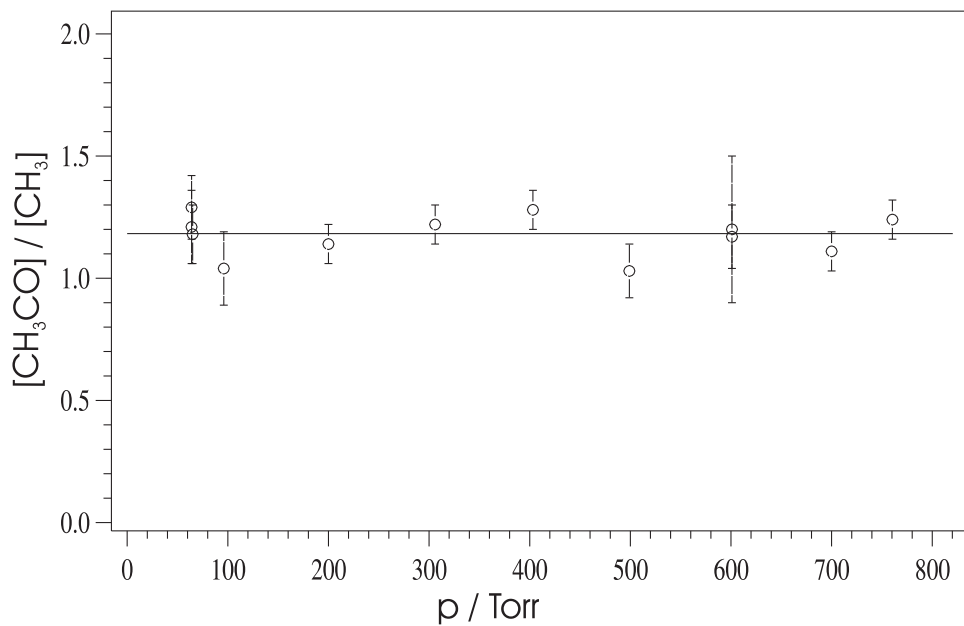


Abbildung 4.8: Druckabhängige Konzentrationsverhältnisse von Acetyl- zu Methylradikalen für Photolyse von Aceton bei 266 nm, siehe Tabelle A.3 im Anhang für Datenwerte

sachen. Eine Erhöhung von  $\sigma^{222}(\text{CH}_3\text{CO})$  oder Erniedrigung von  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$  ist notwendig, um  $[\text{CH}_3\text{CO}] / [\text{CH}_3]$  zu verringern.

Mehrere Testexperimente wurden durchgeführt, um das beobachtete Verhalten von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{266}$  zu verifizieren. Die Linearität des  $\text{CH}_3$ -Signals von  $[\text{CH}_3\text{I}]$  wurde überprüft, um die Anwendbarkeit der Gleichung 2.21 zur Berechnung der Quantenausbeuten auch bei 266 nm zu gewährleisten. Bei konstanter Laserfluenz wurde  $[\text{CH}_3\text{I}]$  variiert und  $\text{OD}_0^{216,4}$  bestimmt. Weiterhin wurden die Monochromatoreinstellungen überprüft, d. h. ob das Maximum der  $\text{CH}_3$ -Radikal-Absorption sich immer noch bei 216,4 nm befindet. Dafür wurden bei konstanter Laserfluenz und konstanter Methyljodidkonzentration optische Dichten zwischen 215,2 und 217,2 nm gemessen. Ein weiteres Testexperiment diente dazu, um nachzuweisen, dass bei 222 nm nur  $\text{CH}_3\text{CO}$  absorbiert. Bei 64 Torr wurden bei konstanter Laserfluenz und konstanter Acetonkonzentration optische Dichten zwischen 214 und 226 nm gemessen. Die gesamte optische Dichte für sowohl  $\text{CH}_3$  als auch  $\text{CH}_3\text{CO}$  wurde bei konstanter Konzentration ( $[\text{CH}_3]_0 = [\text{CH}_3\text{CO}]_0 = 4 \times 10^{13} \text{ Teilchen cm}^{-3}$ ) für jede Wellenlänge berechnet und eine Übereinstimmung mit der Messung festgestellt. Dabei wurden die Absorptionsspektren von Cameron *et al.* [116] für  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3) = 4,27 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  aus dieser Arbeit verwendet. Das bedeutet, dass nichts anderes als  $\text{CH}_3\text{CO}$  bei 222 nm absorbiert. Alle Testexperimente bestätigen die Ergebnisse bei 266 nm.

### 4.3.2 Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm

In einem unterschiedlichen Experiment wurde die Druckabhängigkeit der Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm bestimmt. Wie bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben, wurden sowohl Methyl- als auch die Acetylradikale mittels Brommoleküle titriert. Die Detektion der Bromradikale erfolgte durch ihre Resonanzfluoreszenz. Abbildung 4.9 zeigt ein typisches Bromfluoreszenzsignal. Was auffällt ist, dass die Signale zunächst ansteigen und dann langsam abfallen. Der Anstieg steht für die Bildung der Bromradikale auf einer Zeitskala von  $0,3 \mu\text{s}$  (siehe Abbildung

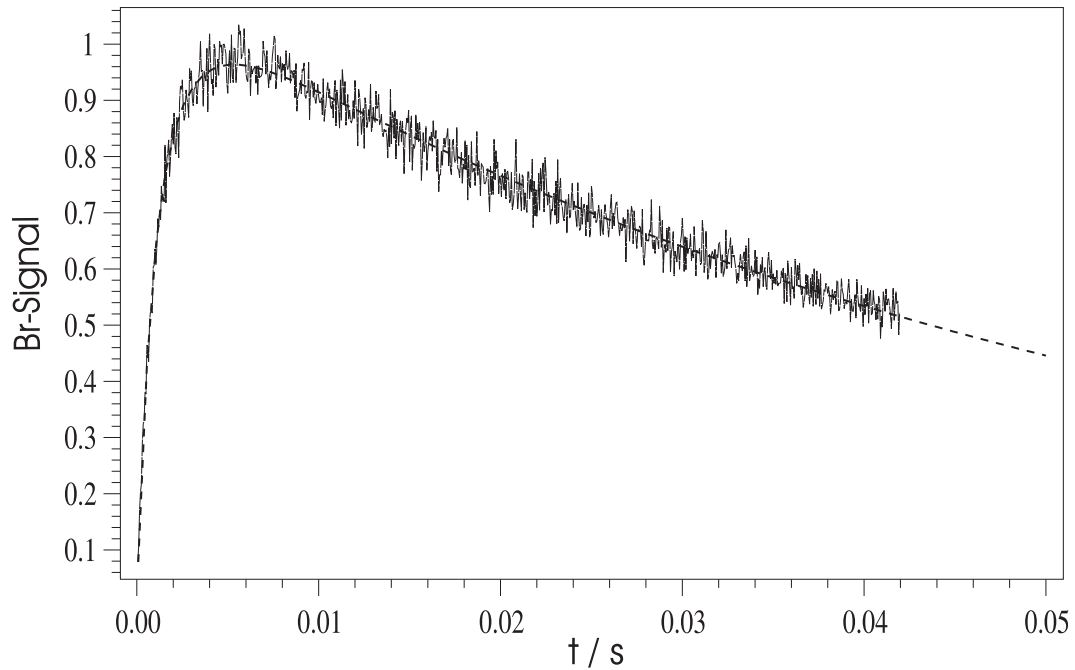


Abbildung 4.9: Bromresonanzfluoreszenz-Signal, Photolyse von Aceton bei 266 nm und Titration mit Br<sub>2</sub>

4.9). Die beiden Reaktionen (mit  $k'_b$  und  $k'_c$  als Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für 4.22 und 4.23)



sind für die Bildung der Bromradikale verantwortlich. Der Abfall der Bromprofile wird hauptsächlich durch Diffusion (Geschwindigkeitskonstante  $k_a$ ) verursacht. Die Anpassung dieser Signale unter Berücksichtigung obiger Prozesse erfolgte nach folgender Gleichung triexponentieller Form

$$[\text{Br}]_t = A \cdot (2 \cdot \exp(-k_a \cdot t) - \exp(-k'_b \cdot t) - \exp(-k'_c \cdot t)) \quad (4.24)$$

Da nun bei 298 K  $k'_c \approx 2,8 \cdot k'_b$  gilt ( $k'_b = 1,08 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k'_c = 3,86 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), konnte die Anpassungsgleichung zu

$$[\text{Br}]_t = A \cdot (2 \cdot \exp(-k_a \cdot t) - \exp(-k'_b \cdot t) - \exp(-2,8 \cdot k'_b \cdot t)) \quad (4.25)$$

mit drei Parametern vereinfacht werden. Durch Anpassung der Bromfluoreszenzsignale wurde  $A$  am Maximum bestimmt.  $A$  ist proportional zur maximalen Bromatomkonzentration  $[\text{Br}]_{\text{max}}$ . Die Proportionalitätskonstante, d. h. die Skalierung, erfolgt durch die Referenzreaktion mit  $\text{Cl}_2$ . Der chemische Aktinometer  $\text{Cl}_2$  wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen möglichst kurz darauf photolysiert und mit Brom titriert. Das dabei aufgenommene Bromfluoreszenzsignal wurde mit einer leicht modifizierten Anpassungsgleichung analysiert

$$[\text{Br}]_t = 2 \cdot A \cdot (\exp(-k_a \cdot t) - \exp(-k'_d \cdot t)). \quad (4.26)$$

Die Bromradikalbildung erfolgt hierbei nur über die Reaktion



$k_a$  und  $k'_d$  sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Diffusion und für die Reaktion 4.27. Beide Anpassungsfunktionen erfassten die Daten gut. So wurde durch die Anpassung  $A$  bestimmt, das nicht nur proportional ist zu  $[\text{Br}]_{\text{max}}$  sondern auch zu  $[\text{CH}_3]_0$  und  $[\text{CH}_3\text{CO}]_0$ , da gilt  $[\text{Br}]_{\text{max}} = [\text{CH}_3]_0 + [\text{CH}_3\text{CO}]_0$ .

### Die Korrekturen zur Berechnung der Quantenausbeute $\Phi_{\text{diss}}$

Die gemessenen Bromfluoreszenzsignale wurden als direkt proportional zur Bromradikalkonzentration ( $[\text{Br}]$ ), d. h. zur Methyl- und Acetylradikalkonzentration, durch Experimente nachgewiesen. Es galt durch experimentelle Bedingungen zu gewährleisten, dass die gemessenen Bromsignale tatsächlich Methyl- und Acetylradikalkonzentration wiedergaben. Ohne Aceton bzw. Chlor im Reaktionssystem konnten keine Bromsignale erzeugt werden. Das spricht dafür, dass die Bromradikale tatsächlich chemisch durch die Reaktionen 4.22 und 4.23 bzw. 4.27 entstehen und nicht durch Photolyse von  $\text{Br}_2$ . Der Absorptionsquerschnitt von  $\text{Br}_2$  bei 266 nm ist tatsächlich sehr klein ( $\sigma^{265} = 2,29 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [134]).

Die Absorption der Bromfluoreszenz durch die vorhandenen Reaktanden ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  und Aceton) kann zur Verminderung des Bromfluoreszenzsignals führen. Die Stoßlöschung durch die Reaktanden kann ebenso als Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz auftreten und damit eine kleinere Methyl- und Acetylradikalkonzentration suggerieren als in der Tat vorlag.

### Die Korrekturen wegen Absorption der Fluoreszenz

Die maximale Absorption der Bromfluoreszenz wird für Aceton,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  bei der Bromfluoreszenzwellenlänge unter Berücksichtigung der in den Experimenten verwendeten Konzentrationen berechnet. Demzufolge betrug die Reabsorption der Br-Resonanzfluoreszenz durch  $\text{Br}_2$ -Moleküle weniger als 0,001 %. Ebenso handelte es sich bei der Absorption der Bromfluoreszenz durch Aceton um weniger als 4 % und durch Chlor weniger als 0,03 %.

### Die Korrekturen wegen Stoßlöschung der Fluoreszenz

Das gemessene Br-Signal verhielt sich bei  $[\text{Br}_2] < 6 \times 10^{12}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  linear zur  $[\text{Br}_2]$ . Im Konzentrationsbereich von  $3 \times 10^{13}$  bis  $1 \times 10^{14}$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  wurde keine Abhängigkeit des Br-Signals von der  $\text{Br}_2$ -Konzentration festgestellt, so dass die Experimente in diesem Bereich durchgeführt wurden. Das bedeutet, dass in dem hier verwendeten Konzentrationsbereich sowohl alle Methyl- und Acetylradikale vollständig durch  $\text{Br}_2$  titriert wurden und dass zugleich keine Stoßrelaxation der angeregten Br-Radikale durch  $\text{Br}_2$ -Moleküle als Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz stattfand.

Eine weitere Korrektur war für Konkurrenzprozesse zur Bromfluoreszenz durch Stöße mit Aceton- oder Chlormolekülen notwendig. Die Abhängigkeit des Br-Resonanzsignals von der Aceton- bzw. Chlorkonzentration wurde bestimmt. Mit deren Hilfe wurden die  $[\text{Br}]$  ohne Stoßlöschung, d. h.  $[\text{Aceton}] = 0$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$  und  $[\text{Cl}_2] = 0$  Teilchen  $\text{cm}^{-3}$ , extrapoliert.

Schließlich wurde  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton})$  relativ zur  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)$  bei 266 nm bestimmt (siehe Abs. 2.3).  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton})$  wurde nach Gleichung 2.31 berechnet. In der Abbildung 4.10 ist  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton})$  gegen den Druck aufgetragen.  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton})$  ist im gesamten gemessenen Bereich druckunabhängig. Es wurde  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton}) = 0,92 \pm 0,07$  erhalten. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass fast alle angeregte Acetonmoleküle bei 266 nm zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  zerfallen.

### 4.3.3 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Sowohl  $\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton})$  als auch  $\Phi_{\text{CH}_3}^{266}$  verhalten sich druckunabhängig und werden mit fast 1 bestimmt. Diese beiden Ergebnisse bestätigen einander und in der Literatur finden sich ähnliche Beispiele.

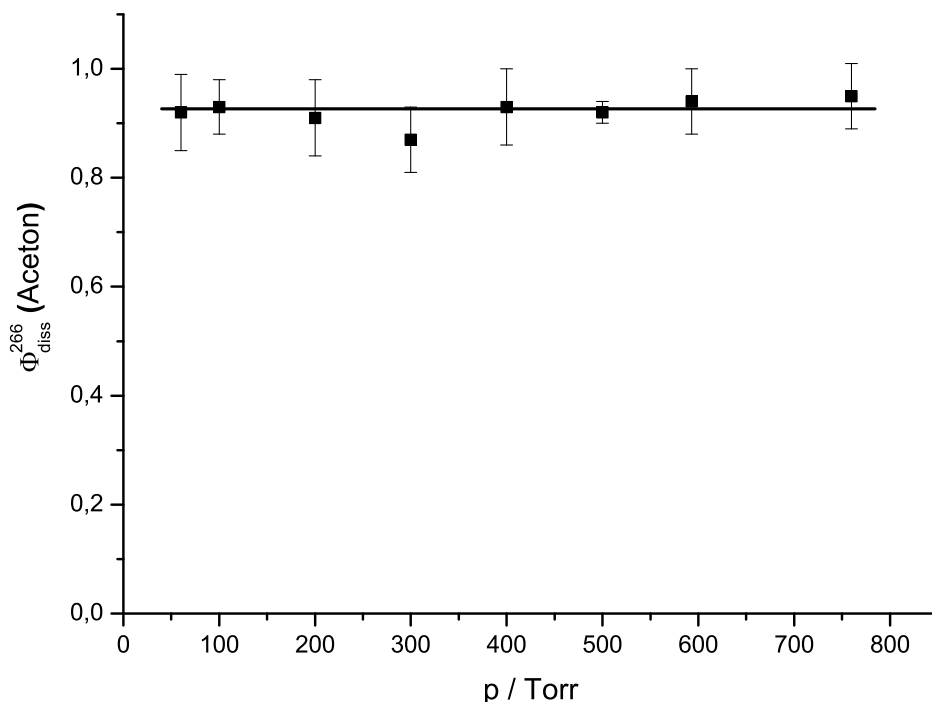


Abbildung 4.10: Druckabhängige Quantenausbeuten für Photodissoziation von Aceton bei 266 nm, Fehler statistisch  $2\sigma$ , siehe Tabelle A.4 im Anhang für Datenwerte

Eine druckunabhängige Quantenausbeute für  $\text{CH}_3$  von  $\approx 1$  bedeutet, dass die bei 266 nm gebildeten Acetylradikale nicht genügend Energie besitzen, um zu dissoziieren. Ein 266 nm-Photon besitzt  $449 \text{ kJ mol}^{-1}$  Energie, d. h.  $101 \text{ kJ mol}^{-1}$  verbleiben nach der primären Dissoziation des Acetonmoleküls um auf  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  umverteilt zu werden (siehe Tab. 4.2). Nach Martinenz-Nunez *et al.* besitzt das angeregte Acetylradikal bei 266 nm  $17\text{--}25 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger Energie als  $\text{CH}_3\text{CO}$  nach Photolyse bei 248 nm [200]. Die Acetylradikale besitzen damit bei 266 nm max.  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies ist erheblich weniger als die Barriere zur Dissoziation für  $\text{CH}_3\text{CO}$  ( $70\text{--}80 \text{ kJ mol}^{-1}$  [141, 172, 183, 194–197]). Dadurch ist die Dissoziation der Acetylradikale fast unmöglich und wird auch in dieser Arbeit übereinstimmend nicht beobachtet. Waits *et al.* weisen nach Photolyse bei 266 nm im Molekularstrahl (MPI-TOFMS) kein CO nach [188]. Nach dieser Studie verbleibt von der Überschussenergie von  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  etwa 52 % als Translation. Die übrigen  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  sind nach Waits *et al.* nicht ausreichend, um die Barriere von  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Acetyldissoziation zu überschreiten. Eine weitere Studie, die diese Ergebnis bestätigt ist die von

	Energie [kJ / mol]	Referenz
Barriere ( $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$ )	70 - 80	[141, 172, 183, 194–197]
$D_0(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)$	354,2	[173, 198]
$E_{\text{int}}(\text{Ac})$	6,3	[182, 198]
$E_{\text{ph}}(266 \text{ nm})$	449	
$E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3) + E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3\text{CO})$	58 - 61	[188, 203]
$E_{\text{int}}(\text{CH}_3)$	7 - 20	[200]
$E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO})$	35 - 57	[188, 200]

Tabelle 4.2: Relevante Energien für die Photolyse von Aceton bei 266 nm

Gierczak *et al.*. Bei 266 nm bestimmen sie zwischen 150 und 760 Torr eine druckunabhängige Gesamtquantenausbeute  $\Phi_{\text{diss}}$  für Aceton von fast 1. Ebenso konnten Hancock *et al.* kein CO bei 266 nm nachweisen [203] und finden etwa ebenso viel Translationsenergie für die Produktradikale wie Waits *et al.* ( $\approx 58 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Daraus schlussfolgerten sie, dass das Acetylradikal nicht genügend Energie für die Dissoziation besitzt.

Es gibt aber auch Studien, die das beobachtete Ergebnis von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{266} \approx 1$  widerlegen. So beträgt nach Gandini *et al.* in reinem Aceton bei 13,5 Torr  $\Phi_{\text{CO}}$  bei 265 nm mindestens 0,16 [160]. Sie bestimmen CO über Resonanzfluoreszenz und das Badgas unterscheidet sich von dem in dieser Arbeit ( $\text{N}_2$ ). Da Aceton effektiver ist als  $\text{N}_2$  bezüglich Stoßlöschung von  $\text{CH}_3\text{CO}$  ist das Ergebnis überraschend. In der Studie von Blitz *et al.* wird  $\Phi_{\text{CO}} = 0,37$  bei 266 nm angegeben [12]. In dieser Studie wird  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{248}$  als druckunabhängig angesehen, was dieser Arbeit widerspricht (siehe Abs. 4.2.3). Aufgrund unterschiedlicher Badgase, d. h. ihrer Effektivität bezüglich Stoßlöschung, können beide Studien nicht einwandfrei miteinander verglichen werden (Blitz *et al.* verwenden hauptsächlich He). Mehrere Studien wurden unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt und die Vergleichbarkeit mit ihnen ist, wegen möglicher Sekundärreaktionen mit  $\text{O}_2$  eingeschränkt. Z. B. in der Studie von Meyrahn *et al.* wurden  $\Phi_{\text{CO}}$  und  $\Phi_{\text{PAN}}$ , da PAN ein direkter Indikator für  $\text{CH}_3\text{CO}$  ist, in 1 bar Luft bestimmt [16]. Für  $\Phi_{\text{CO}}$  erhalten sie 0,18 (bei 260 nm) und 0,10 (bei 270 nm) und für  $\Phi_{\text{PAN}}$  0,80 (260 nm) und 0,64 (270 nm). Die Quantenausbeuten für CO widersprechen dem Ergebnis aus dieser Arbeit. Da  $\Phi_{\text{CO}} + \Phi_{\text{PAN}} = 1$  (mit  $\Phi_{\text{PAN}} = \Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$ ) gilt, scheinen hier Sekundärreaktionen, die möglicherweise mit der PAN-Produktion konkurrieren, ein Problem gewesen zu sein (z. B.  $\text{NO} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ , NO ist neben  $\text{NO}_2$  ebenso vorhanden [16]).

Insgesamt lässt sich sagen, dass die druckunabhängige Quantenausbeute für  $\text{CH}_3$  bei 266 nm von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{266} = 0,93 \pm 0,1$  durch mehrere Literaturstudien bestätigt wird. Einige Literaturstudien widersprechen dem Ergebnis und eine Vergleichbarkeit mit diesen Studien ist nur eingeschränkt vorhanden.

## 4.4 Photolyse von Acetylbromid bei 248 nm

Etzler *et al.* untersuchten als erste 1939 die Photolyse von Acetylbromid ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ ) bei 253,7 nm und 265,2 nm [204]. Experimentelle sowie theoretische Studien weisen auf den folgenden Mechanismus für die Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  hin [125, 205, 206].



Dieser Photodissoziationsmechanismus zeigt, dass Acetylbromid als Vorläufermolekül für die Synthese von Acetylradikalen dienen kann.

Die Photolyse von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  erfolgte analog zu der Photolyse von Aceton bei 248 nm. Die Absorptionsquerschnitte von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  bei 248 nm (für die Ermittlung der Quantenausbeute) und 254 nm (für die Konzentrationsbestimmung von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ ) wurden benötigt und daher in dieser Arbeit gemessen. Zunächst wurde ein relatives UV-Absorptionsspektrum von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  aufgenommen und anschließend wurde das Spektrum mittels des in einem zweiten Experiment bestimmten Absorptionsquerschnitts bei 248 nm skaliert.

### 4.4.1 Bestimmung des Absorptionsspektrums des $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$

Für die Messung des UV-Absorptionsspektrums wurde flüssiges Acetylbromid (Aldrich, 99,9 %) zunächst durch Destillation (Freeze-pump-thaw Zyklen) gereinigt. In Drücken zwischen 0,1 und 2 Torr wurde Acetylbromid in die 54 cm-Photolysezelle expandiert. Bei 296 K wurden relative Spektren zwischen 210 und 305 nm mittels eines 0,25 m Monochromators, der mit einem 1054 Pixel Diodenarraydetektor verbunden war, aufgenommen. Als Analyselichtquelle diente eine Xenonlampe. Abbildung 4.11 zeigt das aufgenommene UV-Absorptionsspektrum von Acetylbromid.



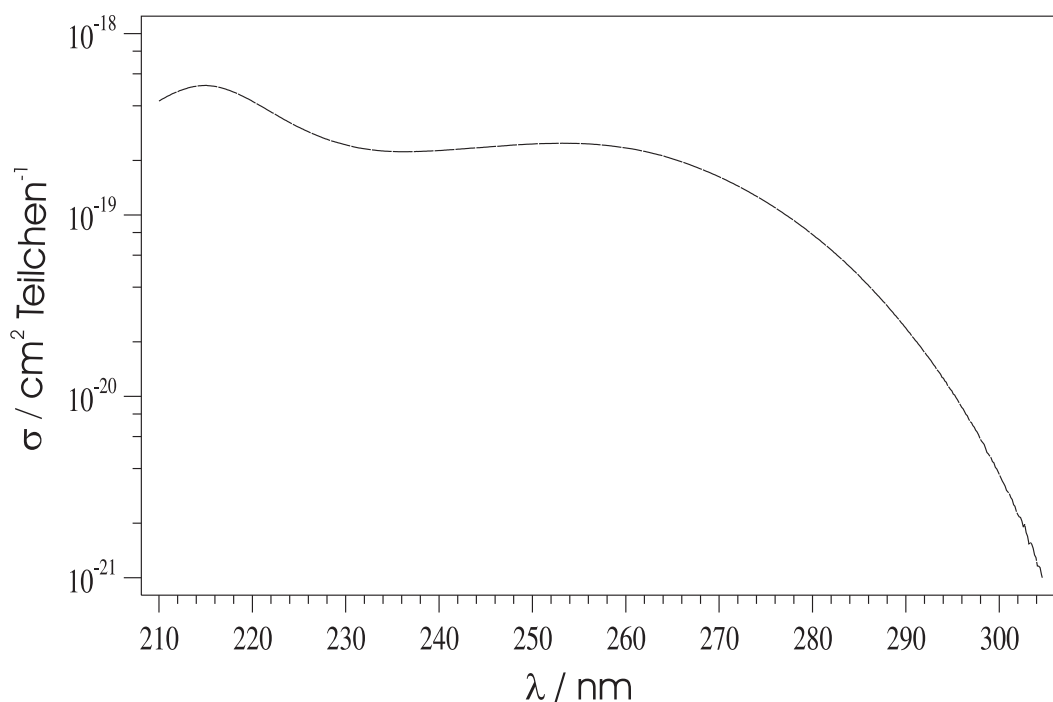


Abbildung 4.11: UV-Absorptionsspektrum von Acetylbromid

#### 4.4.2 Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ bei 248 nm

Um das Absorptionsspektrum auf absolute Werte für  $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}}$  zu skalieren wurde der Absorptionsquerschnitt bei 248 nm in einem Lambert-Beer-Experiment bestimmt. Die experimentelle Durchführung ist ähnlich wie bei der Aufnahme des UV-Absorptionsspektrums von Glykolaldehyd und kann dort nachgelesen werden (siehe Abs. 2.1.2). An dieser Stelle werden nur die Unterschiede erwähnt. Als Analyselichtquelle diente die Xenonlampe. Es wurden mit und ohne  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  jeweils  $I$  und  $I_0$  aufgenommen und einige Sekunden gemittelt. Als Detektor wurde ein 0,5 m Monochromator mit einem PMT eingesetzt und es wurde für PMT Dunkelstrom und Streulicht korrigiert. Insgesamt wurden etwa 30  $I/I_0$ -Paare bei unterschiedlichen Drücken aufgenommen. In einer Lambert-Beer-Auftragung wurde  $\text{OD}_{248}$  ( $=\ln(I_0/I)$ ) versus Acetylbromidkonzentration (aus  $p$ ) abgebildet (siehe Abb. 4.12). Aus der Steigung wurde  $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}}^{248} = 2,43 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  erhalten. Mit diesem Wert wurde das Spektrum 4.11 skaliert. Anschließend konnte dadurch dann  $\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}}^{254}$  abgelesen werden.

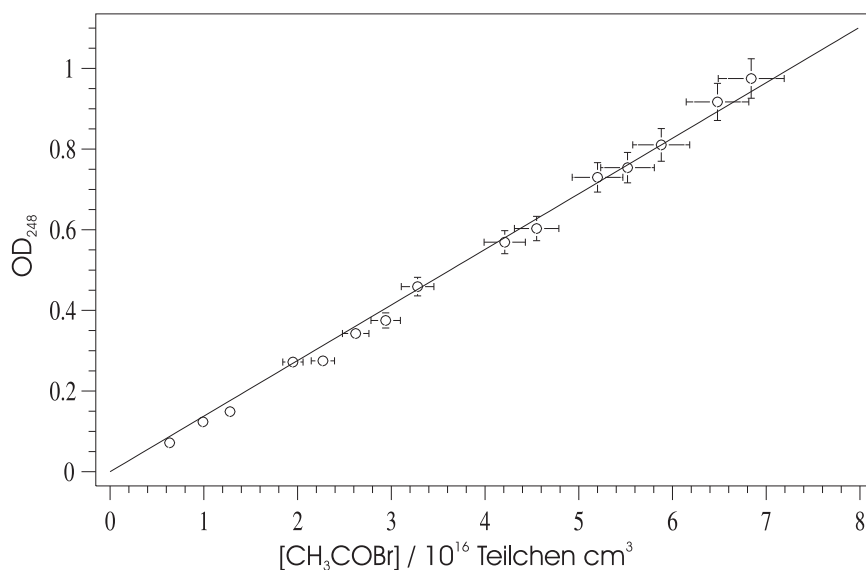


Abbildung 4.12: Absorptionsquerschnitt von Acetylbromid bei 248 nm

#### 4.4.3 Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von CH<sub>3</sub> bei 248 nm

Zwischen 50 und 1200 Torr wurden verschiedene  $OD_0^{216,4}$  aufgenommen. Bei 222 nm konnte kein CH<sub>3</sub>CO detektiert werden. Bei 400 und 1007 Torr wurde die Photolyse von Acetylbromid unter Verwendung von CH<sub>3</sub>I als chemischen Aktinometer durchgeführt. Die optischen Dichten bei den anderen Drücken  $OD_0^{216,4}$  wurden relativ zu entweder  $OD_0^{216,4}$  (400 Torr) oder  $OD_0^{216,4}$  (1007 Torr) in Quantenausbeuten für CH<sub>3</sub> umgewandelt. Abbildung 4.13 zeigt  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  versus Druck. Nur für die beiden  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  bei 400 und 1007 Torr wurde der Fehler durch Propagation berechnet und auch aufgetragen. Für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  wird durch lineare Anpassung ein druckunabhängiger Wert von  $0,92 \pm 0,1$  erhalten. Die Photolyse von CH<sub>3</sub>C(O)Br unterscheidet sich ein wenig von der Photolyse von Aceton. Im primären Photodissoziationsschritt entsteht zunächst kein CH<sub>3</sub>-Radikal wie bei Aceton, da zunächst die C-Br-Bindung gebrochen wird [125, 205]. Ein Methylradikal sowie ein CO können erst durch Dissoziation des angeregten Acetylradikals gebildet werden. Die druckunabhängige Quantenausbeute für CH<sub>3</sub> von  $0,92 \pm 0,1$  deutet daraufhin, dass bei diesen experimentellen Bedingungen ( $< 100 \mu\text{s}$ ) fast alle CH<sub>3</sub>CO dissoziieren. Das jegliche Fehlen eines TAS-Signals bei 222 nm unterstreicht diese Annahme. Dabei muss erwähnt werden, dass aufgrund des relativ niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{248}$  bis zu 0,15 nicht detektierbar gewesen wäre.

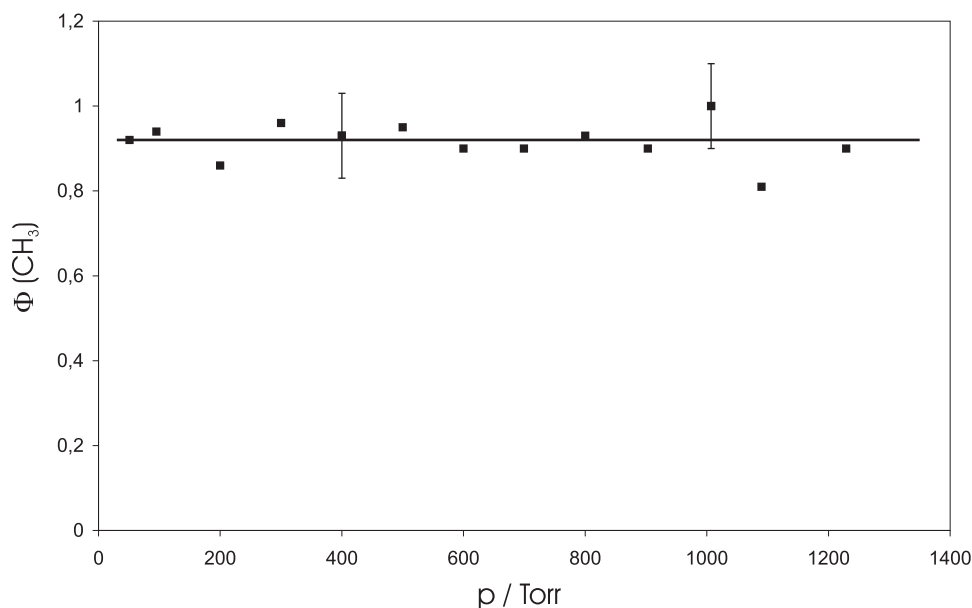


Abbildung 4.13: Druckabhängige Quantenausbeuten von  $\text{CH}_3$  für Photolyse von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  bei 248 nm, Fehler nur bei 400 Torr und 1007 Torr, da diese relativ zur Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  bestimmt, Fehler beinhaltet systematischen Fehler für  $\sigma(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br})$ , siehe Tabelle A.1 im Anhang für Datenwerte

#### 4.4.4 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Bei der Photolyse von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  werden alle  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Radikale mit genügend Überschussenergie gebildet, um die Barriere zur Dissoziation ( $70 - 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zu überschreiten. Lane *et al.* betrachteten die Photolyse von Acetylbromid bei 266 nm und 277 nm [205]. Sie stellen keinen Unterschied bei der Photolyse von beiden Wellenlängen fest. Bei 266 nm ( $\approx 450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ermitteln sie  $181 \text{ kJ mol}^{-1}$  Überschussenergie für die Photofragmente aus Reaktion 4.28 (Dissoziationsenergie von C-Br-Bindung:  $268,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  [125]). Sie geben eine durchschnittliche Überschussenergie für  $\text{CH}_3\text{CO}$  bzw.  $\text{Br}^\#$  von  $106 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $72 \text{ kJ mol}^{-1}$  an. Dies ist mehr als die  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die das Acetylradikal für Dissoziation benötigt. Lane *et al.* weisen sekundäres  $\text{CH}_3$  nach, ohne eine Ausbeute dafür zu bestimmen. Lee *et al.* betrachteten die Photodissoziation von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  bei 234 nm und ermittelten die Ausbeute an Spin angeregten  $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})(\text{Br}^\#)$  als  $\Phi_{\text{Br}^\#} = 0,37$  [125]. Ca. 35 % der Überschussenergie wurde im Bromradikal (sowohl für Br als auch für  $\text{Br}^\#$ ) als Translationsenergie gefunden [125].

## 4.5 Photolyse von Aceton bei 193 nm

### 4.5.1 Bestimmung von druckabhängigen optischen Dichten für Methylradikale $OD_0^{216,4}(\text{CH}_3)$

Die Photolyse von Aceton bei 193 nm diente als Test, um zu zeigen, dass die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  nicht auf experimentelle Artefakte beruht. In diesen Experimenten bei 193 nm wurden keine Quantenausbeuten  $\Phi_{\text{CH}_3}$  bestimmt. Nach der Photolyse von Aceton wurden zwischen 54 und 800 Torr optische Dichten für Methylradikalbildung bei 216,4 nm gemessen. Es konnte kein TAS-Signal bei 222 nm aufgenommen werden. Die transienten Absorptionssignale wurden wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben analysiert und  $OD_0^{216,4}(\text{CH}_3)$  bestimmt. Parallel zur Aufnahme der TAS-Signale wurde die Laserfluenz mit der Photodiode beobachtet und die Acetonkonzentration bei 184,9 nm in der Absorptionzelle bestimmt.  $OD_0^{216,4}(\text{CH}_3)$  wurde um Acetonkonzentrations- und Laserfluenzänderung korrigiert und gegen den Druck aufgetragen (siehe Abb. 4.14). Die Aussagekraft

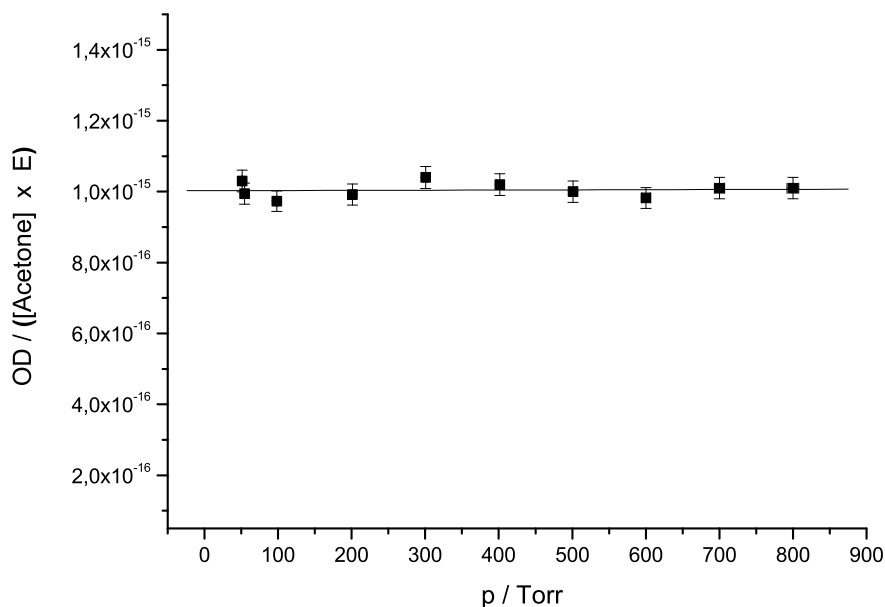


Abbildung 4.14: Druckabhängige optische Dichten für Methylradikale  $OD_0^{216,4}(\text{CH}_3)$  für Photolyse von Aceton bei 193 nm,  $OD_0^{216,4}(\text{CH}_3)$  korrigiert für Acetonkonzentrations- und Laserfluenzänderung

der Abbildung 4.14 ist rein qualitativ. Die Abbildung 4.14 zeigt, dass  $\text{OD}_0^{216,4}(\text{CH}_3)$  nicht abhängig ist vom Druck. Damit ist  $\Phi_{\text{CH}_3}$  bei 193 nm ebenso druckunabhängig.

### 4.5.2 Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Bei 193 nm werden die Methylradikale auch in höheren Schwingungszuständen ( $v > 0$ ) produziert. Aber die Relaxation zu  $v = 0$  ist schnell [190]. Insofern kann ausgeschlossen werden, dass durch die Relaxation thermisch angeregter  $\text{CH}_3$ -Radikale auf einer langsamen Zeitskala die Methylkonzentrationsprofile beeinflusst werden und die betrachtete Druckabhängigkeit verfälschen. Bei niedrigeren Photolysewellenlängen kann dann erst recht auf eine schnellere thermische Relaxation möglicher schwingungsangeregter  $\text{CH}_3$ -Radikale geschlossen werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Photolyse von Aceton bei 193 nm fast vollständig ( $\approx 95\%$  [163, 169, 187]) zur Bildung von zwei  $\text{CH}_3$ -Radikalen führt (siehe Reaktion 4.6). Nach Lightfoot *et al.* ist  $\text{CH}_3\text{CO} / \text{CH}_3 < 1\%$  (Zeitskala:  $\approx 1$  ms [163]). Damit stimmt das Ergebnis aus dieser Studie bezüglich der Druckabhängigkeit mit der Literatur überein.

Die in diesem Experiment erzeugten Acetylradikale sind vergleichbar mit denen aus der Photolyse von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  bei 248 nm (siehe Abs. 4.4). Bei 193 nm werden die primären Produktradikale mit  $266 \text{ kJ mol}^{-1}$  Überschussenergie produziert (vergleichbarer Wert bei 248 nm:  $181 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach Lane *et al.* [205]). In beiden Fällen besitzen die Acetylradikale ausreichend Energie, um vollständig die Barriere zu überschreiten.

## 4.6 Photolyse von MEK bei 248 nm

Die Photolyse von Methylethylketon kann über drei verschiedene Reaktionskanäle ablaufen (siehe Abs. 1.4 Reaktionen 1.16-1.18), die zur Bildung von neben  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$  auch zu  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$  führen können. Entsprechend der Bildungsenthalpien können alle drei Reaktionskanäle bei 248 nm thermodynamisch erreicht werden. Nach der Produktstudie von Raber *et al.* [72] unter atmosphärischen Bedingungen wird der Reaktionskanal, der zur Bildung von  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  führt als Hauptreaktionskanal (80-90%) identifiziert und die beiden anderen als weniger wichtig erachtet (5-10%). Analog

zu den Acetonexperimenten ist hier ebenso für die Ermittlung der reinen Methylabsorption bei 216,4 nm eine Korrektur für alle anderen absorbierenden Spezies erforderlich. Für das Ethylradikal existieren zwar einige Literaturstudien, aber wegen kontroverser Ergebnisse (Struktur und Intensität des Spektrums) wurde der Absorptionsquerschnitt von  $C_2H_5$  bei 216,4 nm und bei 222 nm neu gemessen [207–211]. Eine ausführliche Diskussion der Literaturstudien folgt im nächsten Abschnitt.

#### 4.6.1 Bestimmung des Absorptionsquerschnitts des $C_2H_5$ -Radikals bei 216.4 nm und 222 nm

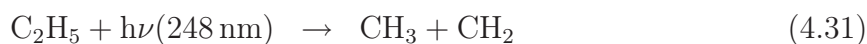
Die Durchführung dieses Experiments ähnelt im Wesentlichen sehr der Bestimmung des Absorptionsquerschnitts von Methyl bei 216,4 nm ( $\sigma^{216,4}(CH_3)$ ) und wird aufgrundessen - mit Beschränkung auf Unterschiede - hier verkürzt dargestellt (siehe Abs. 4.2.2). Statt  $CH_3I$  wurde in diesem Experiment  $C_2H_5I$  bei 248 nm nach Gleichung



photolysiert und bei 216,4 nm bzw. 222 nm und -zeitlich möglichst kurz darauf- bei 265 nm detektiert. Dabei wurde angenommen, dass die Quantenausbeute für die Photodissoziation für  $C_2H_5I$  (wegen der Ähnlichkeit mit  $CH_3I$ ) bei 248 nm 1 ist. Bei 216,4 nm (bzw. 222 nm) wurde die Bildung von  $C_2H_5$  zeitlich verfolgt und bei 265 nm der Abbau von  $C_2H_5I$ . Interferenz durch  $C_2H_5I$ -Absorption bei 216,4 nm (bzw. 222 nm) ( $\sigma^{215}(C_2H_5I) = 4,56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  bzw.  $\sigma^{220}(C_2H_5I) = 6,18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [212] versus  $\sigma^{216,4-222}(C_2H_5) \approx 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [209]) oder durch  $C_2H_5$ -Absorption bei 265 nm ( $\sigma^{260}(C_2H_5) = 7,65 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [209] versus  $\sigma^{265}(C_2H_5I) = 1,059 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [212]) ist nicht zu befürchten. Die Ethylabsorption nimmt zu 265 nm weiter ab. Durch Variation der Laserfluenz wurden mehrere  $OD_0^{216,4}/OD^{265}$ - bzw.  $OD_0^{222}/OD^{265}$ -Paare aufgenommen und gegeneinander abgebildet (vgl. Abb. 4.2.2 für  $CH_3$ ). Wegen der um eine Größenordnung kleineren Absorptionsquerschnitte wurden hier größere Laserfluenzen eingesetzt ( $\sigma^{216,4}(CH_3)/\sigma^{222}(C_2H_5) \approx 10$ ), um ädequate optische Dichten zu erhalten. Als Steigung der Auftragung  $OD^{265}$  vs.  $OD_0^{216,4}$  bzw.  $OD^{265}$  vs.  $OD_0^{222}$  wurden relative Absorptionsquerschnitte  $\sigma^{216,4}(C_2H_5)/\sigma^{265}(C_2H_5I) = 2,8 \pm 0,6$  bzw.  $\sigma^{222}(C_2H_5)/\sigma^{265}(C_2H_5) = 2,4 \pm 0,5$  erhalten. Mit dem evaluier-

ten Absorptionsquerschnitt von  $\sigma^{265}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 1,059 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  [212]) werden  $\sigma^{216,4}(\text{C}_2\text{H}_5) = (3,0 \pm 0,7) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  und  $\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5) = (2,5 \pm 0,6) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  berechnet. Der Fehler beinhaltet ebenso einen systematischen Fehler von ca. 5 % für  $\sigma^{265}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$ .

In einem weiteren Experiment wurde das relative Spektrum von  $\text{C}_2\text{H}_5$  durch Messung von optischen Dichten zwischen 215 und 222 nm aufgenommen. Bei niedrigen Laserfluenzen wurde  $\sigma^{216,4}(\text{C}_2\text{H}_5) \approx \sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5)$  erhalten, was mit obigem Ergebnis übereinstimmt. Jedoch bei hohen Laserfluenzen wurden erheblich höhere optische Dichten bei 216,4 nm erhalten als bei 222 nm. Die Struktur des Spektrums bei 216,4 nm erinnert an das Methylspektrum und lässt vermuten, dass möglicherweise  $\text{C}_2\text{H}_5$  durch ein zweites Photon zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  nach Gleichung



photolysiert wird. Verunreinigung durch  $\text{CH}_3$  im Ethylspektrum könnte die hohe Intensität bei etwa 216 nm verursachen.

## Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Wie bereits erwähnt, liefert die Literatur kontroverse Absorptionsquerschnitte zum Ethylradikal. Wendt *et al.* wies bereits 1960 in vier verschiedenen Reaktionssystem die gleiche, breite Absorptionsbande bei  $(206 \pm 1) \text{ nm}$  nach [213]. Parkes *et al.* und Adachi *et al.* bestimmten eine relativ breite und strukturlose Absorptionsbande zwischen 230 und 260 nm [207, 208]. Zwar ähneln sie sich in der Struktur aber das Maximum bei etwa 247 nm ist bei Adachi *et al.* um ca. einen Faktor 1,5 höher. Diese beiden Absorptionsbanden - bei ca. 205 nm und 245 nm wurden durch die UV-Absorptionsspektren des Ethylradikals von Munk *et al.* und Fagerstrom *et al.* bestätigt [209, 210]. Diese beiden Spektren ähneln sich sehr in Lage und Intensität der beiden Maxima. Eine kleine Ausnahme ist hier zu erwähnen. Gerade im UV-Spektrum von Munk *et al.* und auch ein wenig weniger intensiv im UV-Spektrum von Fagerstrom *et al.* kann ein starker Ausreißer bei  $\approx 216 \text{ nm}$  beobachtet werden. Das oben beschriebene Experiment hilft hierbei diesen Peak als mögliche  $\text{CH}_3$ -Verunreinigung zu identifizieren. In der aktuellsten Studie von Atkinson *et al.* werden mittels Cavity Ring Down Spektroskopie die Absorptionsquerschnitte von  $\sigma^{220}(\text{C}_2\text{H}_5) = (2,52 \pm 0,42) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  und

$\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5) = (2,06 \pm 0,42) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Teilchen}^{-1}$  bestimmt [135]. Im Rahmen der Fehler stimmt diese Studie in Größe und Verhältnis von  $\sigma^{220}(\text{CH}_3)$  zu  $\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5)$  am besten mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit überein.

Die in diesem Teil bestimmten Absorptionsquerschnitte wurden dafür genutzt um die TAS-Signale bei 216,4 nm zu korrigieren und die reine Methylabsorption zu erhalten. Da die Ethylabsorptionsquerschnitte allesamt (216,4 nm, 220 nm und 222 nm) um einen Faktor 10 kleiner sind als  $\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$ , konnte die Korrektur nicht allzu groß sein. Insofern war eine akkuratere Bestimmung der Absorptionsquerschnitte nicht unbedingt nötig.

#### 4.6.2 Korrektur der TAS - Signale bei 216,4 nm für Absorption durch das Propionylradikal

Folgende Annahme wurde im Fall des Propionylradikals ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ) wegen fehlender Literaturstudien gemacht. Es wurde vermutet, dass der Absorptionsquerschnitt von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$  bei 216,4 und 222 nm dem des Acetylradikals annähernd entspricht. Die ähnliche Struktur mag diese Annahme zum Teil berechtigen. Analog wie beim Acetonexperiment wird hier die Korrektur off-peak bei 222 nm für alle absorbierenden Spezies (außer  $\text{CH}_3$ , welches bei 222 nm definitiv nicht mehr absorbiert, siehe UV-Spektrum Abb. 2.6) durchgeführt.

$$\text{OD}^{216,4}(\text{CH}_3) = \text{OD}^{216,4} - f \cdot \text{OD}^{222} \quad (4.32)$$

$f$  ist hierbei der Korrekturfaktor, der die unterschiedlichen Absorptionsquerschnitte der absorbierenden Spezies bei 216,4 nm und 222 nm berücksichtigt.

$$f = \frac{(1 + \alpha) \cdot \sigma_{\text{RCO}}^{216,4} + \sigma_{\text{RCO}}^{216,4}}{(1 + \alpha) \cdot \sigma_{\text{RCO}}^{222} + \sigma_{\text{RCO}}^{222}} \quad (4.33)$$

$\alpha$  ist das Verzweungsverhältnis zum Propionylbildungskanal 1.16. Da der Ethylabsorptionsquerschnitt bei den betrachteten Wellenlängen (216,4 nm und 222 nm) sehr klein ist (s. o.) führt eine Vernachlässigung von diesem zu einem Korrekturfaktor der sogar vom Verzweungsverhältnis  $\alpha$  unabhängig ist.

$$f = \frac{\sigma_{\text{RCO}}^{216,4}}{\sigma_{\text{RCO}}^{222}} \quad (4.34)$$



Es wird empirisch  $f = 1,14 \pm 0,01$  erhalten (d. h. für  $\alpha = 0,9$  ist  $f = 1,13$  und für  $\alpha = 0,1$  ist  $f = 1,15$ ). Damit wurden nun alle Korrekturfaktoren identifiziert und es konnten die druckabhängigen Quantenausbeuten von  $\text{CH}_3$  durch die Photolyse von MEK bei 248 nm bestimmt werden.

### 4.6.3 Bestimmung der druckabhängigen Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 248 nm

Analog zu den Acetonexperimenten wurde auch für MEK zwischen 5 und 1500 Torr Quantenausbeuten für die Methylbildung bei 248 nm bestimmt. Dies erfolgte relativ zur Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 248 nm. Die Gleichung 2.21 für die Acetonphotolyse wurde für MEK zur Berechnung von  $\Phi_{\text{MEK}}(\text{CH}_3)$  übertragen

$$\Phi_{\text{MEK}}(\text{CH}_3) = \frac{\text{OD}_{\text{MEK}}(\text{CH}_3) \cdot I_{0,\text{CH}_3\text{I}} \cdot \sigma_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot [\text{CH}_3\text{I}]}{\text{OD}_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3) \cdot I_{0,\text{MEK}} \cdot \sigma_{\text{MEK}} \cdot [\text{MEK}]} \quad (4.35)$$

Die Linearität zwischen den gemessenen  $\text{OD}(\text{CH}_3)$  und der MEK-Konzentration (bei konstanter Laserfluenz) bzw. der Laserfluenz (bei konstanter MEK-Konzentration) wurde für die verwendeten optischen Dichten überprüft. Die Gleichung 2.21 gilt nur, wenn  $\text{OD}(\text{CH}_3)$  linear von der MEK-Konzentration und der Laserfluenz abhängig ist. In der Abbildung 4.15 wurden die druckabhängigen Quantenausbeuten aufgetragen. Die Fehler wurden wie bei der Acetonphotolyse durch Propagation der Fehler für die Messgrößen und der Literaturwerte ermittelt (siehe Abs. 4.2.3). Die Methylquantenausbeuten nehmen von 0,48 (bei  $\approx 7$  Torr) zu 0,19 ( $> 1000$  Torr) asymptotisch ab. Damit wird auch hier wie bei der Acetonphotolyse bei 248 nm eine Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  - wenn auch schwächer - beobachtet.

Die erhaltenen Daten wurden ebenso wie bei der Acetonphotolyse bei 248 nm anhand der beiden Analysemethoden - mit einer exponentiellen Anpassungskurve und einer Kurve nach Stern-Volmer - weiterhin untersucht. Das Ziel war das gleiche:  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  gegen 0 Torr zu extrapolieren und möglichst mechanistische Erkenntnisse zu gewinnen. Dabei wurden beiden Anpassungsgleichungen für MEK etwas verändert. Es wird analog zu Aceton angenommen, dass die primäre Photodissoziationsquantenausbeute für MEK bei 248 nm 1 und druckunabhängig ist. Jegliche Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  rührt also von der Konkurrenz zwischen Dissoziation und Stoßrelaxation der Acetylradikale her ( $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$  bilden zumindest bei den verwendeten Laserfluenzen kein  $\text{CH}_3$ ). Insofern entspricht die

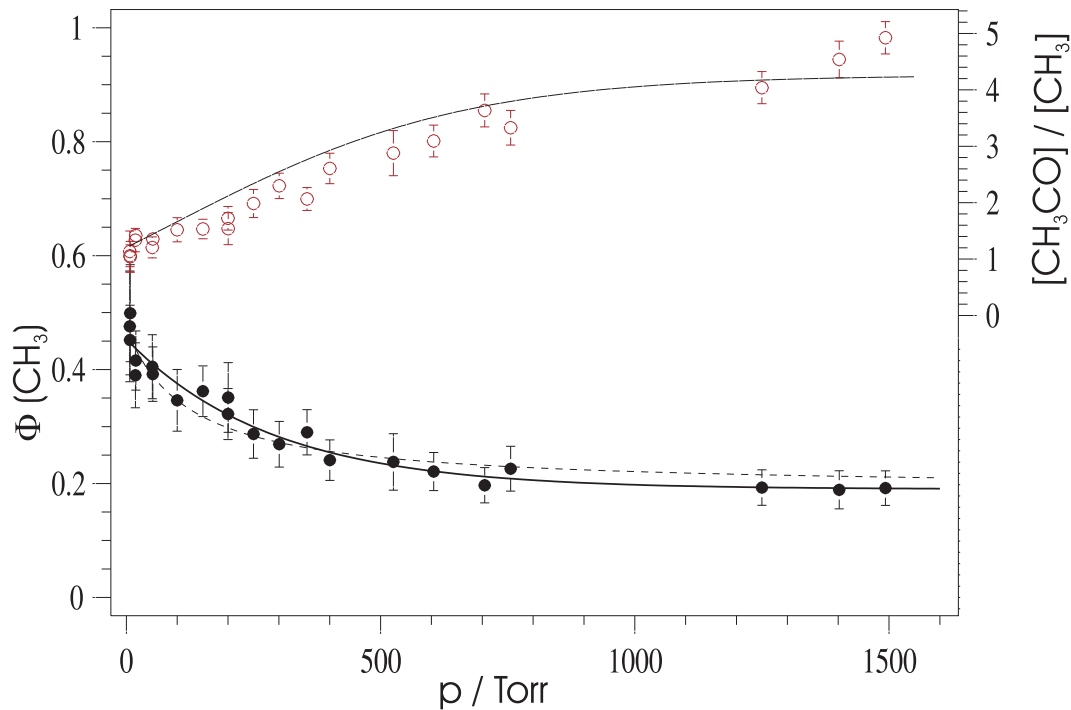


Abbildung 4.15: Druckabhängige Quantenausbeuten von  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}$  und Konzentrationsverhältnis von Acetyl- zu Methylradikalen für Photolyse von MEK bei 248 nm,  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ : schwarze Punkte (Fehler: statistisch  $2\sigma$ ),  $[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$ : rote Kreise (Fehler: statistisch  $2\sigma$ ), untere durchgezogene Linie: Fit nach Gl. 4.14, obere durchgezogene Linie: Vorhersage nach Gl. 4.19 für  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{248}$  mittels  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$ -Daten, gestrichelte Linie: Fit nach Stern-Volmer-Typ-Gleichung 4.18, siehe Tabelle A.5 im Anhang für Datenwerte

Quantenausbeute für  $\text{CH}_3$  bei hohen Drücken, bei denen alle  $\text{CH}_3\text{CO}$  relaxieren und nicht dissoziieren, der Quantenausbeute für das im ersten Photodissoziationsschritt gebildeten Methylradikals (siehe Gl. 1.16). Bei Aceton ist die primäre Quantenausbeute für  $\text{CH}_3$ -Radikale direkt nach dem ersten Photodissoziationsschritt 1 und hier wird zunächst das als ein konstanter Parameter  $c$  in der exponentiellen Anpassungsgleichung festgelegt

$$\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = A_1 \cdot \exp(-k_p \cdot p) + c_2. \quad (4.36)$$

Durch Anpassung (untere durchgezogene Linie, Abb. 4.15) wird  $A_1 = (0,26 \pm 0,03)$ ,  $k_p = (3,5 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ Torr}$  und  $c_2 = (0,19 \pm 0,03)$  erhalten. Da  $c_2$  zugleich das Verzweigungsverhältnis für den Methylbildungskanal ist, lässt sich sagen, dass zu  $\approx 20\%$  der Reaktionskanal 1.16 (zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ) stattfindet. Dies stimmt mit Raber *et al.*

überein, die für die beiden Reaktionskanäle 1.16 und 1.18 zusammen 5-10% beobachten (280-340 nm [72]). Bei 295 K beobachten Romero *et al.* für den Hauptreaktionskanal 1.17 etwa  $1,06 \pm 0,07$  [69].

Die zweite Analyseverfahren nach Stern-Volmer-Typ wurde analog für MEK unter Beachtung obiger Betrachtungen übertragen

$$\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = \beta \cdot \left( 1 + \frac{k_Q \cdot [M]}{k_{\text{diss}}} \right)^{-1} + 0,19. \quad (4.37)$$

Für  $k_Q/k_{\text{diss}}$  wurde  $(8,1 \pm 2,5) \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ , d. h.  $(2,5 \pm 0,8) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Fehler rein statistisch  $2\sigma$ ) erhalten. Ein Vergleich beider Anpassungskurven in der Abbildung 4.15 zeigt, dass die Anpassung nach Stern-Volmer (gestrichelte Linie) die Daten für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  nicht so gut erfasst wie die exponentielle Gleichung 4.36. Dieses Ergebnis der Anpassung wurde genauso für Aceton bei 248 nm erhalten (siehe Abb. 4.5). Ein möglicher Grund für die offensichtliche Diskrepanz zwischen der Stern-Volmer-Typ-Analyse und den Daten für  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  ist, dass ursprünglich die Stern-Volmer-Beziehung nur für die Stoßrelaxation einzelner Vibrationszustände eines Moleküls oder Radikals gilt. In dieser Studie werden möglicherweise mehr als nur ein Vibrationszustand des Acetylradikals betrachtet, deren Stoßrelaxation versus Dissoziation konkurriert. Eine ausführliche Diskussion dazu folgt in der Zusammenfassung aller Ergebnisse im Abschnitt 4.7.

#### 4.6.4 Ermittlung des Konzentrationsverhältnisses von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$

Durch Auswertung der bei 222 nm gemessenen Daten wurde versucht, das Konzentrationsverhältnis von  $\text{CH}_3\text{CO}$  zu  $\text{CH}_3$  druckabhängig zu berechnen. Denn wie bei der Acetonphotolyse bei 248 nm und 266 nm können diese Daten die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  bestätigen und dadurch weitere Erkenntnisse bezüglich Dissoziation und Stoßrelaxation von  $\text{CH}_3\text{CO}$  liefern. Es wurde angenommen, dass die Absorptionsquerschnitte von Acetyl und Propionyl bei 216,4 nm und 222 nm ähnlich sind. Dadurch konnte die reine optische Dichte von  $\text{CH}_3\text{CO}$  bei 222 nm nach Gleichung

$$\text{OD}^{222}(\text{CH}_3\text{CO}) = \text{OD}_{\text{exp}}^{222} \left( 1 + \alpha + \frac{\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5)}{\sigma^{222}(\text{RCO})} \right)^{-1} \quad (4.38)$$

erhalten werden. Aus  $OD^{222}(\text{CH}_3\text{CO})$  wurde nach dem Lambert-Beer-Gesetz  $[\text{CH}_3\text{CO}]$  berechnet und anschließend in der Abbildung 4.15 ebenso  $[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$  versus den Druck aufgetragen.  $[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$  nimmt von  $\approx 1$  bei 0 Torr auf mehr als 4 zu hohen Drücken zu. Dies stimmt mit der Überlegung, dass bei hohen Drücken - da dann  $\text{CH}_3\text{CO}$  fast vollständig relaxiert - das Verzweungsverhältnis für den  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Bildungskanal von 81 % erhalten wird ( $1:4 \approx 0,19:0,81$ ). Raber *et al.* weisen für den  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Bildungskanal eine Ausbeute von 80-90 % nach [72]. Die Anpassung mit der exponentiellen Gleichung unter Verwendung der Beziehung

$$\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}} = 1 - \Phi_{\text{CH}_3} \quad (4.39)$$

erfasst die Daten einigermaßen gut (siehe Abb. 4.15). Die Abweichung der Anpassungskurve von den Daten kann z. B. durch die diversen Annahmen hervorgerufen werden. Zum einen wurde der Absorptionsquerschnitt von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$  mit dem des  $\text{CH}_3\text{CO}$  gleichgesetzt. Zum anderen wurde die mögliche Dissoziation des Propionylradikals zum Ethylradikal nicht berücksichtigt. Denn dadurch kann diese Analyse beeinflusst werden.

Insgesamt lässt sich sagen, dass auch durch diese Analyse bestätigt wird, dass die Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  auf die Konkurrenz zwischen Dissoziation und Stoßrelaxation von  $\text{CH}_3\text{CO}$  zurückzuführen ist.

## 4.7 Zusammenfassung aller Ergebnisse zur Photochemie von Aceton, MEK und Acetylbromid

In dieser Studie wurde durch Photoolyse von drei verschiedenen Molekülen ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ ) bei unterschiedlichen Wellenlängen (193 nm, 248 nm und 266 nm) das Methylradikal erzeugt und die Druckabhängigkeit des Acetylradikals bezüglich Dissoziation (zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}$ ) und Stoßrelaxation analysiert. Für die beiden Systeme Aceton / 248 nm und MEK / 248 nm konnte tatsächlich eine Druckabhängigkeit von  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248} = 1,42$  bzw. 0,45 bei 0 Torr bis hin zu 1 bzw. 0,19 bei hohen Drücken beobachtet werden. In den Systemen Aceton / 193 nm, Aceton / 266 nm und Acetylbromid / 248 nm wurde keine Druckabhängigkeit der  $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$  bzw.  $OD_0^{216,4}(\text{CH}_3)$  beobachtet.

In den beiden Systemen Aceton / 193 nm und Acetylbromid / 248 nm werden die primären Produktradikale ( $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}$ ) mit einem großen Überschuss an Energie (ca.  $266 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw. ca.  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) produziert, sodass die schwingungsangeregten  $\text{CH}_3\text{CO}$  sofort dissoziieren [163, 214]. Nicht einmal bei hohen Drücken können die  $\text{CH}_3\text{CO}$  aus diesen beiden Reaktionssystemen stabilisiert werden. Dagegen werden die in dem System Aceton / 266 nm produzierten Acetylradikale sogar bei niedrigen Drücken nicht dissoziieren, da von der Überschussenergie von etwa  $96 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu wenig im Acetylradikal verbleibt, um eine Dissoziation zu ermöglichen [203, 214].

Ein Vergleich der Aceton / 248 nm - Ergebnisse ist mit der Studie von Somnitz *et al.* möglich [165]. Sie bestimmen  $\Phi_{\text{CO}}^{248}$  druckabhängig und erhalten bei den niedrigsten Drücken ein ähnliches Ergebnis ( $\Phi_{\text{CO}}^{248} = 0,45$ ) jedoch ist bei hohen Drücken eine Diskrepanz zwischen beiden Studien festzustellen (z. B. bei  $\approx 680$  Torr in dieser Studie: 0,1 und bei Somnitz *et al.*: 0,25). Damit wird in dieser Arbeit eine größere Effizienz bezüglich Stoßrelaxation des Acetylradikals beobachtet. Ein möglicher Grund ist, dass bei Somnitz *et al.*, die CO statt  $\text{CH}_3$  detektieren, die Sekundärchemie der Acetylradikale (z. B. Selbstreaktion) bei ihrer Endproduktanalyse interferiert. Dies könnte auch die abweichenden Ergebnisse von Gandini *et al.* ( $\Phi_{\text{CO}}^{250} = 0,35$ ) erklären.

Eine Zusammenfassung dieser Studie bezüglich der Dissoziation und Stoßrelaxation des Acetylradikals stellt die Abbildung 4.16 dar. Es ist ein qualitatives Potentialenergiediagramm ohne Anspruch auf quantitative Korrektheit und es basiert nicht auf theoretischen Berechnungen. Für den Vergleich aller Daten ist es dienlich und ausreichend. Die Energie der Acetylradikale ist gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Auf der linken Achse werden die unterschiedlichen Acetylradikale aus den verschiedenen Reaktionssystemen (s. o.) in Form von Gaußkurven aufgetragen. Damit wird die Verteilung der Schwingungsenergie der angeregten Acetylradikale angenähert. Rechts davon befindet sich die Potentialkurve mit einer Barriere von etwa  $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Dissoziation der Acetylradikale zu  $\text{CH}_3$  und CO. Die Reihenfolge der Gaußkurven für die  $\text{CH}_3\text{CO}$  beginnt unten mit denen aus dem Aceton / 266 nm System (keine Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{CO}$  möglich), wird mit den beiden Systemen, in denen druckabhängig eine Dissoziation der Acetylradikale möglich ist, fortgesetzt (Aceton / 248 nm und MEK / 248 nm) und ganz oben rangieren die beiden höchsten energetischen Systeme (Aceton / 193 nm und Acetylbromid / 248 nm), deren Acetylradikale bei allen Drücken dissoziieren.

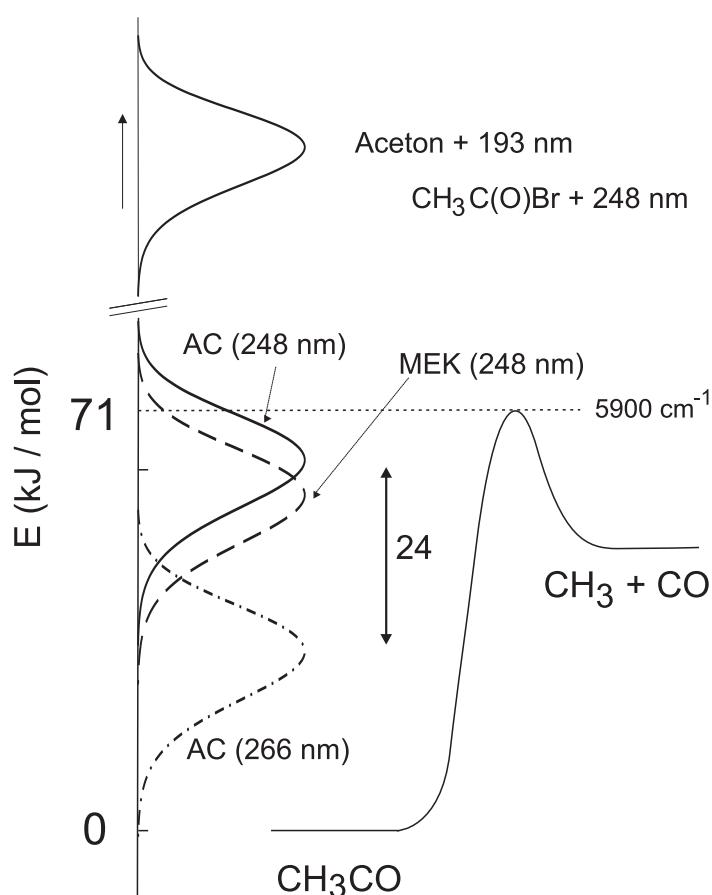


Abbildung 4.16: Qualitative Zusammenfassung in Form eines Potentialenergiediagramms aller Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$ , Photolyse von Aceton bei 193, 248 und 266 nm und Photolyse von MEK und Acetylbromid bei 248 nm aus Khamaganov *et al.* [114]

Der kleine Unterschied in den Überschussenergien zwischen den beiden Systemen, Aceton / 248 nm und MEK / 248 nm, rührt durch die beiden Co-Fragmente des Acetylradikals her. Im Fall von Aceton wird ein Radikal ( $\text{CH}_3$ ) mit weniger Vibrationsfreiheitsgraden gebildet als bei MEK ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ). Dadurch verbleibt ein größerer Anteil der Überschussenergie im Methyl-Co-Fragment (=  $\text{CH}_3\text{CO}$  von Aceton / 248 nm). Der größere Unterschied zum Aceton / 266 nm lässt sich mit insgesamt weniger vorhandener Überschussenergie, hauptsächlich durch die geringere Photonenergie, erklären.

Die Verschiebung der Schwingungsverteilung der Acetylradikale zu geringeren Energien zeigt, dass Stoßrelaxation gegenüber Dissoziation an Bedeutung gewinnt, da immer weniger höhere Vibrationszustände bevölkert sind. Diese Tatsache spiegelt sich ebenso beim

Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten für Stoßrelaxation und Dissoziation (aus der Stern-Volmer-Typ-Analyse) wider.  $k_Q/k_{\text{diss}} = 2,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde für MEK / 248 nm und  $k_Q/k_{\text{diss}} = 1,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Aceton / 248 nm erhalten. Das bedeutet, dass die Stoßrelaxation versus Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{CO}$  um einen Faktor  $\approx 2$  bei MEK schneller ist als bei Aceton. Der Vergleich mit Somnitz *et al.* führt zu einer relativen Geschwindigkeitskonstanten, die viermal kleiner ist ( $k_Q/k_{\text{diss}} = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ Teilchen}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Aceton / 248 nm) und damit geringere Stoßeffizienz aufweist.

Insgesamt ist das Ergebnis dieser Studie in sich stimmig und dies konnte mittels eines anschaulichen Vergleichs aller Reaktionssysteme anhand der Abbildung 4.16 gezeigt werden. Diese Studie kann für weitere - insbesondere theoretische - Studien über die Photodissoziation von Aceton oder auch anderen Carbonylen von weitreichender Bedeutung sein.

#### 4.7.1 Atmosphärenchemische Relevanz der Ergebnisse

Auf den ersten Blick ist die Relevanz dieser Studie für die Atmosphäre nicht ersichtlich. Zwar haben Aceton und MEK eine Bedeutung in der Troposphäre aber Acetylbromid wird gar nicht in der Atmosphäre detektiert (siehe Kapitel 1). Vor allem die in dieser Studie gewählten Wellenlängen (max. bis 266 nm) spielen für die obere Troposphäre ( $> 310 \text{ nm}$ ) keine Rolle.

Nichtsdestotrotz hat diese Arbeit eine indirekte Bedeutung für das Verständnis der Atmosphärenchemie von Aceton. In der atmosphärenchemisch relevanten Studie von Blitz *et al.* [11, 12] wurde eine Annahme gemacht, die in dieser Studie widerlegt wurde. Sie nahmen an, dass  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{248}$  druckunabhängig sei (siehe Abs. 4.1.2). Nun basieren einige Folgestudien (Arnold *et al.* [13, 14]) zur Berechnung von Photolyselebenszeiten von Aceton in der Atmosphäre auf dieser Studie von Blitz *et al.*. Ein direkter Vergleich mit Blitz *et al.* zur Ermittlung einer Korrektur ihrer Ergebnisse ist wegen unterschiedlicher Badgase (hier:  $\text{N}_2$ , Blitz *et al.*: He) und ihrer Stoßeffizienz nur eingeschränkt möglich. Bei 0 Torr wurde in dieser Arbeit  $\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{248}$  mit 0,58 bestimmt und dieser Wert ist vergleichbar mit dem von Blitz *et al.* von 0,35. Es ist zu erwarten, dass  $\Phi_{\text{diss}}$  (Aceton) von Blitz *et al.* durch die Korrektur etwas niedriger ausfallen wird.





# Anhang A

## Tabellen zu Kapitel 4

$p(\text{N}_2) / \text{Torr}$	$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}(\text{CH}_3\text{COBr})$
51	0,92
95	0,94
200	0,86
300	0,96
400	$0,93 \pm 0,1$
500	0,95
600	0,90
699	0,90
800	0,93
903	0,90
1007	$1,00 \pm 0,1$
1090	0,81
1229	0,90

Tabelle A.1: Druckabhängige Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$  für Photolyse von  $\text{CH}_3\text{COBr}$  bei 248 nm, Fehler rein statistisch ( $2\sigma$ ) nur für die beiden Quantenausbeuten relativ zur Photolyse von  $\text{CH}_3\text{I}$  bei 400 und 1007 Torr

$p(\text{N}_2) / \text{Torr}$	$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}(\text{Aceton})$	$[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$
5,7	$1,44 \pm 0,09$	$0,31 \pm 0,10$
16	$1,41 \pm 0,06$	$0,40 \pm 0,07$
31	$1,42 \pm 0,07$	$0,33 \pm 0,07$
53	$1,37 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,08$
60	$1,37 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,10$
75	$1,30 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,06$
97	$1,35 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,04$
122	$1,33 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,05$
148	$1,31 \pm 0,07$	$0,40 \pm 0,09$
182	$1,32 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,13$
204	$1,32 \pm 0,10$	$0,41 \pm 0,10$
255	$1,20 \pm 0,09$	$0,50 \pm 0,12$
279	$1,25 \pm 0,10$	$0,54 \pm 0,14$
302	$1,29 \pm 0,10$	$0,48 \pm 0,10$
348	$1,20 \pm 0,09$	$0,49 \pm 0,12$
379	$1,28 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,09$
400	$1,20 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,07$
418	$1,25 \pm 0,13$	$0,51 \pm 0,15$
453	$1,07 \pm 0,08$	$0,52 \pm 0,12$
472	$1,16 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,09$
502	$1,12 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,09$
546	$1,14 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,09$
601	$1,11 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,06$
625	$1,10 \pm 0,08$	$0,52 \pm 0,12$
654	$1,12 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,07$
699	$1,10 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,17$
733	$1,14 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,07$
794	$1,11 \pm 0,09$	$0,58 \pm 0,17$
902	$1,08 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,10$
1004	$1,04 \pm 0,09$	$0,66 \pm 0,17$
1065	$1,07 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,17$
1194	$0,99 \pm 0,09$	$0,91 \pm 0,22$
1296	$1,00 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,18$
1409	$1,05 \pm 0,09$	$0,76 \pm 0,19$
1543	$0,99 \pm 0,10$	$0,76 \pm 0,13$

Tabelle A.2: Druckabhängige Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$  und Konzentrationsverhältnisse von  $\text{CH}_3\text{CO}$  zu  $\text{CH}_3$  für Photolyse von Aceton bei 248 nm, Fehler rein statistisch ( $2\sigma$ )

---

$p(\text{N}_2) / \text{Torr}$	$\Phi_{\text{CH}_3}^{266} (\text{Aceton})$	$[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$
64	$0,94 \pm 0,08$	$1,29 \pm 0,13$
64	$0,92 \pm 0,09$	$1,21 \pm 0,15$
65	$1,01 \pm 0,09$	$1,18 \pm 0,12$
96	$0,94 \pm 0,10$	$1,04 \pm 0,15$
200	$0,97 \pm 0,07$	$1,14 \pm 0,08$
306	$0,96 \pm 0,07$	$1,22 \pm 0,08$
403	$0,92 \pm 0,06$	$1,28 \pm 0,08$
499	$0,93 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,11$
601	$0,96 \pm 0,16$	$1,20 \pm 0,30$
601	$0,88 \pm 0,08$	$1,17 \pm 0,13$
700	$0,92 \pm 0,04$	$1,11 \pm 0,08$
760	$0,91 \pm 0,04$	$1,24 \pm 0,08$

Tabelle A.3: Druckabhängige Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$  und Konzentrationsverhältnisse von  $\text{CH}_3\text{CO}$  zu  $\text{CH}_3$  für Photolyse von Aceton bei 266 nm, Fehler rein statistisch ( $2\sigma$ )

$p(\text{N}_2) / \text{Torr}$	$\Phi_{\text{diss}}^{266} (\text{Aceton})$
60	$0,92 \pm 0,07$
100	$0,93 \pm 0,05$
200	$0,96 \pm 0,07$
300	$0,92 \pm 0,06$
400	$0,93 \pm 0,07$
500	$0,96 \pm 0,02$
593	$0,88 \pm 0,06$
760	$0,91 \pm 0,06$

Tabelle A.4: Druckabhängige Gesamtquantenausbeuten für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm, Fehler rein statistisch ( $2\sigma$ )

$p(\text{N}_2) / \text{Torr}$	$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}(\text{MEK})$	$[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$
6,85	$0,48 \pm 0,10$	$1,13 \pm 0,36$
7,10	$0,45 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,19$
7,50	$0,50 \pm 0,09$	$1,04 \pm 0,27$
17,80	$0,39 \pm 0,06$	$1,34 \pm 0,21$
18,60	$0,42 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,17$
51,00	$0,41 \pm 0,06$	$1,21 \pm 0,19$
52,00	$0,39 \pm 0,05$	$1,36 \pm 0,17$
99,90	$0,35 \pm 0,05$	$1,52 \pm 0,21$
150,5	$0,36 \pm 0,04$	$1,53 \pm 0,17$
200,0	$0,32 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,21$
200,4	$0,35 \pm 0,06$	$1,54 \pm 0,28$
250,0	$0,29 \pm 0,04$	$1,99 \pm 0,25$
300,7	$0,27 \pm 0,04$	$2,30 \pm 0,22$
355,4	$0,29 \pm 0,04$	$2,07 \pm 0,20$
400,3	$0,24 \pm 0,04$	$2,61 \pm 0,27$
525,1	$0,24 \pm 0,05$	$2,88 \pm 0,40$
604,5	$0,22 \pm 0,03$	$3,09 \pm 0,28$
704,9	$0,20 \pm 0,03$	$3,63 \pm 0,29$
755,8	$0,23 \pm 0,04$	$3,33 \pm 0,31$
1250	$0,19 \pm 0,03$	$4,04 \pm 0,28$
1402	$0,19 \pm 0,03$	$4,54 \pm 0,32$
1493	$0,19 \pm 0,03$	$4,92 \pm 0,29$

Tabelle A.5: Druckabhängige Quantenausbeuten für  $\text{CH}_3$  und Konzentrationsverhältnisse von  $\text{CH}_3\text{CO}$  zu  $\text{CH}_3$  für Photolyse von Methylethylketon bei 248 nm, Fehler rein statistisch ( $2\sigma$ )

# Symbolverzeichnis

Abb.	Abbildung
Abs.	Abschnitt
Gl.	Gleichung
Tab.	Tabelle

---

$A_0$	präexponentieller Faktor in der Arrhenius - Gleichung
$A_1$	präexponentieller Faktor in der Analyse - Gleichung für $\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$
$A, B, C, D$	Parameter in der biexponentiellen Gleichung
$[A]$	Konzentration des Photolyten (d. h. Aceton, MEK oder Acetylbromid)
$A^2\Sigma_i, A^2\Sigma^+$	elektronisch angeregter Zustand des OH - Radikals
$\alpha$	Verzweigungsverhältnis zum Propionylbildungskanal bei Photolyse von MEK
$\beta$	Faktor in der Stern - Volmer ähnlichen Gleichung, $\beta + 1 = \Phi_{\text{CH}_3}^{248}$
$[\text{Br}]_t$	Bromfluoreszenzsignal zum Zeitpunkt $t$
$[\text{Br}]_{\text{max}}$	maximales Bromfluoreszenzsignal
$c$	Konzentration
$c_1$	Parameter (zeitunabhängige Konstante) in der Gleichung zweiter Ordnung zur Anpassung der $\text{CH}_3$ - Signale
$c_2$	Verzweigungsverhältnis für den Methylbildungskanal bei Photolyse von MEK
$[\text{CH}_3]_{\text{Aceton}}$	Konzentration von $\text{CH}_3$ bei der Photolyse von Aceton
$[\text{CH}_3]_{\text{Bildung}}$	Bildung der $\text{CH}_3$ - Konzentration bei 216,4 nm
$[\text{CH}_3]_{\text{CH}_3\text{I}}$	Konzentration von $\text{CH}_3$ bei der Photolyse von $\text{CH}_3\text{I}$

$[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{Abbau}}$	Abbau der $\text{CH}_3\text{I}$ -Konzentration bei 265 nm
$d$	Geschwindigkeitskonstante für weitere Prozesse neben der Reaktion mit OH (z. B. Diffusion, $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ )
$d'$	Diffusionskoeffizient nach erster Ordnung für H-Atome
$D_0(\text{H}_3\text{C}-\text{COCH}_3)$	Dissoziationsenergie der C-C-Bindung im Acetonmolekül
$e$	2,71828182846...
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_a$	Energiezustand der Reaktanden
$E_b$	Energiezustand des Übergangszustandes
$E_{\text{int}}(\text{Ac})$	Innere Energie des Acetonmoleküls bei der Temperatur des Experiments
$E_{\text{int}}(\text{CH}_3)$	Innere Energien der schwingungsangeregtgebildeten $\text{CH}_3$ -Radikale
$E_{\text{int}}(\text{CH}_3\text{CO})$	Innere Energien der schwingungsangeregtgebildeten $\text{CH}_3\text{CO}^*$ -Radikale
$E_{\text{ph}}$	Energie eines Photons (z. B. eines 248 nm-Photons)
$E_{\text{rel}}$	relative Energie
$E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3)$	Relative Translationsenergien von $\text{CH}_3$
$E_{\text{rel, trans}}(\text{CH}_3\text{CO})$	Relative Translationsenergien von $\text{CH}_3\text{CO}^*$
$f$	Umwandlungsfaktor der optischen Dichte des Acetylradikals von 220 nm zu 216,4 nm
$f$	Korrekturfaktor, der die unterschiedlichen Absorptionsquerschnitte der absorbierenden Spezies bei 216,4 nm und 222 nm berücksichtigt (MEK Experimente)
$[\text{GLY}]$	Konzentration von Glykolaldehyd
$[\text{H}]_0$	Anfangskonzentration von H-Atomen
$I$	Transmission (durch eine befüllte Absorptionszelle)
$I_0$	Transmission (durch eine leere Absorptionszelle)
$I_{0,\text{Aceton}}$	Laserfluenz (Photonen pro $\text{cm}^2$ ) während der Photolyse von Aceton
$I_{0,\text{CH}_3\text{I}}$	Laserfluenz (Photonen pro $\text{cm}^2$ ) während der Photolyse von $\text{CH}_3\text{I}$
$I_{0,\text{Cl}_2}$	Laserfluenz (Photonen pro $\text{cm}^2$ ) während der Photolyse von $\text{Cl}_2$
$I_{0,\text{GLY}}$	Laserfluenz (Photonen pro $\text{cm}^2$ ) während der Photolyse von Glykolaldehyd
$I_{0,\text{HNO}_3}$	Laserfluenz (Photonen pro $\text{cm}^2$ ) während der Photolyse von $\text{HNO}_3$

---

$I_{0,MEK}$	Laserfluenz (Photonen pro $cm^2$ ) während der Photolyse von MEK
$I_a$	Anzahl der absorbierten Photonen
$I_{ref}$	Transmission des Referenzlichtstrahls
$I_t$	Transmission zum Zeitpunkt $t$
$J$	Photolyseratenkoeffizient
$J$	Rotationsquantenzahl
$J_{new}$	neue Photolyseratenkoeffizienten berechnet mit $\Phi_{new}$ (von Blitz <i>et al.</i> [11–14])
$J_{rec}$	evaluierte Photolyseratenkoeffizienten $J$ berechnet mit $\Phi_{rec}$ (von IUPAC [20])
$K$	Bahndrehimpulsquantenzahl
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_1$	Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (z. B. für die Reaktion von OH mit $HOCH_2CHO$ )
$k'_1$	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung
$k_{255K}$	Geschwindigkeitskonstante $k_1$ für $T = 255\text{ K}$
$k_{359K}$	Geschwindigkeitskonstante $k_1$ für $T = 359\text{ K}$
$k_a$	$k_a = k' + d$
$k_a$	Geschwindigkeitskonstante für Diffusion
$k_b$	$k_b = k'_{H+O_3} + d'$
$k'_b$	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für $CH_3 + Br$
$k'_c$	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für $CH_3CO + Br$
$k'_d$	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für $Cl + Br$
$k_{diss}$	Geschwindigkeitskonstante für Dissoziation
$k_F$	Geschwindigkeitskonstante für den Fluoreszenzprozess
$k'_{init}$	anfängliche Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung, $k'_{init} \approx k' + d = (AB + CD)/(A + C)$
$k_p$	Faktor im exponentiellen Term in der Analyse-Gleichung für $\Phi_{CH_3}^{248}$
$k_Q$	Geschwindigkeitskonstante für Stoßlöschung
$k_{ref}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion einer Referenzkomponente mit z. B. OH
$k_{ref1}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Acetaldehyd mit OH
$k_{ref2}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Propen mit OH

$k_{\text{ref}3}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 1,2-Butandiol mit OH
$k_{\text{ref}4}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit OH
$k_{\text{rel}}$	relative Geschwindigkeitskonstante, $k_{\text{rel}} = k/k_{\text{ref}}$
$k(T)$	temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
$k_{\text{CH}_3 + \text{CH}_3}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von $\text{CH}_3$ mit $\text{CH}_3$
$k_{\text{CH}_3(v>0)+\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3}$	Geschwindigkeitskonstante für die Stoßrelaxation von $\text{CH}_3(v>0)$ durch Reaktion mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
$k_{\text{CH}_3(v>0)+\text{N}_2}$	Geschwindigkeitskonstante für die Stoßrelaxation von $\text{CH}_3(v>0)$ durch Reaktion mit $\text{N}_2$
$k_{\text{CH}_4 + \text{OH}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von $\text{CH}_4$ mit OH
$k_{\text{CH}_3\text{CO}\rightarrow\text{CH}_3+\text{CO}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation von $\text{CH}_3\text{CO}$ zu $\text{CH}_3$ und CO
$k_{\text{O}(^3\text{P}) + \text{HOCH}_2\text{CHO}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von $\text{O}(^3\text{P})$ mit $\text{HOCH}_2\text{CHO}$
$k_{\text{O}_3 + \text{OH}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von $\text{O}_3$ mit OH
$k_{\text{H} + \text{O}_3}$	Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von H mit $\text{O}_3$
$k'_{\text{H} + \text{O}_3}$	Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von H mit $\text{O}_3$
$l$	Länge
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{Pho}}$	Photolysewellenlänge
$\lambda_{\text{threshold}}$	Schwellenwellenlänge
$n(\text{CH}_3)$	Anzahl der gebildeten Produkt-Radikale $\text{CH}_3$
OD	optische Dichte
OD <sub>0</sub>	optische Dichte zum Zeitpunkt $t = 0$
OD <sub>0</sub> <sup>216,4</sup>	optische Dichte bei 216,4 nm zum Zeitpunkt $t = 0$
OD <sub>193</sub>	optische Dichte bei 193 nm
OD <sub>193</sub> ( $\text{CH}_3$ )	optische Dichte von $\text{CH}_3$ bei 193 nm
OD <sup>216,4</sup>	optische Dichte bei 216,4 nm
OD <sup>220</sup>	optische Dichte bei 220 nm
OD <sup>222</sup>	optische Dichte bei 222 nm
OD <sup>282</sup>	optische Dichte bei 282 nm
OD <sub>Br<sub>2</sub></sub>	optische Dichte von Brom
OD <sub>Cl<sub>2</sub></sub>	optische Dichte von $\text{Cl}_2$



---

$OD(\text{CH}_3)$	optische Dichte von $\text{CH}_3$
$OD_{\text{Aceton}}(\text{CH}_3)$	optische Dichte von $\text{CH}_3$ aus Photolyse von Aceton
$OD_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$	optische Dichte von $\text{CH}_3$ aus Photolyse von $\text{CH}_3\text{I}$
$OD_{\text{GLY}}(\text{OH})$	optische Dichte zum Zeitpunkt $t=0$ für OH für Photolyse von Glykolaldehyd
$OD_{\text{HNO}_3}(\text{OH})$	optische Dichte zum Zeitpunkt $t=0$ für OH für Photolyse von $\text{HNO}_3$
$OD_{\text{MEK}}(\text{CH}_3)$	optische Dichte von $\text{CH}_3$ aus Photolyse von MEK
$OD_t^{216,4}$	optische Dichte bei 216,4 nm zum Zeitpunkt $t$
$\Delta OD^{265}$	optische Dichte von $\text{CH}_3\text{I}$ bei 265 nm
$[\text{OH}]$	OH - Radikalkonzentration
$[\text{OH}]_0$	OH - Radikalkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$
$[\text{OH}]_t$	OH - Radikalkonzentration zum Zeitpunkt $t$
$p$	Druck
$p_{\text{RF}}$	Druck in der Resonanzlampe
$\Phi$	Quantenausbeute
$\Phi_{\text{A}}$	Quantenausbeute von Produkt A
$\Phi_{\text{Br}^*}$	Quantenausbeute von $\text{Br}^*$
$\Phi_{\text{CH}_3}$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3$
$\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3\text{CO}$
$\Phi_{\text{CH}_3\text{I}}$	Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von $\text{CH}_3\text{I}$
$\Phi_{\text{CH}_3\text{I}}(\text{CH}_3)$	Quantenausbeute für $\text{CH}_3$ aus der Photodissoziation von $\text{CH}_3\text{I}$
$\Phi_{\text{CH}_4}$	Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von $\text{CH}_4$
$\Phi_{\text{Cl}}$	Quantenausbeute von Cl
$\Phi_{\text{CO}}$	Quantenausbeute von CO
$\Phi_{\text{diss}}$	Gesamtquantenausbeute für Photodissoziation
$\Phi_{\text{F}}$	Quantenausbeute von Fluoreszenz
$\Phi_{\text{gesamt}}$	Quantenausbeute für den gesamten Prozess
$\Phi_{\text{new}}$	neue Quantenausbeuten von Blitz <i>et al.</i> [11–14]
$\Phi_{\text{PAN}}$	Quantenausbeute für PAN (Peroxyacetylnitrat)
$\Phi_{\text{rec}}$	evaluierte Quantenausbeuten von IUPAC [20]
$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 248 nm
$\Phi_{\text{CH}_3}^{266}$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ bei 266 nm
$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}(\text{Aceton})$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ für Photolyse von Aceton bei 248 nm
$\Phi_{\text{CH}_3}^{266}(\text{Aceton})$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ für Photolyse von Aceton bei 266 nm
$\Phi_{\text{CH}_3\text{CO}}^{266}(\text{Aceton})$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3\text{CO}$ für Photolyse von Aceton bei 266 nm

$\Phi_{\text{CH}_3}^{248}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br})$	Quantenausbeute von $\text{CH}_3$ für Photolyse von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ bei 248 nm
$\Phi_{\text{diss}}(248 \text{ nm})$	Gesamtquantenausbeute für Photodissoziation bei 248 nm
$\Phi_{\text{diss}}(\text{Aceton})$	Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton
$\Phi_{\text{diss}}^{266}(\text{Aceton})$	Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm
$\Phi_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)$	Gesamtquantenausbeute für die Photodissoziation von $\text{Cl}_2$
$\Phi_{\text{GLY}}(\text{OH})$	primäre Quantenausbeute für OH - Bildung bei 248 nm aus der Photolyse von Glykolaldehyd
$\Phi_{\text{HNO}_3}(\text{OH})$	primäre Quantenausbeute für OH - Bildung bei 248 nm aus der Photolyse von $\text{HNO}_3$
$Q_1(1)$	Rotationslinie im Rotationsspektrum des OH - Radikals
$R$	molare Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\rho_{\text{CH}_4}$	Dampfdruck von Methan
$\rho_{\text{O}_3}$	Dampfdruck von Ozon
$S_0$	elektronischer Singulett - Grundzustand
$S_1$	elektronisch angeregter Singulett - Zustand
$\sigma$	Standardabweichung (Fehler)
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
$\sigma_A$	Absorptionsquerschnitt des Photolyten bei der Photolysewellenlänge (d. h. 193 nm, 248 nm oder 266 nm)
$\sigma_{184,9}$	Absorptionsquerschnitt bei 184,9 nm (von Glykolaldehyd)
$\sigma_{282}$	Absorptionsquerschnitt bei 282 nm (von Glykolaldehyd)
$\sigma_{\text{Aceton}}$	Absorptionsquerschnitt von Aceton
$\sigma_{\text{CH}_3\text{I}}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{I}$
$\sigma_{\text{Cl}_2}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{Cl}_2$
$\sigma_{\text{HNO}_3}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{HNO}_3$ bei 248 nm
$\sigma_{\text{GLY}}$	Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 248 nm
$\sigma^{216,4}(\text{CH}_3)$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3$ bei 216,4 nm
$\sigma^{220}(\text{CH}_3)$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3$ bei 220 nm
$\sigma^{216,4}(\text{CH}_3\text{CO})$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{CO}$ bei 216,4 nm
$\sigma^{220}(\text{CH}_3\text{CO})$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{CO}$ bei 220 nm
$\sigma^{222}(\text{CH}_3\text{CO})$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{CO}$ bei 222 nm
$\sigma^{215}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$	Absorptionsquerschnitt von $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ bei 215 nm
$\sigma^{216,4}(\text{C}_2\text{H}_5)$	Absorptionsquerschnitt von $\text{C}_2\text{H}_5$ bei 216,4 nm
$\sigma^{220}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$	Absorptionsquerschnitt von $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ bei 220 nm
$\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5)$	Absorptionsquerschnitt von $\text{C}_2\text{H}_5$ bei 222 nm
$\sigma^{260}(\text{C}_2\text{H}_5)$	Absorptionsquerschnitt von $\text{C}_2\text{H}_5$ bei 260 nm

---

$\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I})$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{I}$ bei 265 nm
$\sigma_{\text{HNO}_3}^{184,9}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{HNO}_3$ bei 184,9 nm
$\sigma_{\text{GLY}}^{184,9}$	Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 184,9 nm
$\sigma_{\text{RCO}}^{216,4}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{RCO}$ ( $\text{CH}_3\text{CO}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ) bei 216,4 nm
$\sigma_{\text{RCO}}^{222}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{RCO}$ ( $\text{CH}_3\text{CO}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ) bei 222 nm
$\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}}^{248}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ bei 248 nm
$\sigma_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}}^{254}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ bei 254 nm
$\sigma_{\text{Cl}_2}^{266}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{Cl}_2$ bei 266 nm
$\sigma_{\text{Cl}_2}^{330}$	Absorptionsquerschnitt von $\text{Cl}_2$ bei 330 nm
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_0$	elektronischer Triplett - Grundzustand
$\tau$	Lebenszeit
$v$	Schwingungszustand
$v'$	Schwingungszustand im elektronischangeregten Zustand
$v''$	Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand
$X^2\Pi_i$	Grundzustand des OH - Radikals
$X^2\Pi_{1/2}$	Grundzustand des OH - Radikals für die Spinkomponente 1/2
$X^2\Pi_{3/2}$	Grundzustand des OH - Radikals für die Spinkomponente 3/2
$X^2\Pi_i^+$	Grundzustand des OH - Radikals mit der Spinkomponente $i$ und der zugehörigen Parität +
$X^2\Pi_i^-$	Grundzustand des OH - Radikals mit der Spinkomponente $i$ und der zugehörigen Parität -
$x_{\text{Aceton}}$	Mischungsverhältnis von Aceton in $\text{N}_2$
$x_{\text{Brom}}$	Mischungsverhältnis von Brom in $\text{N}_2$
$x_{\text{CH}_3\text{I}}$	Mischungsverhältnis von $\text{CH}_3\text{I}$ in $\text{N}_2$
w. E.	willkürliche Einheit
$z$	Höhe in der Atmosphäre



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Temperaturprofil der Atmosphäre . . . . .	2
1.2	Der $O_3$ - $HO_x$ - $NO_x$ -CO Zyklus . . . . .	5
1.3	Photolyse versus OH-Oxidation für Aceton von Gierczak <i>et al.</i> [67] . . . . .	8
1.4	Photolyse von Aceton in der Troposphäre . . . . .	9
1.5	Photolyse versus OH-Oxidation für Aceton von Blitz <i>et al.</i> [12] . . . . .	11
2.1	Elektronische Übergänge im OH-Radikal . . . . .	19
2.2	Experimenteller Aufbau der PLP-PLIF Apparatur . . . . .	21
2.3	UV-Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd nach Magneron <i>et al.</i> [7,10] . . . . .	25
2.4	Potentialkurve einer Reaktion mit Barriere . . . . .	28
2.5	Experimenteller Aufbau der PLP-TAS Apparatur . . . . .	30
2.6	Absorptionsspektrum vom $CH_3$ -Radikal . . . . .	31
2.7	Absorptionsspektren vom Methyl- und Acetylradikal . . . . .	32
2.8	Experimenteller Aufbau der PLP-RF Apparatur . . . . .	42
2.9	Experimenteller Aufbau der Brom-Resonanzlampe . . . . .	44
3.1	UV-Absorptionsspektrum von Glykolaldehyd . . . . .	50
3.2	Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 282 nm . . . . .	51
3.3	Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 185 nm durch indirekte Messung . . . . .	53
3.4	Absorptionsquerschnitt von Glykolaldehyd bei 185 nm durch direkte und indirekte Messung . . . . .	54
3.5	LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für $H_2O_2$ als OH-Vorläufermolekül . . . . .	55
3.6	Auftragung nach 2. Ordnung mit $H_2O_2$ als OH-Vorläufermolekül . . . . .	56

3.7	LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für $D_2O_2$ als DO-Vorläufermolekül . . . . .	57
3.8	Auftragung nach 2. Ordnung mit $D_2O_2$ als OH-Vorläufermolekül . . . . .	58
3.9	LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für $O_3$ mit $CH_4$ als OH-Vorläufermolekül ( $T = 359$ K) . . . . .	60
3.10	LIF-Signal bei unterschiedlichen Glykolaldehydkonzentrationen für $O_3$ mit $CH_4$ als OH-Vorläufermolekül ( $T = 255$ K) . . . . .	61
3.11	Auftragung nach 2. Ordnung mit $O_3$ mit $CH_4$ als OH-Vorläufermolekül . . . . .	62
3.12	LIF-Signal bei unterschiedlichen Laserfluenzen für Glykolaldehyd als OH-Vorläufermolekül . . . . .	63
3.13	Auftragung nach 2. Ordnung mit Glykolaldehyd als OH-Vorläufermolekül . . . . .	64
3.14	Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ für die Reaktion von OH mit $HOCH_2CHO$ nach Arrhenius-Auftragung . . . . .	66
3.15	Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ für die Reaktion von OH mit $HOCH_2CHO$ mit experimentellen Literaturdaten . . . . .	70
3.16	Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ für die Reaktion von OH mit $HOCH_2CHO$ versus $k_1$ für die Reaktion von OH mit $CH_3CHO$ . . . . .	74
3.17	Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ für die Reaktion von OH mit $HOCH_2CHO$ mit experimentellen und theoretischen Literaturdaten . . . . .	76
3.18	Schema zur Ladungsverteilung im $CH_3CHO$ und $HOCH_2CHO$ vor und nach der OH-Oxidation an der CHO-Gruppe . . . . .	78
3.19	Quantenausbeute für OH aus Photolyse von $HOCH_2CHO$ bei 248 nm . . . . .	82
4.1	UV-Absorptionsspektrum von Aceton . . . . .	90
4.2	Transientes Absorptionssignal bei 216,4nm (Methyl) und 222 nm (Acetyl) . . . . .	95
4.3	Transiente Absorptionssignale bei 216,4 nm ( $CH_3$ ) und bei 265 nm ( $CH_3I$ ) . . . . .	98
4.4	Absorptionsquerschnitt vom Methylradikal bei 216,4 nm $\sigma^{216,4}(CH_3)$ . . . . .	99
4.5	Druckabhängige Quantenausbeuten von $CH_3$ und CO und Konzentrationsverhältnis von Acetyl- zu Methylradikalen für Photolyse von Aceton bei 248 nm . . . . .	101
4.6	Druckabhängigkeit der optischen Dichten für Methylradikale $OD_0(CH_3)$ für Photolyse von $CH_3I$ bei 248 nm . . . . .	102
4.7	Druckabhängige Quantenausbeuten von $CH_3$ für Photolyse von Aceton bei 266 nm . . . . .	109

4.8	Druckabhängige Konzentrationsverhältnisse von Acetyl- zu Methylradikalen für Photolyse von Aceton bei 266 nm . . . . .	109
4.9	Bromresonanzfluoreszenz-Signal . . . . .	111
4.10	Druckabhängige Quantenausbeuten für Photodissoziation von Aceton bei 266 nm . . . . .	114
4.11	UV-Absorptionsspektrum von Acetylbromid . . . . .	117
4.12	Absorptionsquerschnitt von Acetylbromid bei 248 nm . . . . .	118
4.13	Druckabhängige Quantenausbeuten von $\text{CH}_3$ für Photolyse von $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ bei 248 nm . . . . .	119
4.14	Druckabhängige optische Dichten für Methylradikale $\text{OD}_0^{216,4}(\text{CH}_3)$ für Photolyse von Aceton bei 193 nm . . . . .	120
4.15	Druckabhängige Quantenausbeuten von $\text{CH}_3$ und $\text{CO}$ und Konzentrationsverhältnis von Acetyl- zu Methylradikalen für Photolyse von Aceton bei 248 nm . . . . .	126
4.16	Qualitative Zusammenfassung in Form eines Potentialenergiediagramms aller Quantenausbeuten für $\text{CH}_3$ . . . . .	130





# Tabellenverzeichnis

1.1	Globale atmosphärische Ausbeuten von Aceton . . . . .	7
2.1	Absorptionsquerschnitte der verwendeten Photolyten . . . . .	34
2.2	Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Radikale . . . . .	39
3.1	Geschwindigkeitskonstanten $k$ für die Reaktion von OH mit Glykolaldehyd aus relativen Studien . . . . .	71
3.2	Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ für die Reaktion von OH mit HOCH <sub>2</sub> CHO aus dieser Studie . . . . .	87
4.1	Relevante Energien für die Photolyse von Aceton bei 248 nm . . . . .	106
4.2	Relevante Energien für die Photolyse von Aceton bei 266 nm . . . . .	115
A.1	Druckabhängige Quantenausbeuten für CH <sub>3</sub> für Photolyse von CH <sub>3</sub> COBr bei 248 nm . . . . .	133
A.2	Druckabhängige Quantenausbeuten für CH <sub>3</sub> und Konzentrationsverhältnis- se von CH <sub>3</sub> CO zu CH <sub>3</sub> für Photolyse von Aceton bei 248 nm . . . . .	134
A.3	Druckabhängige Quantenausbeuten für CH <sub>3</sub> und Konzentrationsverhältnis- se von CH <sub>3</sub> CO zu CH <sub>3</sub> für Photolyse von Aceton bei 266 nm . . . . .	135
A.4	Druckabhängige Gesamtquantenausbeuten für die Photodissoziation von Aceton bei 266 nm . . . . .	135
A.5	Druckabhängige Quantenausbeuten für CH <sub>3</sub> und Konzentrationsverhältnis- se von CH <sub>3</sub> CO zu CH <sub>3</sub> für Photolyse von Methylethylketon bei 248 nm . .	136



# Literaturverzeichnis

- [1] A. R. Bandy, *The Chemistry of the Atmosphere - Oxidants and Oxidation in the Earth's Atmosphere*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [2] D. J. Jacob, *The oxidizing power of the atmosphere*, McGraw Hill, Cambridge, 2000.
- [3] D. J. Jacob, B. D. Field, I. Jin, E. M. Bey, Q. Li, J. A. Logan und R. M. Yantosca, *Atmos. Environ.*, **2002**, *35*, 469.
- [4] A. M. Thompson, *Science*, **1992**, *256*, 1157.
- [5] P. J. Crutzen, *Pure Appl. Geophys.*, **1973**, *106*, 1385.
- [6] J. Lelieveld, W. Peters, F. J. Dentener und M. C. Krol, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *107*, 2382.
- [7] C. Bacher, G. S. Tyndall und J. J. Orlando, *J. Atmos. Chem.*, **2001**, *39*, 171.
- [8] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage und M. D. Hurley, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 2174.
- [9] J. Baker, J. Arey und R. Atkinson, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 7032.
- [10] I. Magneron, A. Mellouki und G. Le Bras, *J. Phys. Chem.*, **2005**, *109*, 4552.
- [11] M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, S. R. Arnold und M. P. Chipperfield, *Geophys. Res. Lett.*, **2004**, *31*, 1.
- [12] M. A. Blitz, D. E. Heard und M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 6742.
- [13] S. R. Arnold, M. P. Chipperfield, M. A. Blitz, D. E. Heard und M. J. Pilling, *Geophys. Res. Lett.*, **2004**, *31*, 1.
- [14] S. R. Arnold, M. P. Chipperfield und M. A. Blitz, *J. Geophys. Res.*, **2005**, *110*, 1.

- [15] E. P. Gardner, D. Wijayarathne und J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5069.
- [16] H. Meyrahn, P. W. Schneider und P. Warneck, *J. Atmos. Chem.*, **1986**, *4*, 277.
- [17] T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle und A. R. Ravishankara, *Chem. Phys.*, **1998**, *231*, 229.
- [18] M. Emrich und P. Warneck, *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, 9436.
- [19] P. Warneck, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, 5773.
- [20] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, *IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation. Evaluated kinetic data.*, **2002**, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [21] B. J. Finlayson-Pitts und J. N. J. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [22] J. S. Levine, *The Photochemistry of Atmospheres*, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1988.
- [23] P. Warneck, *Chemistry of the natural atmosphere*, 2 Aufl., Academic Press, Orlando, 2000.
- [24] H. B. Singh, M. Kanakidou, P. J. Crutzen und D. J. Jacob, *Nature*, **1995**, *378*, 50.
- [25] L. Jaegle *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, *24*, 3181.
- [26] M. J. Prather und D. J. Jacob, *J. Geophys. Res.*, **1997**, *24*, 3189.
- [27] J.-F. Mueller und G. Brasseur, *J. Geophys. Res.*, **1999**, *104*, 1705.
- [28] R. G. Prinn, B. R. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley und P. G. Simmonds, *Science*, **1995**, *269*, 187.
- [29] M. Krol, P. Leeuwen und J. Lelieveld, *J. Geophys. Res.*, **1998**, *103*, 10 697.
- [30] C. Spivakovsky *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **2000**, *105*, 8931.
- [31] P. J. Crutzen, in A. R. Bandy (Hg.), "The Chemistry of the Atmosphere - Oxidants and Oxidation in the Earth's Atmosphere", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 .
- [32] P. J. Crutzen, *Q. J. R. Meteorol.*, **1970**, *96*, 320.

- [33] M. J. Molina und F. S. Rowland, *Nature*, **1974**, *249*, 810.
- [34] H. I. Schiff, *Can. J. Chem.*, **1969**, *47*, 1903.
- [35] P. J. Crutzen, *Tellus*, **1969**, *21*, 368.
- [36] D. R. Bates und P. B. Hays, *Planet. Space Sci.*, **1967**, *15*, 189.
- [37] P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.*, **1971**, *76*, 7311.
- [38] J. E. Lovelock, *Nature*, **1974**, *252*, 292.
- [39] IPCC, in "Intergovernmental Panel on Climate Change", Bd. 4, 2001 .
- [40] C. A. Marandino, W. J. De Bruyn, S. D. Miller, M. J. Prather und E. S. Saltzman, *Geophys. Res. Lett.*, **2005**, *32*, 1.
- [41] H. B. Singh, D. O'Hara, W. B. D. R. Herlth, D. Sachse, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou und P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.*, **1994**, *99*, 1805.
- [42] H. B. Singh, Y. Chen, G. L. Gregory, G. W. Sachse, R. Talbot, D. R. Blake, Y. Kondo, J. D. Bradshaw und D. Heikes, B. Thornton, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, *24*, 127.
- [43] G. Knop und F. Arnold, *Geophys. Res. Lett.*, **1987**, *14*, 1262.
- [44] F. Arnold, V. Burger, B. Droste-Fanke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider und T. Stilp, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, *24*, 3017.
- [45] H. B. Singh, A. Chen, D. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes und J. Snow, *Nature*, **2001**, *410*, 1078.
- [46] H. B. Singh *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **2004**, *109*, 1029.
- [47] M. Traub *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, **2003**, *3*, 459.
- [48] V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich und B. V. Ioffe, *Atmos. Environ.*, **1985**, *19A*, 1.
- [49] W. Kristine, I. Galbally und Y. Ye, *J. Geophys. Res.*, **1998**, *103*, 10 604.
- [50] A. H. Goldstein und G. W. Schade, *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 4997.
- [51] R. Holzinger, C. Warneke, A. Hansel, W. Jordan, A. Lindinger, D. H. Scharffe, G. Schade und P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.*, **1999**, *26*, 1161.

- [52] C. Warneke, T. Karl, H. Judmaier, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger und P. J. Crutzen, *Chemistry of the natural atmosphere*, 2 Aufl., Academic Press, Orlando, 2000.
- [53] X. Zhou und K. Mopper, *Environ. Scien. and Techn.*, **1990**, *24*, 1864.
- [54] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1994**, *Monograph 2*.
- [55] E. A. Betterton, *Atmos. Environ.*, **1991**, *25A*, 1473.
- [56] H. B. Singh und P. L. Hanst, *Geophys. Res. Lett.*, **1982**, *8*, 941.
- [57] T. J. Wallington und M. J. Kurylo, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5050.
- [58] J. F. Bott und N. Cohen, *Int. J. Chem. Kin.*, **1991**, *23*, 1017.
- [59] S. Le Calvé, D. Hitier, A. Mellouki und G. Le Bras, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 4579.
- [60] M. Wollenhaupt, S. A. Carl, A. Horowitz und J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 2695.
- [61] G. Vasvári, I. Szilágyi, A. Bencsura, S. Dóbbé, T. Bérces, E. Henon, S. Canneaux und F. Bohr, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 551.
- [62] T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle und A. R. Ravishankara, *Chem. Phys.*, **2003**, *231*, 229.
- [63] T. Yamada, P. H. Taylor, A. Goumri und P. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *107*, 297.
- [64] V. Vasudevan, D. F. Davidson und R. K. Hanson, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 3352.
- [65] J. D. Raff, P. S. Stevens und R. A. Hites, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109.
- [66] IUPAC, *IUPAC Subcom. Gas Kin. Data Eval.*, **2005**, *Datasheet HO<sub>x</sub>VOC19*, 1.
- [67] T. Gierczak, M. K. Gilles, S. Bauerle und A. R. Ravishankara, *Chem. Phys.*, **2003**, *231*, 229.
- [68] IUPAC, *IUPAC Subcom. Gas Kin. Data Eval.*, **2005**, *Datasheet P7*, 1.
- [69] M. T. B. Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price, P. W. Seakins und L. Wang, *Faraday Discuss.*, **2005**, *130*, 73.

- [70] W. P. L. Carter, A. C. Lloyd, J. L. Sprung, J. N. Pitts und J. Pitts, *Int. J. Chem. Kin.*, **1979**, *11*, 45.
- [71] R. A. Cox, K. F. Patrick und S. A. Chant, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *4*, 3628.
- [72] W. H. Raber und G. K. Moortgat, in J. Barker (Hg.), "Progress and Problems in Atmospheric Chemistry", Singapore, 1987 .
- [73] W. Raber, *Zur Photooxidation einiger atmosphärischer Spurengase in Luft: Die Carbonylverbindungen Methylethylketon, Methylvinylketon, Methacrolein und Methylglyoxal*, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1992**.
- [74] D. Grosjean, *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, *16*, 254.
- [75] *Comittee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, Vapor Phase Organic Pollutants*, Nat. Acad. Sci., Washington D. C., 1981.
- [76] NAEI, *National Atmospheric Emissions Inventory, Appendix 6 Detailed speciation of NMVOC Emissions*, [www.naei.org.uk](http://www.naei.org.uk), **2000**.
- [77] T. J. Wallington, J. M. Andino, J. C. Ball und S. M. Japar, *J. Atmos. Chem.*, **1990**, *10*, 301.
- [78] J. N. J. Pitts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 2810.
- [79] G. R. Martin und H. C. Sutton, *Trans. Farad. Soc.*, **1952**, *48*, 823.
- [80] J. Bardwell und S. C. Hinshelwood, *Proc. Royal Soc. London A*, **1964**, *279*, 248.
- [81] IUPAC, *IUPAC Subcom. Gas Kin. Data Eval.*, **2005**, *Datasheet P8*, 1.
- [82] H. Michelson und P. Klaboe, *J. Mol. Struct.*, **1969**, *4*, 293.
- [83] S. M. Aschmann, J. Arey und R. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, 3998.
- [84] S. A. Mason, R. J. Field, R. J. Yokelson, M. A. Kochivar, M. R. Tinsley, D. E. Ward und W. M. Hao, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **2001**, *106*, 12 527.
- [85] J. G. Goode, R. J. Yokelson, R. A. Susto und D. E. Ward, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **1999**, *104*, 21 237.
- [86] T. J. Christian, B. Kleiss, R. J. Yokelson, R. Holzinger, P. J. Crutzen, P. J. Hao, B. H. Saharjo und D. E. Ward, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **2003**, *108*, 4719.

- [87] T. J. Christian, B. Kleiss, R. J. Yokelson, R. Holzinger, P. J. Crutzen, P. J. Hao, T. Shirai und D. R. Blake, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **2004**, *109*, 2311.
- [88] I. Bertsch, R. J. Yokelson, D. E. Ward, R. E. Babbitt, R. A. Susott, R. A. Goode und W. M. Hao, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **2003**, *108*, 8472.
- [89] A. Lee *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **1998**, *103*, 22 449.
- [90] R. J. Yokelson, R. Susott, D. E. Ward, J. Reardon und D. W. T. Griffith, *J. Geophys. Res.*, **1997**, *102*, 18 865.
- [91] R. S. Spaulding, P. Frazey, X. Rao und M. J. Charles, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3420.
- [92] J. Noda, M. Hallquist, S. Langer und E. Ljungstrom, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2555.
- [93] C. Ferronato, J. J. Orlando und G. S. Tyndall, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **1998**, *103*, 25 579.
- [94] E. Grosjean und D. Grosjean, *J. Atmos. Chem.*, **1999**, *32*, 205.
- [95] J. J. Orlando, G. S. Tyndall und N. Ceazan, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, 3564.
- [96] G. Fantechi, J. Jenson, N. R. Hjorth und J. Peeters, *J. Atmos. Environ.*, **1998**, *32*, 3547.
- [97] R. Atkinson, E. C. Tuazon und S. M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1998**, *30*, 577.
- [98] J. J. Orlando und G. S. Tyndall, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 12 252.
- [99] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, M. Bilde, C. Ferronato, T. J. Wallington, L. Vereecken und J. Peeters, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 8116.
- [100] A. Guenther *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **1995**, *100*, 8873.
- [101] R. Karunanandan, D. Hölscher, T. J. Dillon, A. Horowitz und J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 897.
- [102] S. E. Paulson und J. H. Seinfeld, *J. Geophys. Res.*, **1992**, *97*, 20 703.
- [103] I. Barnes, K. Becker, B. Klotz, H. Plagens, L. Ruppert und M. Spittler, in G. K. Moortgat (Hg.), "Final Report of EC Project ENV4-CT97-0419", Mainz, Germany, 2000 .



- [104] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage und L. P. Breitenbach, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *80*, 499.
- [105] E. C. Tuazon und R. Atkinson, *Int. J. Chem Kin.*, **1990**, *22*, 1221.
- [106] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, M. E. Ruiz-Santoyo und A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 169.
- [107] E. A. Betterton und M. R. Hoffmann, *Environ. Scien. Tech.*, **1988**, *22*, 1415.
- [108] E. K. C. Lee und R. S. Lewis, in J. N. J. Pitts, G. S. Hammond und K. Gollnick (Hg.), "Adv. in Photochemistry", Bd. 12, John Wiley and Sons, New York, 1980 .
- [109] G. H. Dieke und H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1961**, *2*, 97.
- [110] J. W. Moore und R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, A Wiley Interscience Publication, New York, 1981.
- [111] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, *IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation. Evaluated kinetic data.*, **2006**, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [112] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4 Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.
- [113] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, *4*, 226.
- [114] V. Khamaganov, R. Karunanandan, A. Rodriguez und J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 4098.
- [115] J. G. Calvert und J. N. J. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.
- [116] M. Cameron, V. Sivakumaran, T. J. Dillon und J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 3628.
- [117] K. Seki und H. Okabe, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 3345.
- [118] Y. J. Mu und A. Mellouki, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2000**, *134*, 31.

- [119] S. P. Sander, R. Friedl, D. Golden, M. Kurylo, R. Huie, V. Orkin, G. Moortgat, A. Ravishankara, C. Kolb, M. Molina und B. Finlayson-Pitts, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15*, Jet Propulsion Laboratory, 2006.
- [120] H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, A Wiley Interscience Publication, New York, 1978.
- [121] IUPAC, *IUPAC Subcom. Gas Kin. Data Eval.*, **2000**, *Datasheet PI8*, 1.
- [122] D. Maric, J. P. Burrows, R. Meller und G. K. Moorgat, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1993**, *70*, 205.
- [123] IUPAC, *IUPAC Subcom. Gas Kin. Data Eval.*, **2000**, *Datasheet PCl11*, 1.
- [124] T. Ingham, D. Bauer, R. Sander, P. J. Crutzen und J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7199.
- [125] K. W. Lee, Y. Jee und K. Jung, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 4490.
- [126] M. Ochando-Pardo, I. Nebot-Gil, A. Gonzalez-Lafont und J. M. Lluch, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *108*, 5117.
- [127] J. B. Burkholder, A. Mellouki, R. Talukdar und A. R. Ravishankara, *Int. J. Chem. Kin.*, **1992**, *24*, 711.
- [128] D. L. Baulch *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, *21*, 411.
- [129] J. P. Burrows, A. Richter, A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, S. Voigt und J. Orphal, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfe*, **1999**, *61*, 509.
- [130] T. J. Dillon, D. Hölscher, V. Sivakumaran, A. Horowitz und J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 349.
- [131] T. Gierczak, R. K. Talukdar, S. Herdon, G. L. Vaghjiani und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 3125.
- [132] G. Paraskevopoulos und W. S. Nip, *Can. J. Chem.*, **1980**, *58*, 2146.
- [133] R. K. Talukdar, T. Gierczak, L. Goldfarb, Y. Rudich, B. S. M. Rao und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 3037.

- [134] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, *IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation. Evaluated kinetic data.*, **2003**, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [135] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1997**, *26*, 215.
- [136] H. L. Bethel und J. Atkinson, R. Arey, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2001**, *33*, 310.
- [137] C. Papagni, J. Arey und R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2001**, *33*, 142.
- [138] Y. Rudich, R. Talukdar, J. B. Burkholder und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 12 188.
- [139] A. Mellouki, G. Le Bras und H. Sidebottom, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 5077.
- [140] N. I. Butkovskaya, N. Pouvesle, A. Kukui und G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13 492.
- [141] R. Mereau, M. T. Rayez, J. C. Rayez, F. Caralp und R. Lesclaux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 4712.
- [142] V. Sivakumaran und J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 106.
- [143] E. S. Kwok und R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, **1995**, *29*, 1685.
- [144] D. M. Kooij, *Z. Phys. Chem.*, **1893**, *12*, 155.
- [145] N. I. Butkovskaya, A. Kukui und G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 1160.
- [146] J. Peeters, S. Vandenberk, E. Piessons und V. Pultau, *Chemosphere*, **1999**, *38*, 1189.
- [147] L. Vereecken und J. Peters, *J. Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *333*, 162.
- [148] L. Vereecken und J. Peters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 467.
- [149] C. M. Breneman und K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, **1990**, *11*, 361.
- [150] T. J. Dillon, A. Horowitz, D. Hölscher und J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *8*, 236.
- [151] I. W. Smith und A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4798.
- [152] S. Vandenberk, L. Vereecken und J. Peeters, *J. Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *4*, 461.

- [153] F. De Smedt, X. V. Bui, T. L. Nguyen, J. Peeters und L. Vereecken, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 2401.
- [154] J. Peeters und L. Vereecken, *International Symposium on Gas Kinetics 2006, Orleans, France*, **2006**, 1.
- [155] J. B. Burkholder, R. Talukdar, A. R. Ravishankara und S. Solomon, *J. Geophys. Res.*, **1993**, *98*, 22 937.
- [156] A. A. Turnipseed, G. L. Vaghjiani, J. E. Thompson und A. R. Ravishankara, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 5887.
- [157] A. K. Winkler, *Laboruntersuchungen zur Wechselwirkung atmosphärischer Spurengase mit Eisoberflächen*, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2004**.
- [158] S. P. Sander *et al.*, *Evaluation Number 14*, Publication JPL 02-25, 2003.
- [159] E. R. Ritter und J. W. Bozzelli, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, *23*, 767.
- [160] A. Gandini und P. A. Hackett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6195.
- [161] J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 3863.
- [162] A. Horowitz, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 10 816.
- [163] P. D. Lightfoot, S. P. Kirwan und M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 4938.
- [164] H. H. Richardson, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 5898.
- [165] H. Somnitz, T. Ufer und R. Zellner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3342.
- [166] K. Takahashi, T. Nakayama, Y. Matsumi und Y. Osamura, *J. Phys. Chem.*, **2004**, *108*, 8002.
- [167] G. S. Pearson, *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67*, 1686.
- [168] D. S. Herr und W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 2052.
- [169] E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher und S. R. Leone, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 5387.
- [170] E. W. G. Diau, C. Kottling und A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, *2*, 273.
- [171] G. M. Breuer und E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 989.
- [172] D. Liu, W. H. Fang und X. Y. Fu, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *325*, 86.

- [173] J. A. Kerr und M. J. Patronage, *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radicals*, Butterworth, London, 1976.
- [174] H. Keller-Rudek und G. K. Moortgat, *MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules*, [www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz](http://www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz), 2007.
- [175] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1966.
- [176] Y. Haas, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, *3*, 6.
- [177] R. G. W. Norrish, H. G. Crone und O. D. Saltmarsh, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1456.
- [178] A. J. Noyes, G. B. Porter und E. Jolley, *Chem. Rev.*, **1956**, *56*, 49.
- [179] P. J. Wagner, *Curr. Top. Chem.*, **1976**, *66*, 1.
- [180] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978.
- [181] T. Laue und A. Plagens, *Named Organic Reactions*, John Wiley and Sons, Chichester, England, 2005.
- [182] S. W. North, D. A. Blank, J. D. Gezelter, C. A. Longfellow und Y. T. Lee.
- [183] W. A. Watkins und W. M. Word, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1974**, *6*, 855.
- [184] J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein und J. A. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 5772.
- [185] D. L. Baulch *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2005**, *34*, 757.
- [186] D. A. Hanson und E. K. C. Lee, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 183.
- [187] M. Brouard, M. T. MacPherson, M. J. Pilling, J. M. Tulloch und A. P. Williamson, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *113*, 413.
- [188] L. D. Waits, R. J. Horwitz und J. A. Guest, *Chem. Phys.*, **1991**, *155*, 149.
- [189] I. R. Slagle, D. Gutman, J. W. Davies und M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 2455.
- [190] D. J. Donaldson und S. R. Leone, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3128.

- [191] M. T. Macpherson, M. J. Pilling und M. J. C. Smith, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 2268.
- [192] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat und F. Zabel, *Atmos. Environ., Part A*, **1993**, *26*, 1805.
- [193] M. M. Maricq und J. J. Szente, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *253*, 333.
- [194] S. North, D. A. Blank und Y. T. Lee.
- [195] S. Desmukh und W. P. Hess, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 6429.
- [196] R. A. Copeland und D. R. Crosley, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *115*, 362.
- [197] H. Zuckermann, B. Schmitz und Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *151*, 323.
- [198] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Bd. 75, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994-95.
- [199] S. K. Kim, S. Pederson und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 477.
- [200] E. Martinez-Nunez, A. Fernandez-Ramos und N. D. S. Cordeiro, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 10 618.
- [201] M. A. Blitz, D. E. Heard und M. J. Pilling, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *365*, 374.
- [202] A. Horowitz, *J. Photochem.*, **1987**, *37*, 241.
- [203] G. Hancock und K. R. Wilson, *4th Int. Sym. Molec. Beams*, **1973**, Cannes, France.
- [204] D. H. Etzler und G. K. Rollefson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 800.
- [205] I. C. Lane, R. Meehan und I. Powis, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 12 371.
- [206] Y. Su, T. S. Dibble, J. S. Francisco und Z. Li, *Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 59.
- [207] D. A. Parkes und C. P. Quinn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1976**, *72*, 1952.
- [208] H. Adachi, N. Basco und D. G. L. James, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1979**, *11*, 995.
- [209] J. Munk, P. Pagsberg, E. Ratajczak und A. Sillesen, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 2752.
- [210] K. Fagerstrom, G. Lund, A. Mahmoud, J. T. Jodkowski und E. Ratajczak, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *208*, 321.
- [211] D. B. Atkinson und J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 3901.

- [212] S. P. Sander, R. Friedl, D. Golden, M. Kurylo, R. Huie, V. Orkin, G. Moortgat, A. Ravishankara, C. Kolb, M. Molina und B. Finlayson-Pitts, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14*, **2002**, Report No. JPL Publication 02-25.
- [213] H. R. Wendt, D. Wyrsh und H. E. Hunziker, *Berichte der Bunsengesellschaft Bd. 78*, **1960**, *2*, 201.
- [214] S. K. Kim und A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *250*, 279.





# Reaction of HO with Glycolaldehyde, HOCH<sub>2</sub>CHO: Rate Coefficients (240–362 K) and Mechanism

Rosalin Karunanandan, Dirk Hölscher, Terry J. Dillon, Abraham Horowitz,<sup>#</sup> and John N. Crowley\*

Max-Planck-Institut für Chemie, Division of Atmospheric Chemistry, 55020 Mainz, Germany

Luc Vereecken and Jozef Peeters

Katholieke Universiteit Leuven, Division of Quantum Chemistry and Physical Chemistry, Celestijnenlaan 200 F, 3001 Heverlee-Leuven, Belgium

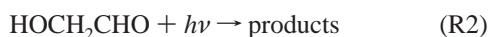
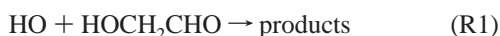
Received: August 2, 2006; In Final Form: November 20, 2006

Absolute rate coefficients for the title reaction, HO + HOCH<sub>2</sub>CHO → products (R1), were measured over the temperature range 240–362 K using the technique of pulsed laser photolytic generation of the HO radical coupled to detection by pulsed laser induced fluorescence. Within experimental error, the rate coefficient,  $k_1$ , is independent of temperature over the range covered and is given by  $k_1(240\text{--}362\text{ K}) = (8.0 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The effects of the hydroxy substituent and hydrogen bonding on the rate coefficient are discussed based on theoretical calculations. The present results, which extend the database on the title reaction to a range of temperatures, indicate that R1 is the dominant loss process for HOCH<sub>2</sub>CHO throughout the troposphere. As part of this work, the absorption cross-section of HOCH<sub>2</sub>CHO at 184.9 nm was determined to be  $(3.85 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , and the quantum yield of HO formation from the photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO at 248 nm was found to be  $(7.0 \pm 1.5) \times 10^{-2}$ .

## 1. Introduction

Glycolaldehyde, HOCH<sub>2</sub>CHO, is formed in significant yields during the atmospheric oxidation of the most important biogenically emitted non-methane hydrocarbon, isoprene. As isoprene accounts for about 50% of the total emissions of biogenic species globally,<sup>1</sup> it can have a large impact on several issues of tropospheric chemistry, including the formation of O<sub>3</sub> and the abundance of hydroxyl radicals. HOCH<sub>2</sub>CHO is also formed in the HO-initiated oxidation of ethene, where its yield increases significantly with decreasing temperature and amounts to  $\approx 0.7$  at upper tropospheric temperatures.<sup>2</sup> HOCH<sub>2</sub>CHO has been observed in the planetary boundary layer, where its presence has been associated with biogenic emissions<sup>3</sup> and biomass burning.<sup>4</sup> The observation of high concentrations of short-lived oxidized organic species in the free and upper troposphere<sup>5</sup> implies that an understanding of the low-temperature oxidation of these compounds is important.

In common with other carbonyl compounds, the most important gas-phase atmospheric sinks of HOCH<sub>2</sub>CHO are reaction with HO (R1) and/or photolysis (R2), with the HO sink expected to dominate.<sup>6</sup>



The existing kinetic database on the reaction of HO with HOCH<sub>2</sub>CHO is however restricted to a set of relative rate

measurements at room temperature only,<sup>6–9</sup> which differ by up to a factor of  $\approx 2$  in the values of  $k_1$  obtained.<sup>10</sup>

Recent experimental work has shown that the reactions of HO radicals with partially oxidized hydrocarbons such as, for example, acetone<sup>11</sup> or acetaldehyde,<sup>12</sup> can display a complex temperature dependence resulting from competition between direct and indirect abstraction mechanisms. In addition, the rate coefficient for reaction of HO with hydroxy substituted acetone (i.e., HOCH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>) displays a distinctly different temperature dependence to its non-substituted analogue, which was interpreted in terms of formation and stabilization of pre-reaction complexes.<sup>13</sup>

The present study extends our research in the low-temperature oxidation of partially oxidized organics to explore the temperature dependence of  $k_1$ , both experimentally and theoretically, and to gain further insight into the detailed mechanism of reactions of HO with bifunctional species. We also present measurements of the UV absorption spectrum of HOCH<sub>2</sub>CHO (210–335 nm, 184.9 nm) and quantum yield data for its photolysis at 248 nm.

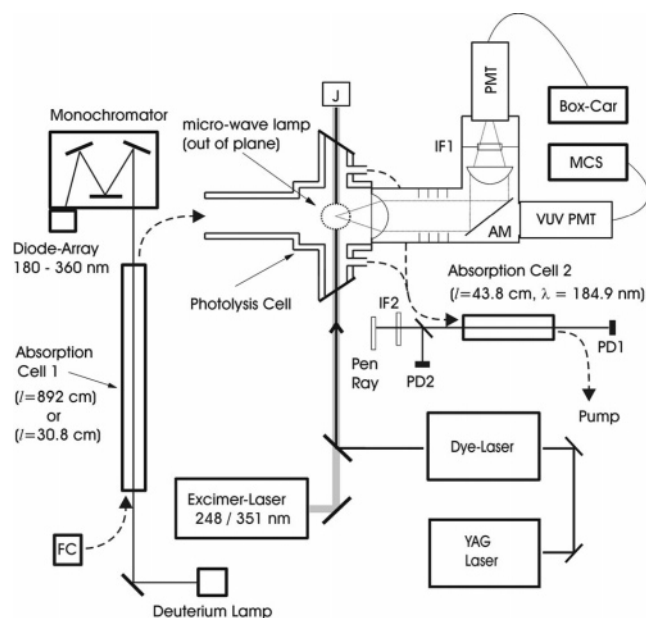
## 2. Experimental Methods

The experimental studies of (R1) were carried out using pulsed laser photolysis (PLP) with pulsed laser induced fluorescence (PLIF) detection of HO. All experiments were conducted under pseudo-first-order conditions, with the concentration of the excess reagent, [HOCH<sub>2</sub>CHO], determined by on-line optical absorption methods. A schematic diagram of the apparatus is presented in Figure 1.

**2.1. UV Cross-Sections and Concentration Measurements of HOCH<sub>2</sub>CHO.** Absorption cross-sections of HOCH<sub>2</sub>CHO were determined in three types of experiments. In the first, the

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: crowley@mpch-mainz.mpg.de.

<sup>#</sup> Permanent address: Soreq Research Center, Yavne 81800, Israel.



**Figure 1.** PLP-PLIF/RF experimental setup. J, Joule-meter; PMT, photomultiplier; Box-Car, Box-Car charge integrator; MCS, multichannel scaler; AM, aluminum mirror (movable), FC, flow controllers; Pen Ray, low-pressure Hg Pen-Ray lamp. IF1/2, 309 and 184.9 nm interference filter, respectively; PD1 and PD2, photodiodes. Dashed lines indicate direction of gas flow.

absorption spectrum between 210 and 335 nm was measured using a 30.4-cm-long Pyrex absorption cell fitted with heated quartz windows (360 K). The collimated output from a deuterium lamp provided analysis light that transversed the absorption cell before being focused onto the entrance slit of a 0.5 m monochromator (B&M Spektronik BM50, equipped with a 300 lines/mm grating blazed at 300 nm) and dispersed onto a diode-array detector (Oriel INSTAspec 2). The wavelength-dependent attenuation of radiation by undiluted, static samples of HOCH<sub>2</sub>CHO was measured, and [HOCH<sub>2</sub>CHO] was calculated from its pressure (10 Torr capacitance manometer). The wavelength-dependent cross-sections were calculated from the Beer–Lambert law:

$$\sigma_{\lambda} = OD_{\lambda}/[\text{HOCH}_2\text{CHO}]l \quad (\text{i})$$

where  $l$  is the optical path length (30.4 cm) and  $OD_{\lambda}$  is the optical density, defined as  $OD_{\lambda} = \ln(I_{0(\lambda)}/I_{(\lambda)})$ .  $I_0$  and  $I$  are the transmitted light intensities in the absence and in the presence of HOCH<sub>2</sub>CHO, respectively.

A second set of experiments using static HOCH<sub>2</sub>CHO samples was carried out using the same optical absorption cell but using the 184.9 nm line from a low-pressure Hg lamp as analysis light. In these experiments, the monochromator was purged with N<sub>2</sub> to allow efficient transmission of the 184.9 nm light, which was detected by  $\approx 20$  adjacent pixels of the diode array (a result of low instrumental resolution). Cross-sections were calculated as described above.

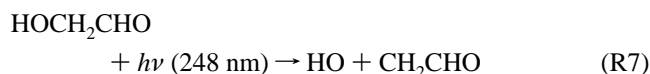
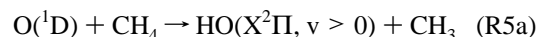
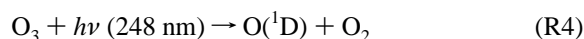
In a third set of experiments,  $\sigma_{184.9\text{nm}}$  was determined in a flowing system, with the HOCH<sub>2</sub>CHO diluted in N<sub>2</sub>. In these experiments, the gas flow first passed through a 892 cm, multipass absorption cell equipped with a deuterium lamp and the monochromator/detector described above to simultaneously detect light intensity at wavelengths between  $\approx 210$  and 325 nm. This enabled the concentration of HOCH<sub>2</sub>CHO to be derived by comparison to the complete reference absorption spectrum, measured, for example, as described above. The whole gas flow then passed through a 43.8 cm Pyrex absorption cell

(downstream of the reaction cell, see Figure 1) where extinction at 184.9 nm was measured using a low-pressure Hg lamp as analysis light source and a 184.9 nm interference filter (fwhm = 5 nm) to remove longer wavelength emissions. In this setup, two photodiodes (one measuring transmitted light, one as reference) were used to monitor absorbance at 184.9 nm. A small correction was made for the presence of stray light at 253.7 nm ( $\approx 8\%$  of the intensity of the 184.9 nm line) that transmitted the interference filter. Additional small corrections were made for molecular density changes due to the difference in pressure (usually less than 1%) and temperature between the cells.

**2.2. PLP-PLIF Technique.** Details of this setup have been published previously,<sup>11</sup> and only a brief description is given here. The experiments were carried out in a jacketed reactor of volume  $\approx 500$  cm<sup>3</sup> (see Figure 1), which was thermostatted to the desired temperature by circulating a cryogenic fluid through the outer jacket. The pressure in the cell, monitored with 10, 100, and 1000 Torr capacitance manometers, was typically held constant at 60 or 250 Torr, using He or N<sub>2</sub> as bath gas. Gas flow rates, regulated using calibrated mass flow controllers, were between 400 and 2700 cm<sup>3</sup> (STP) min<sup>-1</sup> (sccm), which ensured that a fresh gas sample was available for photolysis at each laser pulse and prevented a buildup of products.

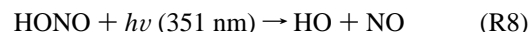
Fluorescence from HO was detected by a photomultiplier tube (PMT) screened by a 309 nm interference filter and a BG 26 glass cut off filter following excitation of the A<sup>2</sup> $\Sigma$  ( $v = 1$ )  $\leftarrow$  X<sup>2</sup> $\Pi$  ( $v = 0$ ), Q<sub>11</sub> (1) transition at 281.997 nm. The detection limit in the absence of HOCH<sub>2</sub>CHO was found to be  $\approx 10^9$  cm<sup>-3</sup> for a S/N = 1 (20 scans)

**2.3. Generation of HO Radicals.** When conducting absolute rate constant studies of HO reactions, it is always good practice to use more than one source of the radical, so that systematic errors associated with, for example, secondary reactions of the radical precursors can be identified. In the present experiments, HO decay profiles often displayed unexpected kinetic behavior, which led us to use a total of three different generation schemes. These were the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 248 nm (R3), the photolysis of O<sub>3</sub> in the presence of CH<sub>4</sub> (R4–R6), and the photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO itself (R7).



These schemes and the limitations/potential complications associated with each one are described in detail in section 3.2.

In previous experiments, for example, in studies of the reactions of HO with acetone,<sup>11</sup> we used the 351 nm photolysis of HONO as HO source.



However, the HONO source contains some NO<sub>2</sub> impurity, and O(<sup>3</sup>P) generation from the 351 nm dissociation of NO<sub>2</sub> is an unavoidable byproduct of this method of HO production.

Exploratory experiments using this source showed significant HO generation via the reaction of  $O(^3P)$  with  $HOCH_2CHO$ , which, by analogy to  $CH_3CHO$ , is expected to have a rate coefficient of  $\approx 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at room temperature.<sup>14</sup> For this reason, we do not report values of  $k_1$  obtained using this source.

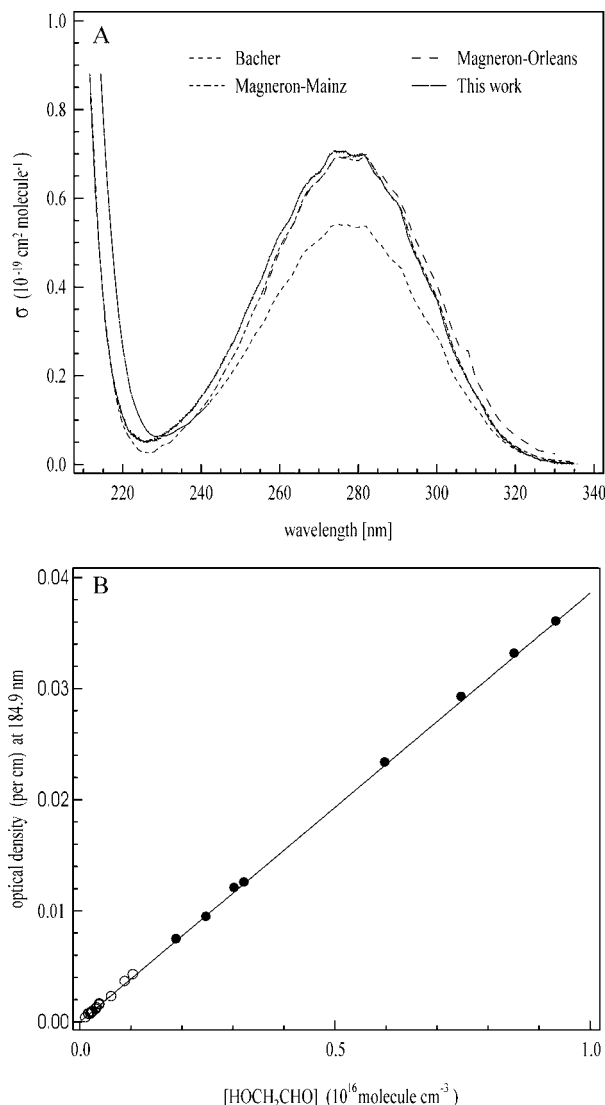
**2.4 Chemicals.**  $HOCH_2CHO$  was obtained by gently heating its crystalline dimer (Aldrich) to  $\approx 30\text{--}60^\circ\text{C}$  using a water bath. The gas phase above the crystals was either stored as a pure or diluted sample in pre-evacuated, darkened Pyrex bulbs or eluted into the reactor in a flow of He or  $N_2$ , whereby its concentration was varied by slight variation of the water-bath temperature.  $H_2O_2$  (Peroxid-Chemie GmbH,  $\approx 80 \text{ wt}\%$ ) was concentrated to  $>90 \text{ wt}\%$  by pumping away water.  $D_2O_2/H_2O_2$  mixtures were obtained by mixing  $D_2O$  with concentrated  $H_2O_2$  and then repeating the pumping process. Anhydrous  $HNO_3$  was prepared by distillation of mixtures  $H_2SO_4 (>90 \text{ wt}\%)$  with  $KNO_3$ .  $N_2$ , He, and  $O_2$  (all Messer 5.0, 99.999%),  $CH_4$  (Messer, 99.995%) were used without further purification.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Absorption Cross-Sections for  $HOCH_2CHO$ .** Pure  $HOCH_2CHO$  samples were prepared by heating its thoroughly degassed dimer and allowing the monomer thus formed to expand directly into a pre-evacuated 5 L bulb until a pressure of 0.5–0.6 Torr was reached. Subsequently, this bulb was conditioned by allowing it to stand for at least 30 min. Then, prior to the optical measurement, it was evacuated and filled again to  $\sim 0.4$  Torr.  $HOCH_2CHO$  was dosed into the optical cell ( $l = 30.4 \text{ cm}$ ), and values of  $I$  and  $I_0$  were recorded for eight pressures between 0.0805 and 0.355 Torr. The absorption spectrum between  $\approx 210$  and 335 nm, calculated using eq (i), is displayed in Figure 2A where it is compared to previous determinations from this and other laboratories. There is clearly very good agreement with the two spectra reported by Magneron et al.,<sup>9</sup> which were obtained in two distinct experimental set-ups and using different  $HOCH_2CHO$  samples. At 282 nm, close to the maximum absorption, an unweighted, least-squares fit of the data at this wavelength yields a cross-section of  $(6.94 \pm 0.10) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , where the errors are  $2\sigma$  statistical. This value is in excellent agreement with the values of  $6.93 \times 10^{-20}$  and  $6.99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , reported in Magneron et al.,<sup>9</sup> but is higher by about 30% compared to the corresponding value of  $(5.37 \pm 0.8) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  determined by Bacher et al.<sup>6</sup> The errors reported by Bacher et al. are estimated as 15%; Magneron et al. do not report errors close to the absorption maximum. Bacher et al. indicate that, due to the potential presence of  $H_2O$  vapor, their measurements may represent a lower limit.

The good agreement with the two results reported in Magneron et al., one of which was obtained in a separate laboratory, and both of which were carried out by different personnel using different experimental set-ups, gives us confidence in the accuracy of our cross-sections.

In a further set of experiments, the cross-section of  $HOCH_2CHO$  at 184.9 nm was determined by measuring the extinction of 184.9 nm radiation by pure samples of  $HOCH_2CHO$  at pressures between 0.06 and 0.47 Torr. The data are plotted in Figure 2B and display the expected linear relationship between optical density and concentration as defined by eq (i). The cross-section derived from the slope of this plot was  $\sigma(184.9 \text{ nm}) = (3.85 \pm 0.03) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , where the errors are  $2\sigma$ , statistical only. The low statistical errors reflect precise measurement of the  $I_0/I$  ratio by least-squares fitting methods



**Figure 2.** The UV-absorption cross-sections of  $HOCH_2CHO$ . (A) Diode-array spectrum between  $\approx 210$  and 335 nm obtained in this work and by Bacher et al.<sup>6</sup> and Magneron et al.<sup>9</sup> (B) Beer–Lambert plot of optical density at 184.9 nm versus concentration of  $HOCH_2CHO$  using direct concentration measurements in static samples (solid circles) and by reference to a diode array spectrum of a flowing mixture (open circles).

and the resulting good linearity of the plot of OD versus concentration. Consideration of possible systematic errors leads us to present a final value of  $(3.85 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .

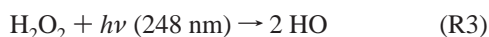
Having established the cross-section both at 184.9 nm and between 210 and 335 nm, we conducted consistency tests in which a diluted, flowing sample of  $HOCH_2CHO$  in  $N_2$  was first passed through the multipass optical cell ( $l = 892 \text{ cm}$ ) before flowing into a second optical cell ( $l = 43.8 \text{ cm}$ ) in which the optical density at 184.9 nm could be determined on-line (see section 2 for details). The open circles in Figure 2B display the data obtained, whereby the concentration was calculated not from the pressure but from the diode-array spectrum. The good agreement in the two datasets (within combined error limits) provides further support for the accuracy of our absorption spectrum.

In all kinetic experiments (see below), concentrations were determined optically at 184.9 nm using the downstream, single-wavelength system as this allowed  $[HOCH_2CHO]$  to be

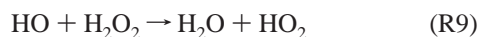
measured simultaneously with the measurement of an HO decay profile. The value of  $\sigma_{184.9\text{nm}} = (3.85 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  taken from the direct determination at this wavelength was used to calculate [HOCH<sub>2</sub>CHO].

**3.2. Kinetics of HO + HOCH<sub>2</sub>CHO.** The PLP-PLIF studies were all carried out under pseudo-first-order conditions with [HOCH<sub>2</sub>CHO]  $\gg$  [HO]. Despite this, in some instances, non monoexponential decays of HO were observed, presumably due to secondary reactions inherent to the scheme of HO generation. We thus present and discuss the data from each of the three HO generation schemes used separately.

**3.2.1. Photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 248 nm.** The photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 248 nm (R3) has been routinely used to generate HO radicals in this and other laboratories, though its use is usually limited to temperatures above 250 K due to its low vapor pressure.



A further limitation encountered in this study was the photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO at 248 nm, which has a significant absorption cross-section at this wavelength (see above). HO decay profiles obtained following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HOCH<sub>2</sub>CHO mixtures at high laser fluence were not monoexponential but were affected by secondary HO formation from radical fragments (e.g., HCO and CH<sub>2</sub>OH) resulting from HOCH<sub>2</sub>CHO photolysis. This problem was overcome by working with low laser fluences (typically 1–2 mJ cm<sup>-2</sup>), which necessitated the use of high H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations ( $\approx 10^{14}$  molecule cm<sup>-3</sup>) to generate sufficient concentrations of the HO radical. The disadvantages associated with working under these conditions are the restriction of the accessible temperature range to  $T > 273 \text{ K}$  to avoid condensation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and an enhanced rate of loss of HO in the absence of HOCH<sub>2</sub>CHO owing to its reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $k_9 \approx 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>10</sup>



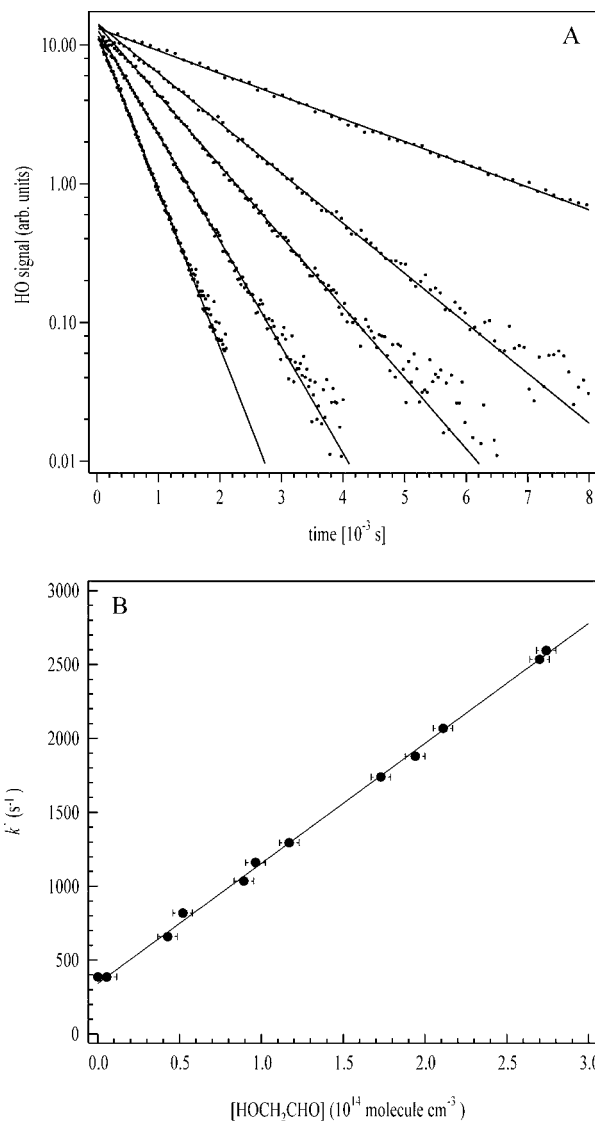
Representative HO decay traces thus obtained are plotted in Figure 3A, which exemplify the strictly monoexponential decays obtained when suitable conditions were chosen. The decay of HO is then described by

$$[\text{HO}]_t = [\text{HO}]_0 \exp\{-(k' + d)t\} \quad (\text{ii})$$

where [HO]<sub>t</sub> is the HO concentration (molecules cm<sup>-3</sup>) at time = *t* after the excimer laser pulse, *k'* is the first-order decay coefficient (s<sup>-1</sup>) and is equal to  $k_1[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$ , and *d* (s<sup>-1</sup>) accounts for diffusion of HO out of the reaction zone and reaction of HO with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The slope of plots of *k'* versus [HOCH<sub>2</sub>CHO] (see, e.g., Figure 3B) yields the bimolecular rate coefficient, *k*<sub>1</sub>. Data were obtained at several temperatures between 275 and 344 K using this source of HO, with the resulting values of *k*<sub>1</sub> obtained varying from 7.5 to 8.8 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. The results obtained at each temperature are listed in Table 1.

At low fluences, the resulting low HO concentrations and hence low conversion of HOCH<sub>2</sub>CHO ensures that secondary loss of HO, for example, with itself or with products can be disregarded fully. This could be confirmed by showing that the variation of the photolysis laser fluence, and thus radical concentrations, by a factor of  $\approx 3$  had no measurable influence on the HO decay coefficient.

Experiments were also carried out using the photolysis of D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a source of DO. DO decay profiles (detected by excitation at 286.7 nm) were strictly exponential even at high



**Figure 3.** (A) Representative HO decay profiles obtained using the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of varying amounts of HOCH<sub>2</sub>CHO, illustrating the monoexponential nature of the decay over up to 3 orders of magnitude decrease in signal. The HOCH<sub>2</sub>CHO concentrations (in units of 10<sup>14</sup> molecule cm<sup>-3</sup>) were 0, 0.56, 1.04, 1.87, and 2.95 (going from the uppermost to lowermost trace). (B) Plot of *k'* versus [HOCH<sub>2</sub>CHO], the slope of which yields the bimolecular rate coefficient *k*<sub>1</sub> according to eq (ii). The error bars on the HOCH<sub>2</sub>CHO concentration are statistical (2 $\sigma$ ) only and do not take into account errors in the absorption cross-section of HOCH<sub>2</sub>CHO at 184.9 nm. Error bars on *k'* are obscured by the symbols.

laser fluence, suggesting that the source of non-monoexponential behavior in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> experiments at high laser fluence was the release of the hydroxyl group from a radical fragment of HOCH<sub>2</sub>CHO. The DO traces were analyzed as described above for HO, and the rate coefficients obtained at three temperatures between 278 and 337 K are also listed in Table 1.

**3.2.2. 248 nm Photolysis of O<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>.** Reactions (R4–R6), the 248 nm photolysis O<sub>3</sub> in the presence of CH<sub>4</sub> (see section 2), served as an alternative HO generation scheme with He as the bath gas. The role of methane, present at 5–16 × 10<sup>16</sup> molecule cm<sup>-3</sup>, is twofold, serving both as scavenger of O(<sup>1</sup>D) and quencher of vibrationally excited HO (R6). Under the present conditions, the formation of vibrationally relaxed HO is complete within  $\approx 20 \mu\text{s}$ .<sup>15,16</sup>

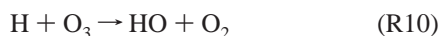
The relatively high absorption cross-section of O<sub>3</sub> at 248 nm allowed very low precursor concentrations ([O<sub>3</sub>] < 5 × 10<sup>12</sup>

**TABLE 1: Summary of Rate Coefficient Data Obtained in This Work**

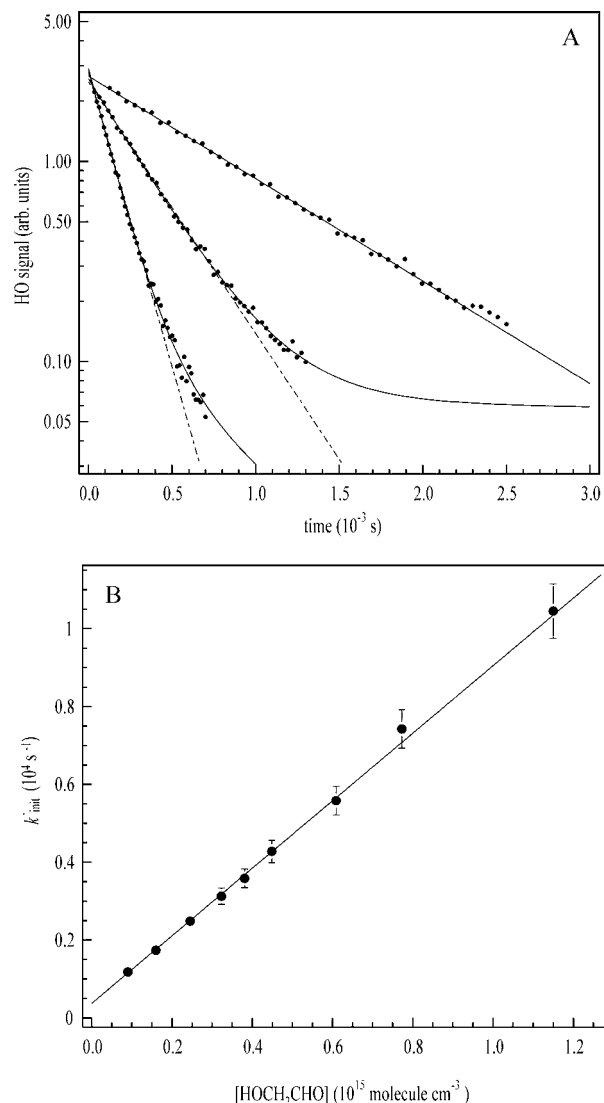
T(K)	HO (DO) source	$k_1^a$
240	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.02 ± 0.19
243	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.06 ± 0.20
245	HOCH <sub>2</sub> CHO + <i>hν</i> (248 nm)	7.80 ± 0.14
248	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.40 ± 0.16
250	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.01 ± 0.18
253	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.12 ± 0.33
254	HOCH <sub>2</sub> CHO + <i>hν</i> (248 nm)	8.02 ± 0.68
255	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.89 ± 0.24
258	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.28 ± 0.24
263	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.14 ± 0.18
268	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.26 ± 0.19
274	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.15 ± 0.23
275	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.59 ± 0.16
278	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.89 ± 0.23
280	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.04 ± 0.35
280	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.8 ± 0.7 (N <sub>2</sub> , 250 Torr)
289	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.86 ± 0.19
296	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.54 ± 0.08
296	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.94 ± 0.19
297	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.91 ± 0.16
297	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.84 ± 0.20
297	HOCH <sub>2</sub> CHO + <i>hν</i> (248 nm)	7.89 ± 0.15
298	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.2 ± 0.5 (N <sub>2</sub> , 250 Torr)
299	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.4 ± 0.7 (N <sub>2</sub> , 250 Torr)
298	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.74 ± 0.13
300	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.58 ± 0.25
304	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.17 ± 0.24
311	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.08 ± 0.25
316	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.69 ± 0.17
324	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.92 ± 0.05
324	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.59 ± 0.19
332	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	7.69 ± 0.14
337	D <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.68 ± 0.17
338	HOCH <sub>2</sub> CHO + <i>hν</i> (248 nm)	7.74 ± 0.19
338	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.46 ± 0.28
338	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.4 ± 0.7 (N <sub>2</sub> , 250 Torr)
339	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.32 ± 0.14
343	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.03 ± 0.31
344	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.32 ± 0.09
352	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.07 ± 0.21
362	O <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> + <i>hν</i> (248 nm)	8.11 ± 0.19

<sup>a</sup> Units of 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. The errors account for statistical errors (2σ) both in determination of  $k'$  and in the concentration of HOCH<sub>2</sub>CHO. They do not contain systematic errors in, for example, the determination of the HOCH<sub>2</sub>CHO concentration caused by error in its cross-section. The errors reported for rate coefficients derived using  $k'_{\text{init}}$  (O<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> experiments) are not rigorously propagated due to coupling of the A and B terms (see text for details). The errors reported for the experiments carried out in N<sub>2</sub> are larger due to more noisy HO signals. Except where indicated, the experiments were carried out using 60 Torr He as bath gas.

molecule cm<sup>-3</sup>) and low laser fluences to be employed and hence minimized any undesired secondary chemistry resulting from HOCH<sub>2</sub>CHO photolysis. Furthermore, the reagents O<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> have sufficiently high vapor pressures to enable HO generation at low temperatures and react rather slowly with HO, especially at low temperatures with  $k(\text{HO} + \text{O}_3) \approx 3 \times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> and  $k(\text{HO} + \text{CH}_4) \approx 1 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at 230 K.<sup>10</sup> Representative HO decay profiles using this scheme are displayed in Figure 4A. In contrast to those obtained using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis, the decays were frequently (but not always) biexponential, with indications of secondary HO formation at long reaction times. A plausible explanation of this behavior is the reaction of H atoms, formed in a minor channel (20%)<sup>10</sup> of reaction R5, with O<sub>3</sub>:



O<sub>3</sub> concentrations of  $\approx 10^{12}$  molecule cm<sup>-3</sup> and a rate coefficient



**Figure 4.** (A) Representative HO decay profiles obtained using the 248 nm photolysis of O<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> in the presence of varying amounts of HOCH<sub>2</sub>CHO. The dotted lines are monoexponential fits to the data according to eq (ii). The solid lines are biexponential fits according to eq (iii). The HOCH<sub>2</sub>CHO concentrations (in units of 10<sup>14</sup> molecule cm<sup>-3</sup>) were 0.97, 3.48, and 8.33 (going from the uppermost to lowermost trace). (B) Plot of  $k'_{\text{init}}$  (see text for derivation) versus [HOCH<sub>2</sub>CHO], the slope of which yields the bimolecular rate coefficient  $k_1$  according to eq (ii). Statistical error bars on the HOCH<sub>2</sub>CHO concentration are obscured by the symbols. The error bars on  $k'$  are estimates as rigorous propagation of errors in  $k'_{\text{init}}$  is not possible if the two exponential terms are coupled.

of  $k_{10} = 1.5 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup><sup>10</sup> result in HO production rates of  $>200$  s<sup>-1</sup>, which may be compared to measured decay constants of between 500 and 5000 s<sup>-1</sup>. An additional, potential source of H atoms is the reaction of CH<sub>3</sub> with O<sub>3</sub> to form CH<sub>3</sub>O + O<sub>2</sub>, and subsequent decomposition of “hot” CH<sub>3</sub>O to HCHO and H. The factor of  $\approx 10$  lower rate coefficient for CH<sub>3</sub> + O<sub>3</sub> compared to H + O<sub>3</sub> and quenching of hot CH<sub>3</sub>O will however probably make this reaction insignificant.

In previous experiments examining the kinetics of HO with alcohols using the same HO source,<sup>17</sup> this undesired OH generation was not encountered as much higher laser fluences were used, resulting in complete removal of O<sub>3</sub> during the laser pulse. In those experiments, use of high fluences was possible because, in contrast to HOCH<sub>2</sub>CHO, the alcohols do not absorb light at 248 nm. The observation that monoexponential decays

were (sometimes) observed at high temperatures may be due to scavenging of the H atom by HOCH<sub>2</sub>CHO, which is expected to have a large barrier and become sufficiently efficient to compete with H + O<sub>3</sub> only at high *T*.

Since the kinetics of this secondary HO source is also pseudo-first-order ([O<sub>3</sub>] ≫ [H]), expression (iii) may be fit to the data:

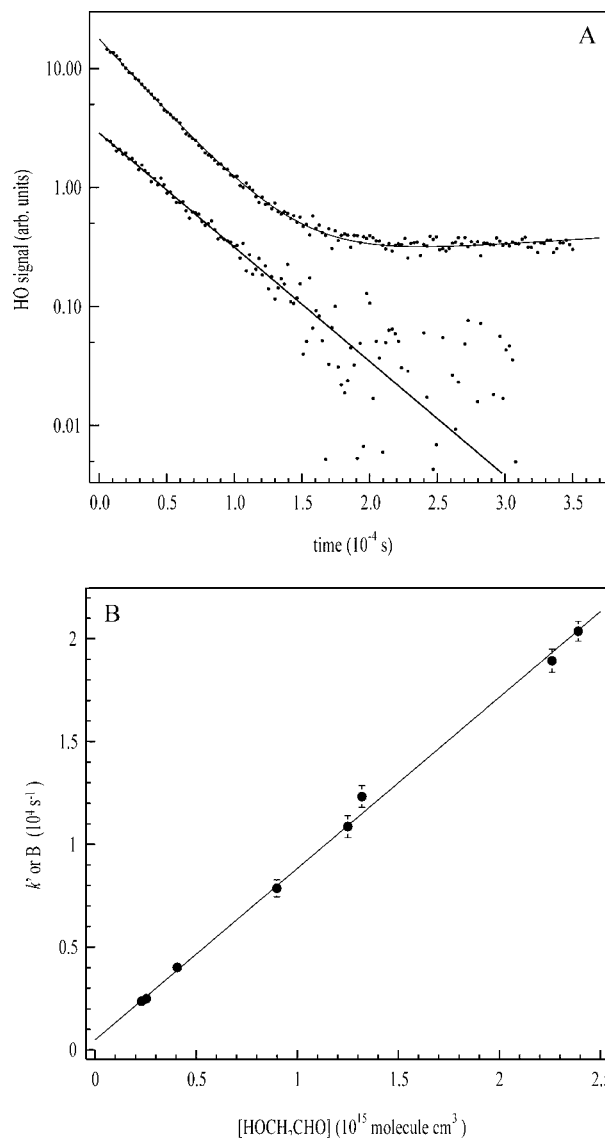
$$[\text{HO}]_t = A \exp(-Bt) + C \exp(-Dt) \quad (\text{iii})$$

where  $A = [\text{HO}]_0 - C$ ,  $B = k' + d$ ,  $C = [\text{H}]_0 \{k'_{10}/(k_a - k_b)\}$ ,  $D = k_{10}[\text{O}_3] + d'$  and  $k_a$  and  $k_b$  are equal to  $k' + d$  and  $k'_{10} + d'$  (the first-order coefficient for H atom diffusion), respectively. This expression always fit each dataset well, yet due to experimental noise and coupling with the other exponential term at low [HOCH<sub>2</sub>CHO], the desired parameter,  $k'$ , could not be independently extracted. This is compounded by the fact that reactions (R5) and (R6) are completed shortly (1–2 μs) after time-zero. For these reasons, we have extracted the initial decay constant,  $k'_{\text{init}}$ , via (iv).

$$k'_{\text{init}} \approx k' + d = (AB + CD)/(A + C) \quad (\text{iv})$$

This is a valid approximation provided that the loss rate of OH is much larger than the production rate, i.e.,  $k' \gg k'_{10}$  and  $[\text{OH}]_0 > [\text{H}]_0$ . As the initial HO decays were close to exponential over a large proportion of their decay (see Figure 4A), this condition is clearly fulfilled. The solid lines in Figure 4A show the fits to the biexponential expression (iii), while the dotted lines indicate the result if the simpler, monoexponential expression (ii) is used. Expression (ii) often systematically underestimated  $k'$  though the exact correction factor, presumably dependent on the concentration of O<sub>3</sub>, varied from 0 to 10%. A plot of  $k'_{\text{init}}$  versus [HOCH<sub>2</sub>CHO] is given in Figure 4B, and all data obtained using this HO source are listed in Table 1. The rate coefficients thus obtained (240–362 K) are seen to be in good agreement with those obtained using the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> source (in the common temperature regime) and the simpler kinetic analysis, providing justification of this procedure. Variation of the laser fluence over a large range had no significant effect on values of  $k'_{\text{init}}$  obtained.

**3.2.3. Photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO at 248 nm.** A third source of HO utilized in these experiments was the direct photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO at 248 nm, which has a minor channel forming HO and (presumably) CH<sub>2</sub>CHO (R7). Monoexponential HO decays could be obtained using this source only if low laser fluences were used, as exemplified by the lower HO trace in Figure 5A. Because of the relatively low HO concentrations obtained, the signal was rather more noisy than those obtained using the other HO sources described above. As the laser fluence was increased, the HO concentration scaled accordingly, but the decays became progressively biexponential as shown by the upper HO trace in Figure 5A. The cause of the apparent secondary HO formation is clearly related to the presence of high concentrations of radical fragments from HOCH<sub>2</sub>CHO photolysis, which is expected to generate, for example, HCO, HOCH<sub>2</sub>, and CH<sub>2</sub>CHO (see section 3.4). Similar effects could be obtained by keeping the laser fluence constant, but varying the concentration of HOCH<sub>2</sub>CHO, whereby monoexponential HO decays were obtained at low HOCH<sub>2</sub>CHO only. The reactions of thermalized radicals such as HCO, HOCH<sub>2</sub>, and CH<sub>2</sub>CHO among themselves are expected to lead to stable products such as CO, HCHO, CH<sub>3</sub>OH, diols and dicarbonyls, but pathways to HO are not obvious and may involve nonthermalized species. In this context, we note that a 248 nm photon has

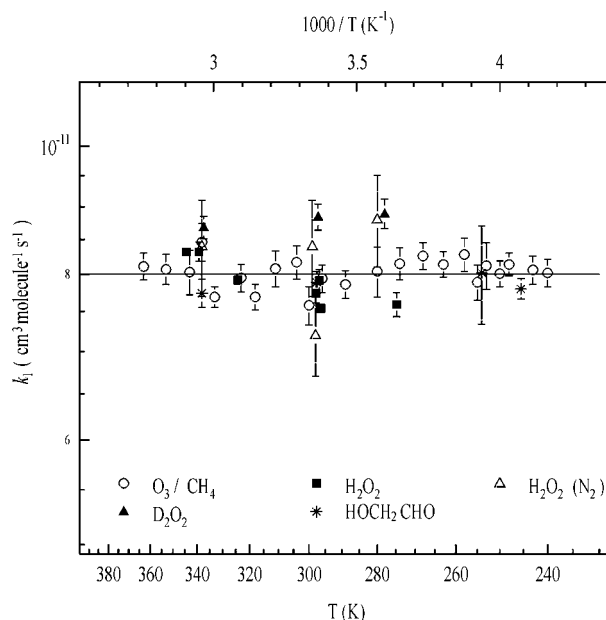


**Figure 5.** (A) Representative HO decay profiles obtained using the 248 nm photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO as HO source. The lower decay trace was obtained at a laser fluence of 26 mJ cm<sup>-2</sup> and a HOCH<sub>2</sub>CHO concentration of  $2.73 \times 10^{14}$  molecule cm<sup>-3</sup> and is fit to eq (ii). The upper HO trace was obtained at a factor of  $\approx 10$  higher laser fluence and  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}] = 3.48 \times 10^{14}$  molecule cm<sup>-3</sup> and is fit to a biexponential expression (iii). Error bars on  $k'$  are statistical (2 $\sigma$ ); statistical error bars on the HOCH<sub>2</sub>CHO concentration are obscured by the symbols.

$\approx 140$  kJ mol<sup>-1</sup> energy in excess of that needed to form HCO and HOCH<sub>2</sub> from HOCH<sub>2</sub>CHO.

As the experimental procedure for determining the rate coefficient involves variation of [HOCH<sub>2</sub>CHO], individual HO decay profiles were fit to either equation (ii) or (iii) depending on whether the HO profile was mono- or biexponential.

In contrast to those experiments described above, in which O<sub>3</sub> was photolyzed in the presence of CH<sub>4</sub>, the photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO produces HO instantaneously (within the laser pulse duration of  $\approx 20$  ns) and biexponential decays obtained using HOCH<sub>2</sub>CHO photolysis could be analyzed to give sufficiently decoupled parameters  $B$  and  $D$ . As the majority of the experiments were conducted at low fluence, perturbations from monoexponential decays were observed only at long reaction times, and values of  $k'$  obtained from monoexponential fits to the data were generally only between 0 and 5% lower than the parameter  $B$  (or  $D$ ) from the biexponential fits. The

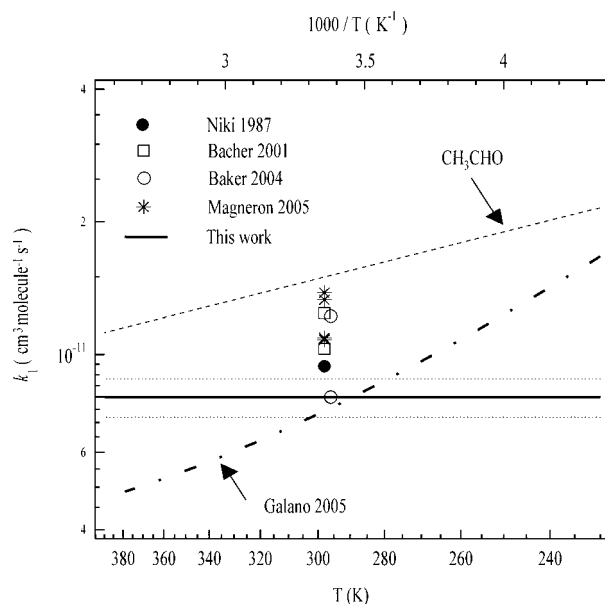


**Figure 6.** Arrhenius plot of all data obtained in the present study identifying the different schemes to generate HO and DO (solid triangles). Over the temperature range covered and within the experimental scatter of this study, the rate coefficient is independent of temperature and is described by the solid line at  $k_1 = 8.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

dependence of either  $B$  or  $D$  on the concentration of  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  was inspected and seen to vary linearly with  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$ . Either this parameter (or  $k'$ ) was plotted versus  $[\text{HOCH}_2\text{CHO}]$  to obtain  $k_1$  as shown in Figure 5B. The rate coefficients obtained by this method between 245 and 338 K are listed in Table 1.

Within experimental uncertainty, the measured rate coefficients were found to be independent of the variation of the laser fluence (see above), any of three HO generation schemes and bath gas pressure ( $60 < p/\text{Torr} < 250$ ) and its identity (He or  $\text{N}_2$ ) and indeed, independent of temperature. The lack of a temperature dependence is illustrated in Figure 6 where the complete dataset is plotted in Arrhenius format,  $k(T) = A \exp(-E/T)$ . Over the temperature range studied, the rate coefficient (units of  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) is given by  $k_1(240\text{--}362 \text{ K}) = (8.0 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  where the uncertainty contains an estimate for systematic errors, predominantly the error in  $\sigma_{184.9\text{nm}}$ , which directly impacts the values obtained. Figure 6 also displays rate coefficients for the reaction of DO with  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ , which are consistently higher (by  $\approx 10\%$ ) than those for HO, with data at 278, 297, and 337 K indicating an essentially temperature-independent rate coefficient of  $\approx 8.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A slightly higher value for the rate coefficient of DO with organics is consistent with measurements with reactions of HO with, for example,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,<sup>17</sup> methane,<sup>18</sup> and butane,<sup>19</sup> where the 5–10% enhancement in rate coefficient are related to shifts in zero point energies of transition states.<sup>18</sup> Importantly, the DO data serve to confirm the independence of  $k_1$  on temperature and also rule out the possibility that we are underestimating the true rate coefficient due to rapid regeneration of HO radicals from, for example, decomposition of radical fragments containing the C–OH entity.

In the present work, accurate kinetic data on the reaction of HO with  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  have been obtained over a range of temperatures for the first time. We now compare our results to the previous, relative measurements of the rate coefficient at room temperature, which are plotted along with the present data



**Figure 7.** Comparison of the present dataset with relative rate coefficients at room temperature. The error bars on the relative rate data are not shown for the sake of clarity. The dotted lines above and below the present result indicate overall uncertainty ( $2\sigma$ ). The rate coefficients obtained in units of  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (corrected for updates in the rate coefficients for HO with the reference compound) and as reported recently by IUPAC<sup>10</sup> are as follows. Niki 1987:<sup>7</sup>  $k_1 = (9.40 \pm 0.90)$  relative to acetaldehyde; Bacher 2001:<sup>6</sup>  $k_1 = (12.4 \pm 1.6)$  relative to acetaldehyde,  $k_1 = (10.3 \pm 0.7)$  relative to propene; Baker 2004:<sup>8</sup>  $k_1 = (12.20 \pm 2.0)$  relative to 1,2-butanediol,  $k_1 = (8.0 \pm 1.7)$  relative to 2-methyl-3-butene-2-ol; Magneron 2005:<sup>9</sup>  $k_1 = (10.8 \pm 0.8)$  relative to diisopropyl ether,  $k_1 = (13.3 \pm 1.5)$  relative to diethyl ether,  $k_1 = (10.9 \pm 0.9)$  relative to 1,3-dioxolane,  $k_1 = (13.8 \pm 1.7)$  relative to acetaldehyde. For comparison, we also show the theoretical result of Galano<sup>22</sup> and the temperature dependence of the rate coefficient for reaction of HO with  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .<sup>12</sup>

in Figure 7. The caption to Figure 7 includes the complete set of literature values of  $k_1$ . Immediately apparent from this figure is the large scatter in the relative rate measurements which reveal differences of a factor of  $\approx 2$ . Some of this scatter is certainly related to the use of a total of seven different reference compounds, for some of which the rate coefficients with HO are probably insufficiently accurately known. On the other hand, three studies have derived  $k_1$  relative to  $k(\text{HO} + \text{CH}_3\text{CHO})$  yet return values of  $k_1/k(\text{HO} + \text{CH}_3\text{CHO})$  that vary between  $0.63 \pm 0.06$  (Niki et al.<sup>7</sup>),  $1.03 \pm 0.13$  (Bacher et al.<sup>6</sup>), and  $0.92 \pm 0.11$  (Magneron et al.<sup>9</sup>). Such scatter in the relative rate measurements is a strong indication that secondary reactions that form or remove  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  or the reference compound, or which result in detection interferences may play a role. In this context, we note that Bacher et al. made large adjustments to their relative decay rates ( $\approx 20\%$ ) to take into account the effects of photolysis and wall loss of  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  in their studies and increased the errors on their rate coefficient  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  to reflect this uncertainty.

Relative rate measurements can have advantages over absolute methods (such as, for example, PLP-PLIF) if the reactants are difficult to obtain as pure samples. The presence of reactive impurities can then result in absolute rate coefficients that are too high, especially if the rate coefficient investigated is small. As the present dataset returns one of the lowest values of  $k_1$  measured to date, this is clearly not the case. The determination of the concentration of the excess reagent is frequently the main source of error in absolute (or direct) kinetic studies carried out under pseudo-first-order conditions. The present experiments

utilized in-situ absorption spectroscopy to determine the concentration of HOCH<sub>2</sub>CHO and thus required accurate absorption cross-sections. As described in section 3.1, the good agreement between our spectrum and those measured in other laboratories strongly implies that our concentration is known to better than 10% and cannot be the reason for the low values of the rate coefficients obtained. In this context, we note that use of the cross-sections of Bacher et al.,<sup>6</sup> the only case where the literature cross-sections disagree, would *reduce* our rate coefficients further by  $\approx 30\%$ .

We may also consider the potential role of dimer formation by HOCH<sub>2</sub>CHO as a route to deriving a rate coefficient that is too low. Our observations that dilute gas-phase HOCH<sub>2</sub>CHO samples are stable for several hours at low pressures (e.g., less than one Torr) is confirmed by the literature,<sup>6,7</sup> implying that re-dimerization of monomeric HOCH<sub>2</sub>CHO at low pressures at room temperature is not significant. This may be seen in Figure 2B, which displays a perfectly linear plot of optical density at 184.9 nm versus HOCH<sub>2</sub>CHO concentration. As the monomer/dimer ratio is quadratic in [HOCH<sub>2</sub>CHO], evidence of dimer formation would be provided by a reduction in the slope of this plot at high [HOCH<sub>2</sub>CHO], which is clearly not observed. We must however also recall that, whereas our optical measurements of [HOCH<sub>2</sub>CHO] are always conducted at room temperature, the reaction vessel can be as cool as 240 K, which would favor dimerization. In this case, the linear plot of  $k'$  versus [HOCH<sub>2</sub>CHO] at low temperatures provides strong evidence against a substantial fraction of HOCH<sub>2</sub>CHO being in the form of dimers. We are unaware of an equilibrium coefficient for dimerization of HOCH<sub>2</sub>CHO to help confirm our qualitative observations.

Having failed to identify a likely source of systematic error in our studies that would result in determination of a rate coefficient that is too low, we turn to the relative rate measurements. As mentioned above, the large scatter in the relative rate measurements is a strong indication of secondary reactions that form or remove HOCH<sub>2</sub>CHO or the reference compound. Both Bacher et al.<sup>6</sup> and Magneron et al.,<sup>9</sup> using metal or glass reactors, correct their data for unknown “dark” reactions that remove significant amounts of HOCH<sub>2</sub>CHO on the time-scale of their experiments, which are typically on the order of hours. On the other hand, Baker et al.<sup>8</sup> report negligible wall loss rates in their Teflon reactor. Although the relative rate data are generally corrected for wall loss, this correction factor is usually determined in experiments without light and may be a lower limit to the true wall loss if the wall reactivity is enhanced by the presence of UV-light or by products of photochemistry that adsorb to the wall. In this respect, the relative rate studies of Bacher et al. and Magneron et al. report carbon balances significantly less than unity. In contrast, the present experiments, in which decays of HO are measured over a few milliseconds, are essentially wall free, and such effects can be ruled out.

A further, major difference between the relative rate measurements and the present direct study is the bath gas identity and pressure. Whereas all of the relative rate measurements were conducted at 1 atm pressure of air, the present rate coefficient was obtained at pressures of 60 Torr in He or 250 Torr N<sub>2</sub> bath gas.

The thermal dissociation (to form HO) of the initially formed radical product of R1 (e.g., HOCH<sub>2</sub>CO or HOCHCHO) would result in an underestimation of  $k_1$  in the present experiments if it were sufficiently rapid. The presence of O<sub>2</sub> in the relative measurements would reduce or remove this effect by scavenging these radicals before they could dissociate back to HO.

Theoretical work<sup>20</sup> has shown that the HOCH<sub>2</sub>CO radical may decompose to CO + CH<sub>2</sub>OH with a rate coefficient of 30000 s<sup>-1</sup> in air at one atmosphere pressure at 298 K. This translates to a lifetime of  $\approx 1$  ms for HOCH<sub>2</sub>CO in our experiments at 60 Torr He, assuming the decomposition is already in its low-pressure regime at one atmosphere. The alternate decomposition channel to form HO + CH<sub>2</sub>CO is endothermic by at least 120 kJ/mol and therefore not thermodynamically feasible. No accurate information is available on the thermal stability of the other possible organic radicals, HOCHCHO and OCH<sub>2</sub>CHO, though it is hard to envisage that a decomposition channel may exist that releases HO radicals, as even the thermochemically most advantageous route OCH<sub>2</sub>CHO  $\rightarrow$  HO + CH<sub>2</sub>CO can be estimated to be endothermic by about 100 kJ/mol. Note also that the good agreement between the rate coefficients obtained with HO and DO confirms that such effects were negligible in our experiments.

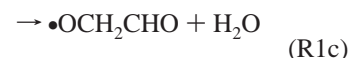
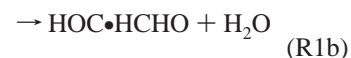
Thus, although we cannot rigorously explain the poor agreement between our dataset, and the rather scattered set of room-temperature rate coefficients obtained by relative rate methods, there are indications that the relative rate methods may overestimate  $k_1$ . Despite this, we note that our room-temperature result of  $(8.0 \pm 0.8) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> agrees with the value of  $(8.0 \pm 1.7)$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> of Baker et al.<sup>8</sup> and, within experimental uncertainty, with the values of Niki et al.<sup>7</sup>  $(9.4 \pm 0.9) \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> and the average number presented by Bacher et al.<sup>6</sup> (page 184 of their manuscript) of  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. The latest IUPAC recommendation, considering all data prior to the present result, lies at  $k_1(298\text{ K}) = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Figure 7 includes a plot of the rate coefficients for the reaction of HO with CH<sub>3</sub>CHO, acetaldehyde, also determined in this laboratory in the same experimental setup. The reaction of HO with CH<sub>3</sub>CHO has a larger rate coefficient than  $k_1$  and displays a negative dependence on temperature, which is related to the formation of pre-reaction complexes.<sup>12</sup> In a recent experimental and theoretical study of the reaction of HO with HOCH<sub>2</sub>C(O)-CH<sub>3</sub>, we have shown how hydroxy substitution (i.e., comparison with CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>) results in a large enhancement of the rate coefficient at all temperatures investigated and broadens the temperature region in which a negative temperature dependence is observed. These observations are the opposite of what we observe for CH<sub>3</sub>CHO and HOCH<sub>2</sub>CHO.

To gain more insight into the reaction of HO with HOCH<sub>2</sub>CHO and to explain some of the features of its reactivity described above, a theoretical study of (R1) has been undertaken.

### 3.3. Theoretical Considerations for HO + HOCH<sub>2</sub>CHO.

3.3.1. *Site-Specific Rate Coefficients.* There are several thermodynamically possible product channels in the reaction of HO with HOCH<sub>2</sub>CHO:

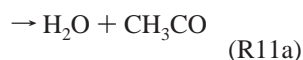


Product studies<sup>7,9,21</sup> have shown that the reaction proceeds mainly (80–85%) via abstraction at the aldehydic C–H bond (R1a), with  $\approx 15$ –20% abstraction at the CH<sub>2</sub> group (R1b).

The most recent theoretical work,<sup>22</sup> which predicts a negligible contribution  $< 0.5\%$  for channel R1c, concurs with this distribution. The reaction of HO + acetaldehyde, differing only



in the absence of the hydroxy substituent, also proceeds nearly exclusively (95%) by abstraction of the aldehydic H.<sup>23,24</sup>



The overall rate coefficient at 298 K for the HO + HOCH<sub>2</sub>-CHO reaction,  $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  as measured in this study, is lower than for HO + CH<sub>3</sub>CHO ( $k_{11} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>12</sup> It follows that the lower rate coefficient for glycolaldehyde must be mostly due to a decrease in the abstraction rate of the aldehydic hydrogen compared to acetaldehyde. i.e.,  $k_{11a} = 0.95 \times 1.5 \times 10^{-11} = 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_{1a} = 0.80 \times 8 \times 10^{-12} = 6.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

As the strength of the C–H bond of the abstracted hydrogen correlates well with the rate of abstraction,<sup>25–27</sup> examining the bond strengths in these molecules can elucidate the reasons for the observed difference. The correlation holds provided the product radicals are considered to have no or a similar type of resonance stabilization (e.g., vinyloxy stabilization) and when the abstraction reaction enthalpy is not affected by other effects such as significant changes in H-bonding. On the basis of a large number of bond strength calculations combined with experimental rate data, we have derived a predictive correlation for the site-specific H-abstraction at 298 K for substituted hydrocarbons.<sup>28,29</sup> Note that the existence of such a predictive correlation does not necessarily imply causality.<sup>30,31</sup> Given a C–H bond strength,  $D$ , in kcal/mol, calculated at the B3LYP-DFT/6-31G(d,p) level of theory, the site-specific H-abstraction rate can be predicted within approximately a factor of 2 with the following equation:

$$\log[k_{\text{hyp}}(298 \text{ K})] = -0.00328D^2 + 0.3869D - 19.392 \quad (\text{v})$$

for hydrogen atom abstraction where the product radical is stabilized only by hyperconjugation. For product radicals also stabilized by resonance delocalization of the radical electron other formulas apply, differing mainly in the size of the last constant for different types of resonances. The correlation is derived from experimental rate data and therefore already includes effects of H-bonding and tunneling and variational effects known to strongly affect the reactions of oxygenates with OH.<sup>22,32,33</sup> B3LYP-DFT/6-31G(d,p) and B3LYP-DFT/6-311+G-(2d,p) calculations show a marked increase of about 2.25 kcal/mol in the C(O)–H bond strength upon hydroxy substitution of the –CH<sub>3</sub> group in acetaldehyde. Applying the predictive correlation using these bond strengths, we obtain aldehydic H-abstraction rate coefficients of  $2.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for acetaldehyde and  $7.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for glycolaldehyde, in good agreement with both the absolute and the relative site-specific rate coefficients derived from the experimental total rate coefficient and product distribution. The reason for the increased difficulty in abstracting the aldehydic H-atom can perhaps best be illustrated by a population analysis mapping the charge distribution in the molecule. We thus used the CHelpG scheme<sup>34</sup> for matching charges to the electrostatic potential. In acetaldehyde, the carbon in the –CH<sub>3</sub> group is still negatively charged (–0.24) and can transfer some of its excess electrons to the carbonyl oxygen when the aldehydic hydrogen becomes unavailable as an electron donor for the carbonyl oxygen after abstraction. In contrast, the carbon in the –CH<sub>2</sub>-OH group in glycolaldehyde is already positively charged

(+0.31), donating its electrons to the oxygen in the hydroxy group; the –CH<sub>2</sub>OH group is less suited than a –CH<sub>3</sub> group to adjust the electron distribution toward the electronegative carbonyl oxygen after abstraction of the aldehydic hydrogen. Hence, the presence of two oxygen atoms in the small, hydrogen-poor hydroxy-substituted aldehyde is the main reason for the slowdown of the abstraction rate. All quantum chemical calculations were performed using the Gaussian-03 quantum chemical package.<sup>35</sup>

Quantum chemical calculations with canonical variational transition state theory calculations (CVT–SCT) including small-curvature tunneling corrections<sup>22</sup> show abstraction of the aldehydic H to be dominant, with a 90% contribution in the total rate coefficient at 298 K, corresponding to  $k_{1a} = 6.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , in good agreement with the considerations above. In contrast, variational TST calculations with multidimensional tunneling corrections (VTST–MT)<sup>36</sup> predict that abstraction of the aldehydic hydrogen is a less important channel, with 39% contribution at room temperatures, and  $k_{1a} = 1.19 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and a total rate coefficient  $k_1 = 3.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which is nearly 5 times higher than measured in this work.

Virtually no site-specific data are available on H-abstraction with  $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -carbonyl substituents. It is well-known that  $\alpha$ -hydroxy substitution increases the rate coefficient significantly (e.g., ethanol versus ethane),<sup>10</sup> in agreement with the lowering of the calculated C–H bond strengths. This supports a higher H-abstraction rate coefficient for the –CH<sub>2</sub>OH methylene hydrogens in glycolaldehyde,  $k_{1b}(298 \text{ K}) = 8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  per hydrogen, compared to –CH<sub>3</sub> hydrogens in acetaldehyde ( $2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  per hydrogen) and acetone ( $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  per hydrogen).

CVT–SCT calculations by Galano et al.<sup>22</sup> predicted a 10% contribution in the total rate coefficient for R1b at 298 K, corresponding to  $k_{1b} = 7.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , slightly below the value of  $k_{1b}$  derived from the experimental data. These authors also find the importance of channel (R1b) moderately increasing with increasing temperatures to, for example, 20% at 500 K. The VTST–MT calculations of Ochando-Pardo et al.<sup>36</sup> predict however that abstraction of the –CH<sub>2</sub>OH methylene hydrogens is dominant, with a 60% contribution at room temperatures, resulting in a value of  $k_{1b} = 2.33 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . This value is much higher than the total rate coefficient measured experimentally in this study.

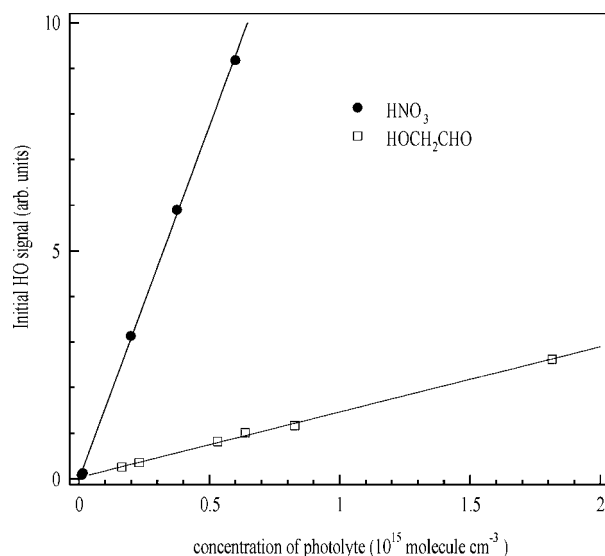
**3.3.2. Temperature and Pressure Dependence of  $k_j$ .** The experimental data shows, within its statistical uncertainty of about 10%, a temperature-independent rate coefficient of  $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  over the temperature range considered, 240–362 K. The CVT–SCT calculations by Galano et al.<sup>22</sup> find two reaction ensembles with different behavior: a linear, negative T-dependence for reactions starting from reactants or reactant complexes with the internal H-bond of glycolaldehyde intact and a concavely curved T-dependence going through a maximum at 280 K for conformers where the CH<sub>2</sub>OH...O=C intramolecular H-bond is absent. Summing the contributions of these reaction groups based on their relative (T-dependent) populations leads to a negative overall T-dependence. At about 285 K, the predicted rate coefficient matches the experimental  $k_1 = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Over the experimental temperature range of this work, the predicted rate coefficients change by a factor of 2.7, well beyond the experimental scatter, and such a variation in reaction rate should have been experimentally observed. VTST–MT calculations by Ochando-Pardo et al.<sup>36</sup> show a similar negative T-dependence for 100 <

$T < 350$  K. There is a clear discrepancy between the observed  $T$ -dependence and the available theoretical studies.

The layout of the potential energy surface<sup>22</sup> of the HO + glycolaldehyde reaction is similar to that of other HO + oxygenate reactions,<sup>13,32,37,38</sup> and the general behavior of  $k(T)$  for these systems with an initial pre-reactive H-bonded complex formation followed by a H-abstraction TS is well documented. If the barrier to H-abstraction is sufficiently higher than the energy of the reactants, one finds a positive  $T$ -dependence except at the lowest of temperatures (due to tunneling); HO + acetone is a typical example. We have shown recently that virtually no pressure dependence is expected for such a system.<sup>39</sup> If the barrier to H-abstraction is below the energy of the reactants, the increasing importance of redissociation at increasing temperature will result in a negative temperature dependence of the overall rate coefficient, further enhanced by variational and tunneling effects; for example, the HO + acetaldehyde system has these properties. For these latter systems, one expects a clear pressure dependence.<sup>39</sup> We performed exploratory RRKM-Master Equation analysis on a template system using typical molecular parameters as found in quantum chemical studies to examine the behavior of the temperature dependence in between these distinct cases. We found that specific intermediate barrier heights slightly above the energy of the free reactants can generate an overall temperature-independent behavior over a fairly wide temperature range, similar to that measured for the title reaction. For the set of data we used, we found less than 1% change in the overall  $k(T)$  between 300 and 500 K, and only 6% change between 250 and 750 K. Beyond these temperature limits, the rate coefficient again showed a clear temperature dependence. The barrier height needs to be within a fairly tight margin to generate the  $T$ -independent  $k(T)$ ; varying the barrier height with 0.25 to 0.5 kcal/mol down or up generates smooth negative or positive  $T$ -dependences for  $k(T)$ , respectively, in agreement with the available data on other HO + oxygenate reactions. The transition state tightness for H-abstraction relative to initial complex-formation affects the required barrier height as well as the width of the  $T$ -range where  $T$ -dependence is negligible; variational and tunneling effects in the respective TSs likewise influence the needed barrier height and the extent of the observed effect. For all cases examined, we found no pressure dependence.

From these exploratory RRKM-ME calculations, we conclude that there is a distinct possibility that the barrier height for the glycolaldehyde + OH reaction is located in the small energy region where negative- and positive-temperature dependencies cancel out, resulting in a nearly  $T$ -independent  $k(T)$ . The observed lack of pressure dependence is also in agreement with our theoretical expectations for systems with such barrier heights and suggests that the barriers to H-abstraction cannot be significantly below the energy of the free reactants. The available theoretical kinetic results on glycolaldehyde + OH are in disagreement with the experimental data, showing a negative temperature dependence.<sup>22,36</sup> This suggests an underestimated barrier height, although the existence of multiple reaction channels and a clear impact of variational and tunneling effects makes it hard to estimate which parameter change is needed to bring theory and experiment in agreement. Further experimental work extending the temperature range, combined with theoretical work exploring the detailed impact of specific parameters in the models, is needed to address the current discrepancies.

**3.1. Quantum Yield for HO Formation in the 248 nm Photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO.** As part of our kinetic study of R1, the photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO at 248 nm was used as the



**Figure 8.** Plots of initial HO signal obtained in the photolysis of either HOCH<sub>2</sub>CHO or HNO<sub>3</sub> at 248 nm.

HO source. To characterize this source, we conducted experiments to determine the quantum yield of HO formation from HOCH<sub>2</sub>CHO photolysis relative to HO formation from HNO<sub>3</sub> photolysis at the same wavelength. The experiments (at a total pressure of 60 Torr He) were carried out back-to-back and the initial HO signal from photolysis of a known concentration of HOCH<sub>2</sub>CHO was compared to the HO signal from photolysis of a known concentration of HNO<sub>3</sub> at the same wavelength and at the same laser fluence ( $\pm 3\%$ ). The initial HO signal were obtained by kinetic analysis of HO decays to derive the signal at  $t = 0$ . The relative signal heights are given by

$$\frac{\text{signal}(\text{GLY})}{\text{signal}(\text{HNO}_3)} = \frac{E_1 F_1 \Phi_{\text{GLY}} [\text{HOCH}_2\text{CHO}] \sigma_{\text{GLY}}^{248}}{E_2 F_2 \Phi_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3] \sigma_{\text{HNO}_3}^{248}} \quad (\text{vi})$$

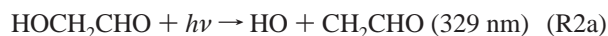
where signal(GLY) and signal(HNO<sub>3</sub>) are the initial HO signal from photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO or HNO<sub>3</sub>, respectively,  $E_1$  and  $E_2$  are the laser fluences, and  $F_1$  and  $F_2$  are HO detection efficiencies and depend on several experimental parameters such as beam and optical geometries, dye laser intensity, photomultiplier settings etc.  $\Phi_{\text{GLY}}$  and  $\Phi_{\text{HNO}_3}$  are the primary quantum yields for HO formation from HOCH<sub>2</sub>CHO and HNO<sub>3</sub>, respectively,  $\sigma_{\text{GLY}}^{248}$  and  $\sigma_{\text{HNO}_3}^{248}$  are the absorption cross-sections of HOCH<sub>2</sub>CHO and HNO<sub>3</sub> at 248 nm. As the laser output ( $E$ ) was stable to  $\approx 2$ –3% during back-to-back experiments, and the detection sensitivity ( $F$ ) does not change as long as HNO<sub>3</sub> and HOCH<sub>2</sub>CHO do not significantly quench the HO LIF signal, eq (vi) can be rearranged to

$$\frac{\text{signal}(\text{GLY})/[\text{HOCH}_2\text{CHO}]}{\text{signal}(\text{HNO}_3)/[\text{HNO}_3]} = \frac{\Phi_{\text{GLY}} \sigma_{\text{GLY}}^{248}}{\Phi_{\text{HNO}_3} \sigma_{\text{HNO}_3}^{248}} \quad (\text{vii})$$

The parameters on the left-hand side of the equation are derived from the slopes of a plot of initial signal versus the concentration of the photolyte as shown in Figure 8. The concentrations of HOCH<sub>2</sub>CHO and HNO<sub>3</sub> were measured at 184.9 nm in the 43.8 cm absorption cell, using cross-sections of  $\sigma_{\text{GLY}}^{184.9} = 3.85 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup> from this study and  $\sigma_{\text{HNO}_3}^{184.9} = 1.84 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup> from a separate study in this laboratory.<sup>40</sup>

Using  $\sigma_{\text{GLY}}^{248} = 2.41 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  (taken from Magneron et al.<sup>9</sup>),  $\sigma_{\text{HNO}_3}^{248} = 2.00 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  (taken from Burkholder et al.<sup>41</sup> and  $\Phi_{\text{HNO}_3}^{248} = 0.95$  (taken from Turnipseed et al.<sup>42</sup>), we derive a value of  $\Phi_{\text{GLY}}^{248} = (7.0 \pm 1.5) \times 10^{-2}$ . The errors on the quantum yield are obtained by propagating estimated errors of  $\approx 5\%$  on the absorption cross-section of HNO<sub>3</sub> and HOCH<sub>2</sub>CHO at 248 nm and 10% errors in [HNO<sub>3</sub>], [HOCH<sub>2</sub>CHO], and  $\Phi_{\text{HNO}_3}^{248}$ . By comparison, the statistical error on the gradients of Figure 8 is negligible.

The results obtained indicate a minor (7%) channel to form HO in the 248 nm photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO. Other possible dissociation channels and, where appropriate, their approximate thermodynamic, threshold wavelengths are given below (note that reaction R2c is approximately thermoneutral):



The wavelength thresholds were calculated from evaluated heats of formation<sup>10</sup> for all species except for  $\Delta H_f$  (HOCH<sub>2</sub>CHO) =  $-316 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_f$  (HOCH<sub>2</sub>CO) =  $-158 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which were taken from Espinosa-García and Dóbé.<sup>43</sup> Clearly, all channels are accessible at a photolysis wavelength of 248 nm.

A low yield in channel (R2a) is consistent with the indirect observations of Magneron et al.<sup>9</sup> who found evidence for HO formation in the low intensity, broadband (275–380 nm, or sunlight) CW photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO but who did not report a quantum yield. It is also consistent with the observations of Bacher et al.<sup>6</sup> who concluded that a photolytic source of HO was present in their chemical system, but which was assigned to an unknown secondary process. Although direct comparison is not justified owing to the use of different photolysis wavelengths and pressures, the result is consistent with the findings of Bacher et al.<sup>6</sup> and Magneron et al.<sup>9</sup> that the major photodissociation channel (65–80%) at UV wavelengths is formation of HCO and HOCH<sub>2</sub> via C–C bond breaking. A yield of 10% for channel R2c was found by Magneron et al.<sup>9</sup>

#### 4. Conclusions and Atmospheric Implications

Rate coefficients for the reaction of HO with HOCH<sub>2</sub>CHO were, for the first time, determined over a range of temperatures. The overall rate coefficient from this work is adequately described by  $k_1(240\text{--}362 \text{ K}) = (8.0 \pm 0.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The available theoretical data support a rate coefficient for HO + glycolaldehyde that is lower than for HO + acetaldehyde, with a clear dominance of the abstraction of the aldehydic hydrogen. The lack of a clear temperature dependence of the rate coefficient  $k_1(T)$  over the 240–362 K temperature range can be explained by a H-abstraction transition state that is slightly higher in energy than the reactants, combined with tunneling effects.

For the purpose of atmospheric modeling, a value of  $k_1 = 8.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  can be considered appropriate for most temperatures encountered in the troposphere. When combined with an estimated, diurnally averaged global HO concentration of  $\approx 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ , we may calculate a atmospheric lifetime with respect to reaction R1 of  $\approx 35 \text{ h}$ . This is a factor of  $\approx 2$  shorter than the photolytic lifetime<sup>6</sup> and thus represents the major loss process.

Product studies and theoretical calculations have indicated that the major initial organic reaction products are the HOCH<sub>2</sub>CO radical (80%) and the HOCHCHO radical (20%). Reactions of these organic radicals with O<sub>2</sub> and further reactions of the peroxy and alkoxy radicals subsequently formed lead to the formation of CO, CO<sub>2</sub>, HCHO, HC(O)CH(O), and HO<sub>2</sub>. As both HCHO and HC(O)CH(O) are photodissociated efficiently to form HO<sub>2</sub> in the presence of O<sub>2</sub>, the reaction of HO with HOCH<sub>2</sub>CHO ultimately results in the net formation of  $\approx 1$  HOx per HOCH<sub>2</sub>CHO lost. By comparison, the net HOx production in the photolysis of HOCH<sub>2</sub>CHO is 2.75 per HOCH<sub>2</sub>CHO lost if we consider only formation of HCO and CH<sub>2</sub>OH (R2b). Thus, in terms of HOx production and taking the relative lifetimes into account, the HO and photolysis loss channels may be regarded as roughly equivalent.

**Acknowledgment.** The authors acknowledge financial support from the EU within the Energy, Environment and Sustainable Development program (EVK2-CT2001-00099, UTOPIHAN-ACT). L.V. is a postdoctoral research fellow of the FWO-Vlaanderen. R.K. carried out this research within the International Max-Planck Research School (IMPRS) in part fulfilment of her PhD at the Johannes Gutenberg Universität in Mainz.

#### References and Notes

- Guenther, A.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Harley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W. A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamraju, R.; Taylor, J.; Zimmerman, P. *J. Geophys. Res.* **1995**, *100*, 8873.
- Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Bilde, M.; Ferronato, C.; Wallington, T. J.; Vereecken, L.; Peeters, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8116.
- Lee, Y. N.; Zhou, X.; Kleinman, L. I.; Nunnermacker, L. J.; Springston, S. R.; Daum, P. H.; Newman, L.; Keigley, W. G.; Holdren, M. W.; Spicer, C. W.; Young, V.; Fu, B.; Parrish, D. D.; Holloway, J.; Williams, J.; Roberts, J. M.; Ryerson, T. B.; Fehsenfeld, F. C. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 22449.
- Yokelson, R. J.; Susott, R.; Ward, D. E.; Reardon, J.; Griffith, D. W. T. *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 18865.
- Williams, J.; Poschl, U.; Crutzen, P. J.; Hansel, A.; Holzinger, R.; Warneke, C.; Lindinger, W.; Lelieveld, J. *J. Atmos. Chem.* **2001**, *38*, 133.
- Bacher, C.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J. *J. Atmos. Chem.* **2001**, *39*, 171.
- Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Hurley, M. D. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2174.
- Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7032.
- Magneron, I.; Mellouki, A.; Le Bras, G.; Moortgat, G. K.; Horowitz, A.; Wirtz, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4552.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation. Evaluated kinetic data. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, 2006.
- Wollenhaupt, M.; Carl, S. A.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2695.
- Sivakumaran, V.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 106.
- Dillon, T. J.; Horowitz, A.; Hölscher, D.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 236.
- Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 411.
- Rensberger, K. J.; Jeffries, J. B.; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2174.
- Hancock, G.; Morrison, M.; Saunders, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *176*, 191.
- Dillon, T. J.; Hölscher, D.; Sivakumaran, V.; Horowitz, A.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 349.
- Gierczak, T.; Talukdar, R. K.; Herdon, S.; Vaghjiani, G. L.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3125.
- Paraskevopoulos, G.; Nip, W. S. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2146.
- Méreau, R.; Rayez, M. T.; Rayez, J. C.; Caralp, F.; Lesclaux, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4712.
- Butkovskaya, N. I.; Pouvesle, N.; Kukui, A.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13492.
- Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoy, M. E.; Vivier-Bunge, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 169.

- (23) Butkovskaya, N. I.; Kukui, A.; Le, Bras, G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1160.
- (24) Cameron, M.; Sivakumaran, V.; Dillon, T. J.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3628.
- (25) Peeters, J.; Vandenberk, S.; Piessens, E.; Pultau, V. *Chemosphere* **1999**, *38*, 1189.
- (26) Vereecken, L.; Peeters, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 162.
- (27) Vereecken, L.; Peeters, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 467.
- (28) Peeters, J.; Vandenberk, S.; Pultau, V.; Boullart, W.; van Hoeymissen, J.; Fantechi, G.; Vereecken, L. Structure-activity relationships for some initiation and degradation pathways. ACCENT Symposium on the Changing Chemical Nature of the Troposphere, Urbino, Italy, 2005.
- (29) Vereecken, L.; Peeters, J., manuscript in preparation, 2006.
- (30) Donahue, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1489.
- (31) Rypkema, H. A.; Donahue, N. M.; Anderson, J. G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1498.
- (32) Smith, I. W. M.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4798.
- (33) Masgrau, L.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11760.
- (34) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- (35) Frisch, M. J., et al. Gaussian 03 (version C.01); Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (36) Ochando-Pardo, M.; Nebot-Gil, I.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5117.
- (37) Vandenberk, S.; Vereecken, L.; Peeters, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 461.
- (38) De Smedt, F.; Bui, X. V.; Nguyen, T. L.; Peeters, J.; Vereecken, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2401.
- (39) Peeters, J.; Vereecken, L. Hydrogen abstractions by hydroxyl through H-bonded complexes: pressure dependence. International Symposium on Gas Kinetics, Orléans, France, July 22–27, 2006.
- (40) Winkler, A. K. Laboruntersuchungen zur Wechselwirkung atmosphärischer Spurengase mit Eisoberflächen. Ph.D. Thesis, Johannes Gutenberg-Universität, 2004.
- (41) Burkholder, J. B.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R.; Solomon, S. *J. Geophys. Res.* **1993**, *98*, 22937.
- (42) Turnipseed, A. A.; Vaghjiani, G. L.; Thompson, J. E.; Ravishankara, A. R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5887.
- (43) Espinosa-Garcia, J.; Dobe, S. *J. Mol. Struct.-Theochem.* **2005**, *713*, 119.

This paper is published as part of a PCCP Themed Issue on:

## ***Synergies between Experimental and Theoretical Studies of Gas Phase Reactions***

Guest Edited by: Paul Seakins (Leeds) and Struan Robertson (Accelrys, Cambridge and Leeds)

Published in [issue 31, 2007](#) of PCCP

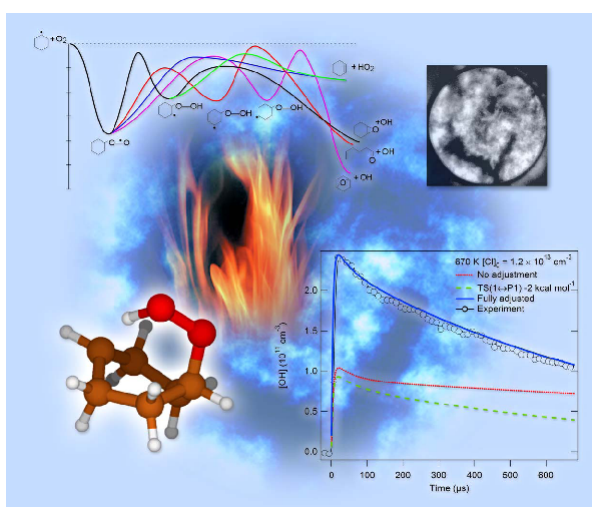


Image reproduced by permission of Dr Taatjes and Linda A. Houston for Sandia National Laboratories from *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4315-4331

Other papers published in this issue include:

[Direct detection of polyynes formation from the reaction of ethynyl radical \( \$C\_2H\$ \) with propyne \( \$CH\_3-C\equiv CH\$ \) and allene \( \$CH\_2=C=CH\_2\$ \)](#)

Fabien Goulay, David L. Osborn, Craig A. Taatjes, Peng Zou, Giovanni Meloni and Stephen R. Leone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007

DOI: [10.1039/b614502g](https://doi.org/10.1039/b614502g)

[Master equation methods for multiple well systems: application to the 1-,2-pentyl system](#)

Struan H. Robertson, Michael J. Pilling, Luminita C. Jitariu and Ian H. Hillier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007

DOI: [10.1039/b704736c](https://doi.org/10.1039/b704736c)

[Ab initio methods for reactive potential surfaces](#)

Lawrence B. Harding, Stephen J. Klippenstein and Ahren W. Jasper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007

DOI: [10.1039/b705390h](https://doi.org/10.1039/b705390h)

**Visit the website for both cutting edge research papers and authoritative review articles by leaders in a range of fields**

[www.rsc.org/pccp](http://www.rsc.org/pccp)

# Photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> (248 nm, 266 nm), CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (248 nm) and CH<sub>3</sub>C(O)Br (248 nm): pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation†

V. Khamaganov, R. Karunanandan, A. Rodriguez and J. N. Crowley\*

Received 29th January 2007, Accepted 6th March 2007

First published as an Advance Article on the web 2nd April 2007

DOI: 10.1039/b701382e

The formation of CH<sub>3</sub> in the 248 or 266 nm photolysis of acetone (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>), 2-butanone (methyl ethyl ketone, MEK, CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) and acetyl bromide (CH<sub>3</sub>C(O)Br) was examined using the pulsed photolytic generation of the radical and its detection by transient absorption spectroscopy at 216.4 nm. Experiments were carried out at room temperature (298 ± 3 K) and at pressures between ≈ 5 and 1500 Torr N<sub>2</sub>. Quantum yields for CH<sub>3</sub> formation were derived relative to CH<sub>3</sub>I photolysis at the same wavelength in back-to-back experiments. For acetone at 248 nm, the yield of CH<sub>3</sub> was greater than unity at low pressures (1.42 ± 0.15 extrapolated to zero pressure) confirming that a substantial fraction of the CH<sub>3</sub>CO co-product can dissociate to CH<sub>3</sub> + CO under these conditions. At pressures close to atmospheric the quantum yield approached unity, indicative of almost complete collisional relaxation of the CH<sub>3</sub>CO radical. Measurements of increasing CH<sub>3</sub>CO yield with pressure confirmed this. Contrasting results were obtained at 266 nm, where the yields of CH<sub>3</sub> (and CH<sub>3</sub>CO) were close to unity (0.93 ± 0.1) and independent of pressure, strongly suggesting that nascent CH<sub>3</sub>CO is insufficiently activated to decompose on the time scales of these experiments at 298 K. In the 248 nm photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)Br, CH<sub>3</sub> was observed with a pressure independent quantum yield of 0.92 ± 0.1 and CH<sub>3</sub>CO remained below the detection limit, suggesting that CH<sub>3</sub>CO generated from CH<sub>3</sub>COBr photolysis at 248 nm is too highly activated to be quenched by collision. Similar to CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub>, the photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at 248 nm revealed pressure dependent yields of CH<sub>3</sub>, decreasing from 0.45 at zero pressure to 0.19 at pressures greater than 1000 Torr with a concomitant increase in the CH<sub>3</sub>CO yield. As part of this study, the absorption cross section of CH<sub>3</sub> at 216.4 nm (instrumental resolution of 0.5 nm) was measured to be (4.27 ± 0.2) × 10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup> and that of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at 222 nm was (2.5 ± 0.6) × 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>. An absorption spectrum of gas-phase CH<sub>3</sub>C(O)Br (210–305 nm) is also reported for the first time.

## 1. Introduction

The photochemistry and photophysics of acetone has received much attention over the last few decades. Some of the recent research has been stimulated by the recognition that acetone can play an important role in the chemistry of the atmosphere, where it may provide a significant (or even dominant) fraction of the HO<sub>x</sub> radical and PAN production rate in the cold upper troposphere.<sup>1–4</sup> As acetone is the smallest ketone, its photolysis has been the subject of many experimental and theoretical studies and the literature until ≈ 2003 has recently been

reviewed.<sup>5</sup> Like other aliphatic ketones, acetone has an absorption spectrum between ≈ 210 and 340 nm that corresponds to an nπ\* transition from the ground (S<sub>0</sub>) to the first excited state (S<sub>1</sub>). Depending on excitation wavelength,<sup>6,7</sup> the dissociation of acetone can occur directly *via* S<sub>1</sub>, or *via* a low-lying triplet state (T<sub>1</sub>) with, in either case, fission of the C–C bond to form acetyl (CH<sub>3</sub>CO) and methyl (CH<sub>3</sub>) radicals:



At wavelengths between 248 nm (a wavelength used extensively in this work) and 313 nm fluorescence from the S<sub>1</sub> state is weak (yield of ≈ 1 × 10<sup>-3</sup>) due to dissociation of S<sub>1</sub>, intersystem crossing to T<sub>1</sub> and internal conversion to S<sub>0</sub>.<sup>6,8,9</sup> Fluorescence yields do however show some (positive) pressure dependence due to competition between intersystem crossing to T<sub>1</sub> and collisional relaxation to lower vibrational levels of S<sub>1</sub>.<sup>10</sup>

Conversely, the overall quantum yield of photodissociation at 248 nm is close to unity and is independent of pressure.<sup>11,12</sup> The energy in excess of that required to break the C–C bond is ≈ 135 kJ mol<sup>-1</sup>, which is distributed between the CH<sub>3</sub> and

Max-Planck-Institut für Chemie, Division of Atmospheric Chemistry, Postfach 3060, 55020 Mainz, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation and [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratios from acetone photolysis at 248 nm (Table S1); pressure dependence of the yield of CH<sub>3</sub> and the [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis at 266 nm (Table S2); pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation from CH<sub>3</sub>C(O)Br photolysis at 248 nm (Table S3); pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation and [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratios from methyl ethyl ketone photolysis at 248 nm (Table S4); absorption cross sections of CH<sub>3</sub>C(O)Br at 298 K (Table S5). See DOI: 10.1039/b701382e

CH<sub>3</sub>CO products. North *et al.*<sup>13</sup> have established that in collision-free conditions, (30 ± 4) % of the acetyl radicals thus formed may dissociate over a barrier of 70–80 kJ mol<sup>-1</sup><sup>14–20</sup> to form CO + CH<sub>3</sub>:



resulting in a CH<sub>3</sub> radical yield of ≈ 1.3, and thus a CH<sub>3</sub>CO yield of ≈ 0.7. Comparable results were obtained in the 250 nm experiments of Gandini and Hackett,<sup>21</sup> who derived a CO quantum yield of 0.35, and from Pearson<sup>22</sup> (yield of “hot” acetyl = 0.2 at 254 nm and at 36 °C).

Of the ≈ 135 kJ mol<sup>-1</sup> available to photofragments, Kim *et al.*,<sup>23</sup> and North *et al.*<sup>13</sup> have established that ≈ 60 kJ mol<sup>-1</sup> is associated with translation, which results from a significant barrier to dissociation,<sup>19</sup> leaving ≈ 75 kJ mol<sup>-1</sup> of internal energy partitioned between the CH<sub>3</sub> and the acetyl fragments. North *et al.*,<sup>13</sup> and Martinez-Nunez *et al.*<sup>24</sup> suggest that the CH<sub>3</sub> radical has on average ≈ 14 kJ mol<sup>-1</sup> of internal energy, leaving ≈ 60 kJ mol<sup>-1</sup> for CH<sub>3</sub>CO, at least 10 kJ mol<sup>-1</sup> below the dissociation limit, though a broad range of vibrational levels of acetyl is expected to be populated.<sup>25</sup>

When acetone is photolysed at 193 nm (exciting to the S<sub>2</sub> state) the CH<sub>3</sub> yield is ≈ 2 and CH<sub>3</sub>CO/CH<sub>3</sub> < 0.01, implying that all nascent CH<sub>3</sub>CO have sufficient energy to spontaneously dissociate *via* (R2a).<sup>13,16,26,27</sup> Note that the 193 nm photon carries ≈ 270 kJ mol<sup>-1</sup> energy in excess of that required to break the C–C bond. By comparison, at 266 nm the excess energy is ≈ 100 kJ mol<sup>-1</sup>. The amount of vibrational energy (in kJ mol<sup>-1</sup>) associated with the CH<sub>3</sub>CO radical following acetone dissociation at these wavelengths has been calculated by Martinez-Nunez to be 33 or 49 (266 nm), 49 or 75 (248 nm) and 132 or 161 (193 nm), respectively, where the pairs of values refer to results from two different theoretical approaches.

Experimentally, Horowitz<sup>28</sup> showed that at 298 K and wavelengths of 285 and 300 nm, the quantum yield of CH<sub>3</sub> (measured as CH<sub>4</sub> following reaction with HCl) converges to a value close to or less than unity, with a commensurately low CO yield. This again confirms that the photon energies are insufficient to excite significant amounts of nascent CH<sub>3</sub>CO beyond its dissociation threshold. Indeed, based on evaluated formation enthalpies,<sup>29</sup> the thermodynamic limit for formation of CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> + CO is 299 nm.

The above discussion shows that, although the primary dissociation quantum yield is unity and independent of pressure at 248 nm, the quantum yield of CH<sub>3</sub> (and thus CH<sub>3</sub>CO and CO) will be dependent upon photolysis wavelength. Under tropospheric conditions, where λ ≥ 300 nm the yields of CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>CO are expected to be equal. At the longer wavelengths encountered in the troposphere, the primary quantum yield of dissociation is also less than unity, and shows a pronounced dependence on pressure and temperature as described in several recent experimental investigations.<sup>7,11,12,30,31</sup> A correct description of the wavelength, temperature and pressure dependence (λ, P, T) of the primary quantum yield is essential for understanding the role of acetone in the chemistry of the free and upper troposphere.

The recently published wavelength, pressure and temperature dependent quantum yield studies of Blitz *et al.*<sup>7,31</sup> utilise

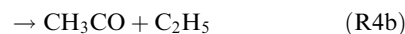
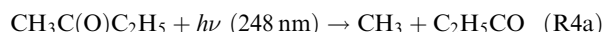
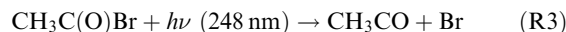
the fact that acetyl radicals react with O<sub>2</sub> to form OH radicals, which they detect sensitively and thus use as tracer of acetyl formation. The experiments were conducted back-to-back (same pressure and temperature) with 248 nm photolysis experiments, which thus provide correction for *e.g.* pressure dependent OH yields in the reaction of CH<sub>3</sub>CO with O<sub>2</sub>. The underlying assumption, based on literature data obtained mainly at different wavelengths<sup>21,28,30</sup> is that the yield of CH<sub>3</sub>CO from acetone photolysis at 248 nm is independent of pressure. Recent experimental work<sup>32</sup> indicates however that the yield of CO from the photolysis of acetone at 248 nm shows a weak pressure dependence, which can be explained by collisional deactivation of the vibrationally excited acetyl radical, *i.e.* (R2b) competes with (R2a) when acetone is excited at 248 nm,



implying that the yields of both CH<sub>3</sub>CO and CH<sub>3</sub> must also be pressure dependent.

The main aim of the present study was to determine the yield of CH<sub>3</sub> (and CH<sub>3</sub>CO) radicals formed in acetone photolysis at 248 and 266 nm and at various pressures using direct observation of the radicals in real time.

As indicated in the title, experiments were also conducted on CH<sub>3</sub> formation from the photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)Br and CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at 248 nm. Though we recognise that the photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> is an atmospherically relevant process,<sup>33,34</sup> the main motivation for studying these two species was to prepare the acetyl radical at different degrees of internal excitation in order to study the effect on its subsequent dissociation to CH<sub>3</sub> + CO or thermalisation.



We note that product channels forming CO + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub> or formation of H atoms are not expected to be significant for reaction (4) at 248 nm.

Although using this procedure, we do not know the degree of excitation of CH<sub>3</sub>CO, the great changes in the energy in excess of that required to break the C–C or C–Br bond and the fact that the photofragment translation energy depends on the excited state barrier height rather than on excitation wavelength<sup>24</sup> indicate that significant differences in internal energy will result.

The excess energy,  $E_{\text{excess}} = E_{\text{photon}} - \text{BDE}$ , for the processes examined in this study is given in Table 1. The value of  $E_{\text{excess}}$  for CH<sub>3</sub>C(O)Br is based on the reports of Lane *et al.*<sup>35</sup> and Su *et al.*<sup>36</sup>

## 2. Experimental

The experimental set up is a modification of the pulsed laser photolysis - transient absorption spectroscopy method which has been described previously in this group for studies of iodine photochemistry.<sup>37–39</sup> CH<sub>3</sub> was detected by its distinct, strong absorption band at 216.4 nm; CH<sub>3</sub>CO was detected at either 220 or 222 nm. A schematic diagram is presented in Fig. 1.

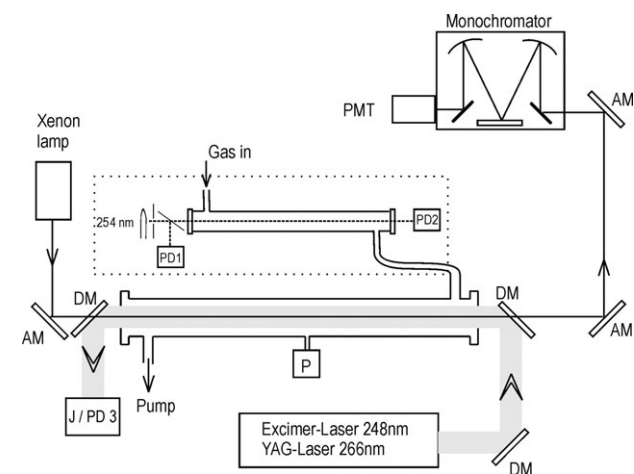
**Table 1** Energetics of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$  photolysis forming  $\text{CH}_3\text{CO}$  at various wavelengths

Process	Wavelength/ nm	$E_{\text{excess}}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	193	$266 + E_{\text{int}}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	248	$129 + E_{\text{int}}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	266	$96 + E_{\text{int}}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5$	248	$133 + E_{\text{int}}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{Br}$	248	$\approx 200$

Note: Excess energy ignores internal energy ( $E_{\text{int}}$ ) of the photolyte at 298 K which, for acetone, is  $\approx 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>13</sup>

The central component of the experimental set up was a cylindrical photo-reactor/absorption cell constructed of either Pyrex (40 mm id) or steel (35 mm id) and providing optical path lengths of 47 or 54 cm, respectively. The Pyrex reactor was used in experiments at pressures up to  $\approx 700$  Torr and the steel reactor for experiments up to 1500 Torr.

Quartz end-windows were used to transmit light from the Xenon lamp and the laser (Lambda-Physik LPX/Novatube excimer laser operating at 248 nm or a Quantel Brilliant-B YAG laser at 266 nm). The laser light was coupled into the reaction cell *via* dielectric mirrors which were transmissive at the analysis light wavelengths (see caption to Fig. 1 for details). The analysis light was provided by a 75 watt, high pressure xenon lamp, which was collimated and apertured down to  $\approx 5$  mm diameter before being directed (counter propagating to the laser light) on the main axis through the cell. The transmitted light was focussed onto the entrance slit of a 50 cm monochromator equipped with a 1200 lines  $\text{mm}^{-1}$  grating and a photomultiplier tube (PMT). In order to avoid excessive laser stray light from the 1st quartz end window from reaching the detector, the reactor was tilted (by  $\approx 2^\circ$ ). The PMT signal was amplified and transferred *via* a low-pass filter (time constant  $\approx 3 \mu\text{s}$ ) to a digital oscilloscope for averaging, before transfer to a PC for storage and analysis. Depending on the species being detected, 128, 256 or 512 absorption profiles were averaged to improve the signal-to-noise ratio.



**Fig. 1** Experimental set-up. AM = aluminium mirror, DM = dielectric mirror coated for high reflection at 248 or 266 nm, J/PD3 = joulemeter/photodiode, PMT = photo multiplier, PD1 = reference photodiode, PD2 = transmission photodiode, P = pressure gauge.

The flow rates in the cell were varied between 0.5 and 10 L (stp)  $\text{min}^{-1}$  depending on the experimental pressure. The laser repetition rate was adjusted between 0.25 and 1 Hz so that the contents of the reaction vessel was replaced between laser pulses. The laser fluence was monitored using a photo-diode placed behind the photo-reactor. Over the duration of an experiment, the photo-diode signal (proportional to the laser fluence) was continuously recorded and averaged using a second channel of the digital oscilloscope. This way, for each absorption trace, a measure of average laser intensity was recorded over exactly the same period of time.

The concentration of the photolytes in the reactor was monitored in a separate absorption cell mounted serially in flow upstream of the photolysis reactor. In this 33 cm long cell, a low pressure Hg lamp screened by a 254 nm interference filter served as analysis light source. Two photodiodes, PD1 and PD2, measured transmitted ( $I_t$ ) and reference ( $I_{\text{ref}}$ ) light intensities, respectively. With this set-up, optical densities could be precisely measured over extended periods of time. As the entire gas flow passed through this absorption cell before entering the photo-reactor, the mixing ratios of the gases remained unchanged.

### 3. Data analysis

The goal of the present experiments was to determine pressure dependent quantum yields of  $\text{CH}_3$  formation in the photolysis of the three carbonyls,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$ . The  $\text{CH}_3$  quantum yield is defined as the number of  $\text{CH}_3$  molecules generated, divided by the number of photons absorbed. For acetone photolysis at 248 nm this is given as:

$$\Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) = \frac{n_{\text{CH}_3}}{I_{\text{ads}}} \quad (\text{i})$$

where the superscript indicates the wavelength (nm) and the subscript identifies the photolyte (AC = acetone). The number of photons absorbed ( $I_{\text{ads}}$ ) is determined by the optical density of acetone at the laser wavelength and the number of incident photons ( $I$ ) emitted by the laser:

$$I_{\text{ads}} = I\{1 - \exp^{-\text{OD}^{248}(\text{AC})}\} \quad (\text{ii})$$

where  $\text{OD}^{248}(\text{AC})$  is the optical density due to acetone at 248 nm and is equal to:

$$\text{OD}^{248}(\text{AC}) = \sigma^{248}(\text{AC}) l [\text{AC}] \quad (\text{iii})$$

where  $\sigma^{248}(\text{AC})$  is the absorption cross section of acetone at 248 nm,  $l$  is the optical path length over which laser light is absorbed and  $[\text{AC}]$  is the acetone concentration in molecule  $\text{cm}^{-3}$ . When the number of emitted photons is expressed per  $\text{cm}^2$  (fluence) and the optical pathlength is assumed to be 1 cm,  $I_{\text{ads}}$  has units of photons  $\text{cm}^{-3}$  and the volume concentration of  $\text{CH}_3$  (molecule  $\text{cm}^{-3}$ ) formed per laser pulse is given as:

$$[\text{CH}_3]_{\text{AC}} = \Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) I\{1 - \exp^{-\text{OD}^{248}(\text{AC})}\} \quad (\text{iv})$$

For low optical densities, this is closely approximated by:

$$[\text{CH}_3]_{\text{AC}} = \Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) I \text{OD}^{248}(\text{AC}) \quad (\text{v})$$



**Table 2** Cross sections<sup>a</sup> of photolytes used in this study

$\lambda/\text{nm}$	$\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C(O)Br}$	$\text{CH}_3\text{C(O)C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$
248	$2.20 \times 10^{-20}$ (ref. 11)	$2.43 \times 10^{-19}$ (this work)	$2.14 \times 10^{-20}$ (ref. 62)	$8.44 \times 10^{-19}$ (ref. 63)	—
254	$3.01 \times 10^{-20}$ (ref. 11)	$2.48 \times 10^{-19}$ (this work)	$3.05 \times 10^{-20}$ (ref. 62)	$11.5 \times 10^{-19}$ (ref. 63)	—
265	—	—	—	$10.29 \times 10^{-19}$ (ref. 63)	$10.59 \times 10^{-19}$ (ref. 63)
266	$4.49 \times 10^{-20}$ (ref. 11)	—	—	$9.80 \times 10^{-19}$ (ref. 63)	—

Notes:<sup>a</sup> Units of  $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .

combining with (iii) and taking and  $l = 1 \text{ cm}$ , we derive:

$$[\text{CH}_3]_{\text{AC}} = \Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) I \sigma^{248}(\text{AC}) [\text{AC}] \quad (\text{vi})$$

Eqn (vi) shows that by measuring the concentration of  $\text{CH}_3$  radicals generated, a knowledge of the acetone concentration and the laser fluence enables measurement of the quantum yield. However, uncertainties related to determination of radical concentrations, spatial inhomogenities in the laser beam and uncertainties related to overlap of the laser beam and the analysis light make such “direct” quantum yield measurements inaccurate. In order to overcome such problems a relative approach is usually employed, whereby under conditions of unchanged optical configuration, the yield is compared to that of another, well characterised process. In the present experiments we measured yields of  $\text{CH}_3$  from acetone photolysis relative to  $\text{CH}_3$  yield from  $\text{CH}_3\text{I}$  photolysis. At 248 and 266 nm the photolysis of  $\text{CH}_3\text{I}$  has a quantum yield of  $\text{CH}_3$  formation of unity.<sup>29</sup> The equivalent expression for the  $\text{CH}_3$  yield from  $\text{CH}_3\text{I}$  photolysis is:

$$[\text{CH}_3]_{\text{MI}} = \Phi_{\text{MI}}^{248}(\text{CH}_3) I \sigma^{248}(\text{MI}) [\text{MI}] \quad (\text{vii})$$

In back-to-back experiments, the relative  $\text{CH}_3$  concentration is then given by:

$$\frac{[\text{CH}_3]_{\text{AC}}}{[\text{CH}_3]_{\text{MI}}} = \frac{I_{\text{AC}}}{I_{\text{MI}}} \frac{[\text{AC}]}{[\text{MI}]} \frac{\sigma^{248}(\text{AC}) \Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3)}{\sigma^{248}(\text{MI}) \Phi_{\text{MI}}^{248}(\text{CH}_3)} \quad (\text{viii})$$

As relative concentrations of  $\text{CH}_3$  are determined, no knowledge of  $\text{CH}_3$  cross sections is required. We measure the optical density of  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OD}(\text{CH}_3)$ , which is directly proportional to its concentration.

$$\Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) = \Phi(\text{CH}_3)_{\text{MI}}^{248} \frac{\text{OD}_{\text{AC}}(\text{CH}_3) [\text{MI}]}{\text{OD}_{\text{MI}}(\text{CH}_3) [\text{AC}]} \frac{\sigma_{\text{MI}}^{248} I_{\text{MI}}}{\sigma_{\text{AC}}^{248} I_{\text{AC}}} \quad (\text{ix})$$

Between back-to-back experiments at 216.4 nm, the monochromator was not adjusted to make sure that exactly the same wavelength was sampled.

The laser intensity need only be held constant to eliminate the last numerator/denominator pair on the right hand side. In practice, the laser energy is monitored (see Experimental section) enabling correction to be made for small drifts in  $I$  between the  $\text{CH}_3\text{I}$  and  $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$  photolysis experiments. Expression (ix) assumes that the measured optical density of  $\text{CH}_3$  (measured at 216.4 nm, see below) changes linearly with concentration of  $\text{CH}_3$ . This was verified in a series of experiments in which either the concentration of the photolyte (at a fixed laser energy) or the laser energy (at a fixed concentration) were varied systematically. Initial optical densities at 216.4 of up to  $\approx 0.1$  were found to be linearly dependent on the  $\text{CH}_3$  concentration.

As described above, the concentrations of acetone and methyl iodide were measured optically, *in situ* at 254 nm. Conversion of the measured 254 nm optical densities of these molecules to concentrations was achieved by using reference spectra. The values of the cross sections used and their sources are listed in Table 2. In all cases where several studies are reported the values of the cross sections agree to  $\approx 5\%$ . Note, however, that the use of the same pair of spectra to extract the cross sections of the carbonyl and methyl iodide at 248 *versus* 254 nm results in some cancellation of systematic errors.

The major source of error is thus noise associated with the experimental measurements of  $\text{OD}(\text{CH}_3)$ . Using absorption spectroscopy to detect  $\text{CH}_3$  has the advantage that the method is absolute if the cross section is known, and the sensitivity is not influenced by changes in the pressure of the bath gas. The method does however suffer from a relatively poor detection limit, partly as a result of low light output at 216.4 nm from the xenon lamp. With our set-up, a concentration of  $\approx 10^{13} \text{ CH}_3 \text{ cm}^{-3}$  was necessary to obtain adequate signal-to-noise ratios. At these concentrations,  $\text{CH}_3$  radicals undergo self-reaction with a half-life of less than 1 ms and the initial optical density had to be extracted from a kinetic analysis of the  $\text{CH}_3$  decay traces. This kinetic analysis is described in the Results section. The possibility that  $\text{CH}_3$  radicals formed in various degrees of vibrational excitation (we detect  $\text{CH}_3$  only in its vibrational ground state at 216.4 nm) may influence the results was also considered. Using the quenching rate coefficients in  $\text{N}_2$  and acetone of Donaldson and Leone<sup>40</sup> we can show that under the most unfavourable conditions (low pressure)  $\text{CH}_3$  radicals would have been thermalised in less than 5  $\mu\text{s}$ , comparable to the data acquisition time constant, and much shorter than the time scale of  $\text{CH}_3$  decay (see below).

As both  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CO}$  are generated in the laser pulse, a correction to the  $\text{CH}_3$  optical density needs to be applied to take into account the contribution from  $\text{CH}_3\text{CO}$  absorption at 216.4 nm. The  $\text{CH}_3\text{CO}$  spectrum is rather broad with a cross section at  $\approx 216.4 \text{ nm}$  of  $\approx 1.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  decreasing to 1.4 and  $1.3 \times 10^{-17}$  at 220 and 222 nm, respectively.<sup>41</sup> The  $\text{CH}_3$  radical possesses a relatively narrow (fwhm = 2 nm) absorption band centred at 216.4 nm<sup>42</sup> which goes to zero at wavelengths greater than  $\approx 220 \text{ nm}$ .<sup>41</sup> The cross section at  $\lambda_{\text{max}}$  is larger than that of  $\text{CH}_3\text{CO}$  ( $\approx 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ) and shows some dependence on instrumental resolution.

The spectra of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CO}$  are thus sufficiently distinct that a simple off-peak measurement (at 220 or 222 nm in this work) suffices to remove the contribution of  $\text{CH}_3\text{CO}$  to the  $\text{CH}_3$  absorption. In addition, this correction procedure also removes contributions from time independent post-flash absorption caused by, *e.g.*, changes in transmission of dielectric

**Table 3** Radical cross sections used in this study

$\lambda/\text{nm}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_5$
216.4	$4.27 \times 10^{-17}$ (this work)	$1.52 \times 10^{-17}$ (ref. 41)	$3.0 \times 10^{-18}$ (this work)
220	0 (this work, ref. 41)	$1.40 \times 10^{-17}$ (ref. 41)	$3.0 \times 10^{-18}$ (this work)
222	0 (this work, ref. 41)	$1.30 \times 10^{-17}$ (ref. 41)	$2.5 \times 10^{-18}$ (this work)

Notes: Cross sections in units of  $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ . The  $\text{CH}_3\text{CO}$  cross sections were taken from the spectrum of Cameron *et al.*<sup>41</sup> Other cross sections for  $\text{CH}_3\text{CO}$  have been presented and summarised by Cameron *et al.* The values used above are in reasonable agreement with those derived by Maricq and Szente,<sup>46</sup> Anastasi,<sup>64</sup> and Parkes.<sup>65</sup>

windows. Such effects, assessed in experiments with no absorbing species in the cell, were in any case small compared to the  $\text{CH}_3$  signal (<2%). The measurement at 220 or 222 nm also provided us with a signal that can be assigned to the  $\text{CH}_3\text{CO}$  radical, albeit with reduced sensitivity (and less selectivity) compared to  $\text{CH}_3$  due to the smaller cross section.

The relative concentrations of  $\text{CH}_3\text{CO}$  and  $\text{CH}_3$  can therefore be derived from:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}]}{[\text{CH}_3]} = \frac{\text{OD}^{222}}{\sigma^{222}(\text{CH}_3\text{CO})} \left( \frac{\text{OD}^{216.4} - \text{OD}^{222}f}{\sigma^{216.4}(\text{CH}_3)} \right)^{-1} \quad (\text{x})$$

where

$$f = \frac{\sigma^{216.4}(\text{CH}_3\text{CO})}{\sigma^{222}(\text{CH}_3\text{CO})}$$

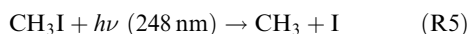
For this analysis, absolute cross sections of both  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CO}$  are required for both 216.4 and 220 or 222 nm. The cross sections used in this study are listed in Table 3.

As the  $\text{CH}_3$  cross section displays some dependence on instrumental resolution, this parameter was re-measured using the present detection set-up, and also using a novel, calibrated source of  $\text{CH}_3$ . This is described in section 4.1.

## 4. Results and discussion

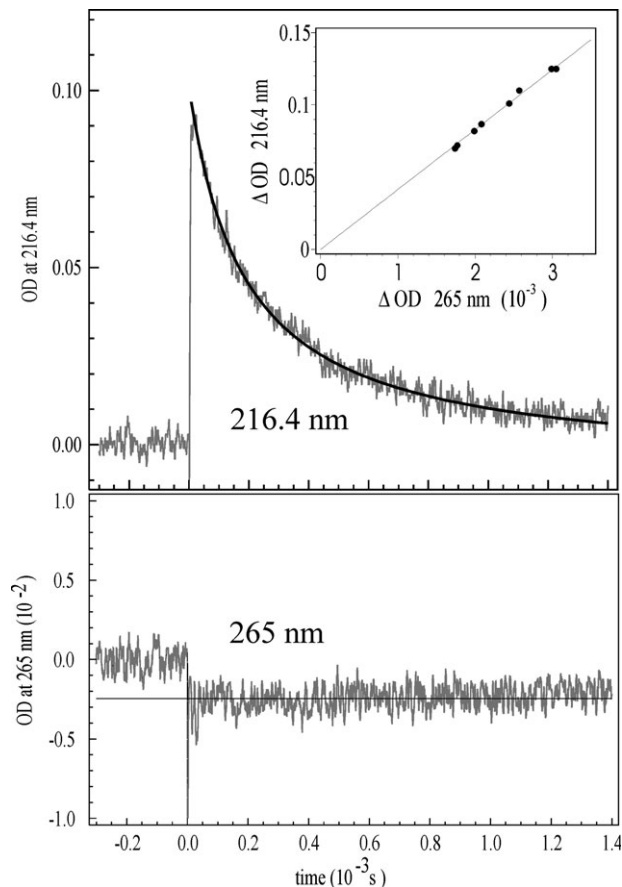
### 4.1 $\text{CH}_3$ cross section at 216.4 nm

The cross section of  $\text{CH}_3$  at 216.4 nm was measured at an instrumental resolution of 0.5 nm by photolysis of a  $\text{CH}_3\text{I}$  at 248 nm in  $\text{N}_2$  bath gas at a total pressure of 60 Torr:



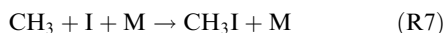
Back-to-back experiments with detection at 216.4 and 265 nm, with unchanged laser fluence and  $\text{CH}_3\text{I}$  concentrations ( $\approx 5 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ ) were conducted in order to measure the positive and negative changes in optical density due to  $\text{CH}_3$  formation and  $\text{CH}_3\text{I}$  removal, respectively. According to reaction (R5), we can equate the concentration of  $\text{CH}_3$  generated to the concentration of  $\text{CH}_3\text{I}$  removed in the laser pulse so that, *via* the Beer–Lambert law, a measure of  $\Delta\text{OD}^{216.4}/-\Delta\text{OD}^{265}$  yields the relative cross section. In practice, small corrections are made for drifts (less than 2%) in laser intensity during the back-to-back experiment. A typical dataset is displayed in Fig. 2. Note that this analysis assumes that the change in optical density at 216.4 due to  $\text{CH}_3\text{I}$  removal is negligible. As the cross section of  $\text{CH}_3\text{I}$  at 216 nm is only  $\approx 6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{I}$  removal results typically in a negative optical density change of  $1\text{--}2 \times 10^{-4}$ , at this wavelength. This is negligible when compared to the measured

initial change in optical density of  $\approx 0.05$  to 0.1 due to  $\text{CH}_3$  formation. The 265 nm absorption profile (lower panel) is independent of time after the laser pulse, as we expect of a stable molecule being removed only by the laser pulse ( $\approx 20$  ns duration) and undergoing no secondary reactions. A linear, least squares analysis through  $\approx 2000$  data points following the laser pulse yields a value of  $\Delta\text{OD}^{265}$  with associated  $2\sigma$  statistical errors of <5%. Note that experiments performed with no  $\text{CH}_3\text{I}$  present were conducted to check for post-laser changes in light intensity, which, in these experiments, were not measurable. The analysis of the 216.4 nm data is more complex as the  $\text{CH}_3$  half-life is only of the order of 1 ms due to



**Fig. 2**  $\text{CH}_3\text{I}$  photolysis at 248 nm to derive the 216.4 nm cross section of  $\text{CH}_3$ . The upper trace is absorption at 216.4 nm ( $\text{CH}_3$  formation and decay), the lower trace was obtained at 265 nm (laser photolysis of  $\text{CH}_3\text{I}$ ). The fit to the 216.4 nm data is to eqn (xi). The negative spikes at  $t = 0$  are due to laser stray light.

its self-reaction and reaction with I atoms:

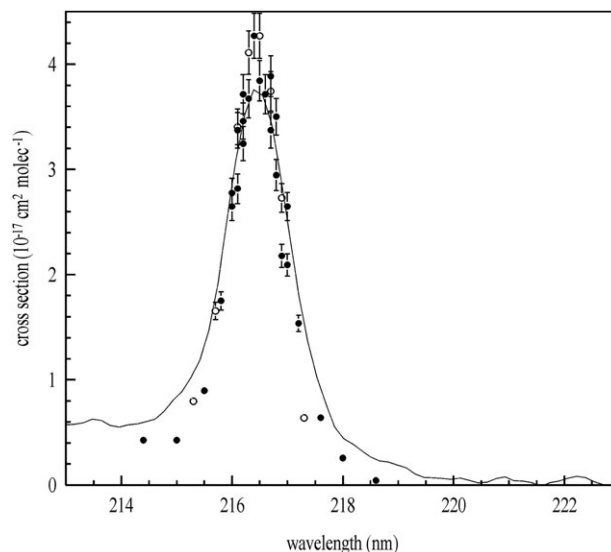


The  $\text{CH}_3$  absorption profiles (Fig. 2, upper panel) were thus fitted to a modified second-order expression to extract the initial optical density of  $\text{CH}_3$  ( $\text{OD}_0^{216.4}$ ):

$$\frac{\sigma^{216.4}(\text{CH}_3)l}{\text{OD}_t^{216.4}} = \frac{\sigma^{216.4}(\text{CH}_3)l}{\text{OD}_0^{216.4}} + 2kt + c \quad (\text{xi})$$

where  $k$  is an effective rate coefficient for  $\text{CH}_3$  removal and  $c$  is a time independent constant that was found necessary to improve the fit to the data. Note that an exact kinetic expression describing the fate of the  $\text{CH}_3$  radical is not necessary, as only the initial optical density is required. It was however important to get data as close to  $t = 0$  as possible to avoid lengthy back extrapolations, requiring that laser stray light be minimised. As the decay rate of a second order process increases rapidly as zero reaction time is approached, it was also important to work at concentrations as low as possible to reduce the size of the back extrapolation. Optical densities between  $\approx 0.05$  and  $0.12$  were found to be a compromise between reasonable signal/noise ratio and sufficiently slow decays. As an example, the initial optical density obtained by least squares fitting to eqn (xi) was just 5–10% greater than that obtained by considering only the first few data points after the laser pulse. By varying the laser fluence, a plot of  $-\Delta\text{OD}^{265}$  versus  $\Delta\text{OD}^{216.4}$  could be generated (Fig. 2, upper panel insert), the slope of which defines the relative cross section  $\sigma^{216.4}(\text{CH}_3)/\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I}) = (41.5 \pm 0.6)$ , where the statistical errors are at the 95% confidence level. Using an evaluated<sup>43</sup> literature cross section of  $\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I}) = 1.029 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , we derive  $\sigma^{216.4}(\text{CH}_3) = (4.27 \pm 0.20) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ . The error limits now include 5% estimate of systematic error in  $\sigma^{265}(\text{CH}_3\text{I})$ . We shall not present a detailed comparison with literature cross sections, as this was done in our previous publication.<sup>41</sup> We note, however, that the present value compares well with previous determinations of  $\sigma_{\text{max}}$  for  $\text{CH}_3$  and, particularly, with previous work from this laboratory<sup>41</sup> ( $\sigma^{216.4}(\text{CH}_3) = 3.7 \pm 0.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  at  $0.75 \text{ nm}$  resolution) using a completely different generation scheme and with the cross sections of Pilling and co-workers<sup>44,45</sup> ( $\sigma^{216.4}(\text{CH}_3) = 4.14 \pm 0.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  at  $0.6 \text{ nm}$  resolution).

The relative shape of the absorption band around  $216.4 \text{ nm}$  was measured in order to confirm our monochromator calibration, and to check that the  $\text{CH}_3$  radical no longer absorbs at  $\lambda \geq 220 \text{ nm}$ . This was achieved by setting up a stable flow of  $\text{CH}_3\text{I}$  and a stable laser fluence and measuring  $\text{CH}_3$  profiles as shown in Fig. 2, but at various wavelengths between  $\approx 214$  and  $220 \text{ nm}$ . The results of these experiments are displayed in Fig. 3 where we also plot the relative spectrum obtained previously by diode array.<sup>41</sup> The somewhat broader band width obtained with the diode array spectrometer is a consequence of the lower spectral resolution used compared to the present PMT experiments.

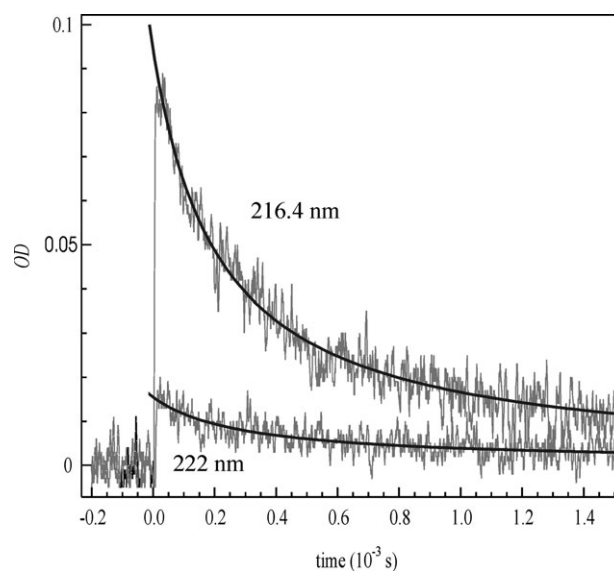


**Fig. 3** The  $\text{CH}_3$  absorption spectrum measured in this work using the photolysis of  $\text{CH}_3\text{I}$  (single datapoints with error bars) and the spectrum obtained previously (smooth line)<sup>41</sup> using the photolysis of  $\text{Cl}_2$  in the presence of  $\text{CH}_4$ . The spectrum of Cameron *et al.*<sup>41</sup> was measured at a lower spectral resolution ( $1.2 \text{ nm}$ ). Both spectra indicate that the cross sections are close to zero at  $\lambda \geq 220 \text{ nm}$ .

#### 4.2 Photolysis of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ at $248 \text{ nm}$

As described in section 3,  $\text{CH}_3$  signals were acquired in the back-to-back photolysis of  $\text{CH}_3\text{I}$  (as reference) and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ . As we have already described the data analysis for  $\text{CH}_3\text{I}$  photolysis, we now focus on the analysis of the  $\text{CH}_3$  profile ( $216.4$ ) and  $\text{CH}_3\text{CO}$  profile ( $222 \text{ nm}$ ) obtained from acetone photolysis.

A typical pair of absorption traces is given in Fig. 4. The analysis of the  $\text{CH}_3$  profiles to extract the initial post flash



**Fig. 4** Back-to-back absorption traces at  $216.4$  and  $222 \text{ nm}$  from the  $248 \text{ nm}$  photolysis of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  at a total pressure of  $903 \text{ Torr}$ . The data are fitted to eqns (x) and (xi), respectively, to obtain initial post-flash optical densities.

optical density due to CH<sub>3</sub> at 216.4 nm was conducted as described above (section 4.1) for CH<sub>3</sub>I. The analysis for CH<sub>3</sub> formed by CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis was similar, though in this case the conventional form of the second order equation described the absorption profile well:

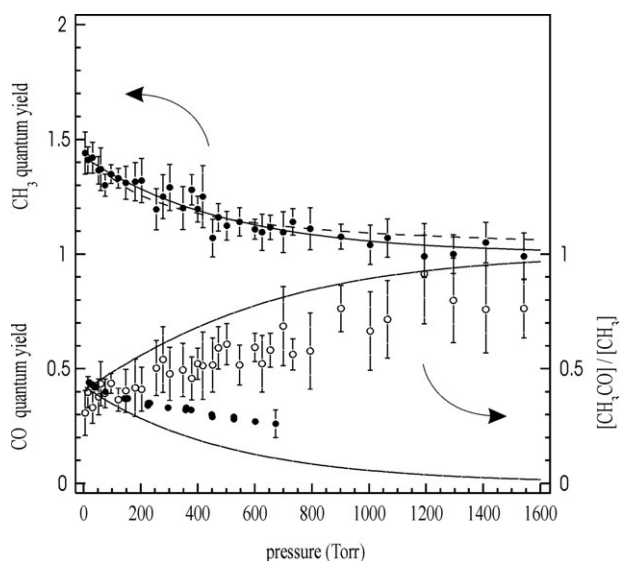
$$\frac{\sigma^{216.4}(\text{CH}_3)l}{\text{OD}_t^{216.4}} = \frac{\sigma^{216.4}(\text{CH}_3)l}{\text{OD}_0^{216.4}} + 2kt \quad (\text{xii})$$

This is presumably because the CH<sub>3</sub> decay is determined mainly by its self-reaction. Some datasets were analysed to return values of  $k/\sigma^{216.4}(\text{CH}_3) = 1\text{--}1.5 \times 10^6 \text{ cm s}^{-1}$  or  $k_6 \approx 4\text{--}6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  when the CH<sub>3</sub> cross section reported in section 4.1 is used. This should not be considered a genuine measurement of  $k_6$  due to the presence of CH<sub>3</sub>CO radicals, which also contribute to the CH<sub>3</sub> decay and, to some extent, to absorption at 216.4 nm (see below). It is however in line with previous measurements of this parameter,<sup>44</sup> providing confidence in our procedures.

Fig. 4 displays a CH<sub>3</sub> profile at 216.4 nm from an experiment carried out at 903 Torr. The initial optical densities obtained from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> or CH<sub>3</sub>I (not shown) photolysis are similar, which is largely the result of adjusting flows of CH<sub>3</sub>I and CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> such that the optical density measurements (varied between 0.05 and 0.2) of both molecules at 254 nm in the upstream absorption cell were comparable. The resulting concentrations of acetone were between 4 and  $10 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ , those of CH<sub>3</sub>I between 2 and  $5 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ .

As for the experiments designed to measure the CH<sub>3</sub> cross section, the laser fluence (up to 25 mJ cm<sup>-2</sup>) was chosen so that the initial, post-flash optical density of CH<sub>3</sub> was always between 0.04 and 0.1. At higher values (*i.e.* at higher concentrations) the decay rate became sufficiently large that the back-extrapolation to  $t = 0$  became imprecise, at lower CH<sub>3</sub> concentrations, the detection limit became an issue. Nevertheless, within this narrow range, a linear dependence of the initial optical density at 216.4 nm on laser fluence was observed. As shown in reaction (R1), both CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>CO radicals are generated at 248 nm. As the CH<sub>3</sub>CO radical also absorbs at 216.4 nm, the signal obtained at this wavelength must undergo correction as described in section 3 to obtain an optical density due to CH<sub>3</sub> only. Fig. 4 shows the optical density measurement at 222 nm, due only to CH<sub>3</sub>CO. As can be seen, the optical density at 222 nm is significantly lower than that of CH<sub>3</sub> at 216.4 nm, reflecting the lower cross section of CH<sub>3</sub>CO (see Table 3) and a smaller yield. The dataset displayed was obtained at  $\approx 900$  Torr, where the CH<sub>3</sub>CO yield turns out to be relatively high. At lower pressures the CH<sub>3</sub>CO signal was smaller ( $\approx 0.1$  that of the CH<sub>3</sub> signal) and the initial optical density was close to the detection limit.

Once corrected, initial optical densities due to CH<sub>3</sub> from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>I photolysis had been obtained, eqn (ix) was used to extract the quantum yield for CH<sub>3</sub> formation from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis. Back-to-back profiles were obtained at a number of pressures between 5 and 1543 Torr to derive the pressure dependence of  $\Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3)$ . The results are summarised in Fig. 5 (upper trace) and listed in Table S1 of the supplementary information.†



**Fig. 5** The pressure dependence of the yield of CH<sub>3</sub> (top panel, left axis) from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis at 248 nm. The uppermost solid line is a modified exponential fit to the data, the dashed line is from a Stern–Volmer type analysis (see text for details). The open circles (lower panel, right axis) are the measured ratios [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>]. In both cases, the error bars indicate statistical error only (see text). The solid circles are the data of Somnitz *et al.*,<sup>32</sup> one data point displays a representative error bar as reported by those authors. The two lower solid lines are the predicted CO yield and [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio based on the present measurements of the CH<sub>3</sub> yield.

The error bars for each data point were obtained by propagating errors in each of the six experimentally derived terms in eqn (ix). The major source of statistical error derives from the initial optical density measurements at 216.4 and 222 (or 220) nm. Although the errors returned by the fit routine were very low due to the large number of datapoints acquired, some sensitivity of the optical density at  $t = 0$  on the fit region was found (*i.e.* extending the fit region to 1 or 2 ms changed the back extrapolated initial OD by a few percent). For this reason fits were performed over several intervals to obtain a more realistic measure of the true error. Statistical errors in the concentration measurement of acetone or CH<sub>3</sub>I were of the order of 2–3%, errors in laser intensity measurement were less than 0.5%. The overall statistical error ( $2\sigma$ ) on each individual determination of the quantum yield of CH<sub>3</sub> formation varies from experiment to experiment between 5 and 10%. The datapoints in Fig. 5 are the average of up to 5 determinations at each pressure. The solid fit line through the data points is a modified exponential of the form:

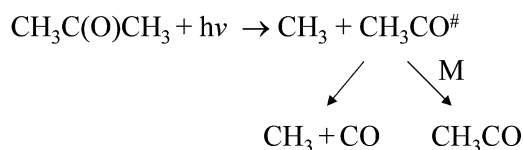
$$\Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) = A \exp^{-kP} + 1 \quad (\text{xiii})$$

where  $A + 1$  is the zero pressure CH<sub>3</sub> quantum yield,  $k$  was found to be  $(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$  and  $P$  is the pressure in Torr. The term “1” on the right hand side of this expression forces the fit to reproduce a quantum yield of unity at infinite pressure. The value of  $A$  obtained is equal to  $(0.42 \pm 0.03)$ . This data analysis was chosen as it accurately reproduces the experimental data set; below we present a more rigorous

analysis based on an assumed mechanism for the pressure dependence of the CH<sub>3</sub> yield.

The data indicate a decrease in the CH<sub>3</sub> quantum yield from  $\approx 1.42$  to 1.0 as the pressure is increased from  $\approx 5$  to 1500 Torr. In order to rule out that this effect is caused by a pressure dependent experimental artefact a set of experiments was performed in which a fixed concentration of CH<sub>3</sub>I was photolysed at fixed energy at various pressures. The initial optical CH<sub>3</sub> density showed no dependence of pressure, confirming that the observed trend with acetone is due to a pressure dependent yield of CH<sub>3</sub> radicals in CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis.

As described in section 1, assuming that the overall quantum yield of dissociation (*via* C–C bond fission) is unity, then the pressure dependence in the CH<sub>3</sub> yield is due to competition between dissociation and quenching of vibrationally excited acetyl radicals (CH<sub>3</sub>CO<sup>#</sup>), as illustrated below:



The yield of CH<sub>3</sub> can thus vary between 1 (at high pressure, if all CH<sub>3</sub>CO<sup>#</sup> is quenched) and 2 (at zero pressure if all CH<sub>3</sub>CO fragments have sufficient energy to dissociate). The yield of CH<sub>3</sub>CO may thus vary between 0 and 1. Note that the barrier of  $\approx 70$ – $80$  kJ mol<sup>-1</sup> (see Introduction) prevents the dissociation of thermalised CH<sub>3</sub>CO radicals to CH<sub>3</sub> + CO at the temperatures and timescales of these experiments.

If the mechanism above is correct, we can assign rate coefficients for dissociation (R2a) of  $k_{\text{diss}}$  and for quenching (R2b) of  $k_q$ . The fraction of hot acetyl radicals that would finally dissociate is given by  $k_{\text{diss}}/(k_{\text{diss}} + k_q[\text{M}])$ . As only a fraction ( $\beta$ ) of the nascent acetyl radicals will possess sufficient energy to dissociate to CH<sub>3</sub> + CO, the yield of CH<sub>3</sub> will be given by:

$$\Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) = \beta \left( \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{diss}} + k_q[\text{M}]} \right) + 1 \quad (\text{xiv})$$

where the value 1 accounts for the CH<sub>3</sub> formed in the primary photodissociation step.

Rearrangement gives:

$$\Phi_{\text{AC}}^{248}(\text{CH}_3) = \beta \left( 1 + \frac{k_q[\text{M}]}{k_{\text{diss}}} \right)^{-1} + 1 \quad (\text{xv})$$

The dashed line fit to the CH<sub>3</sub> quantum yield data in Fig. 5 is to this expression and yields a value of  $\beta = 0.46$  (comparable to the value of 0.42 obtained as described above) and a value of  $k_q/k_{\text{diss}}$  of  $(4.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$  torr<sup>-1</sup> (errors are  $2\sigma$  statistical only) or, in molecular units,  $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-19}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>. We note that this Stern–Volmer type expression, whilst having a physical basis, does not reproduce the data set as faithfully as the exponential expression (xiii). Potential reasons for this are mentioned later.

The relationship between the yields of both radicals is given by:

$$\Phi(\text{CH}_3\text{CO}) = 2 - \Phi(\text{CH}_3) \quad (\text{xvi})$$

implying that the extrapolated, zero pressure yield of CH<sub>3</sub>CO is 0.58. 42% of acetyl radicals that dissociate at zero pressure may be compared to the experimental results of North *et al.*<sup>13</sup> who found that  $30 \pm 4\%$  of the acetyl radicals formed in the 248 nm photolysis of acetone carry energies larger than the dissociation barrier, leaving a CH<sub>3</sub>CO yield of  $\approx 0.7$ . The yield of CH<sub>3</sub>CO can also be compared to that reported by Blitz *et al.*<sup>7,31</sup> of  $\approx 0.37$ , who suggest that the difference in values which they obtained and that of North *et al.* may be due to temperature differences in the two experiments. Our 298 K result is intermediate.

Until now, the 222 (or 220 nm) data have been used only to correct the CH<sub>3</sub> profiles. If the sole source of the change in OD at this wavelength is formation of the acetyl radical, we can also construct pressure dependent CH<sub>3</sub>CO yields.

As the 220 or 222 nm CH<sub>3</sub>CO signals were not obtained back-to-back with a separate CH<sub>3</sub>CO source with known quantum yield, we compare the relative optical densities at 220/222 nm with the corrected OD (due to CH<sub>3</sub> only) at 216.4 nm. Knowledge of the absorption cross sections of CH<sub>3</sub> at 216.4 nm and CH<sub>3</sub>CO at 220 nm (see Table 3) allows us to calculate the relative concentrations of both radicals *via* eqn (x). These data are also plotted in Fig. 5 (open circles, lower curve). The error bars were calculated in the same way as described above for CH<sub>3</sub>, but are significantly larger due to the poor 222 nm signals.

The solid line through (above) the [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] data points is not fitted to the data, but is calculated from the fit describing the CH<sub>3</sub> yield *via* eqn (xvi). Considering the large scatter in the data (and potential for systematic error, see below), this line describes the pressure dependence of the [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio reasonably well, and may be considered confirmation of the mechanism above, and the source of the pressure dependence in the CH<sub>3</sub> yields. We note that significant uncertainty is associated with the cross sections used to derive [CH<sub>3</sub>CO]. Use of, *e.g.*, an average of the cross sections of Cameron *et al.*<sup>41</sup> and Maricq and Szenté<sup>46</sup> at 220 nm would result in almost perfect agreement between the measured [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] data and those predicted by the solid line. We emphasise that the poorer quality 220/222 nm data and the experimental [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio, whilst providing qualitative indication of the reaction mechanism, should not be over-interpreted.

Qualitatively, this result is similar to that obtained by Somnitz *et al.*<sup>32</sup> who measured a pressure dependence in the CO quantum yield following acetone photolysis at 248 nm, and assigned this to the mechanism outlined above. The relationship between the yields of CO and CH<sub>3</sub> is given by:

$$\Phi(\text{CO}) = \Phi(\text{CH}_3) - 1 \quad (\text{xvii})$$

Thus, based on our measured CH<sub>3</sub> yields, we are able to calculate the CO yield and compare this to Somnitz *et al.*<sup>32</sup> as shown in Fig. 5 (lower panel, solid circles). The results indicate good agreement at the low pressure end of the data sets, but deviate at higher pressures with the present data set, returning a significantly larger pressure dependence. The source of this difference in apparent quenching rate remains unclear. Note that the inferred yields of CO at zero pressure (or indeed any pressure) from the work of Blitz *et al.*<sup>7,31</sup> is 0.63, which is

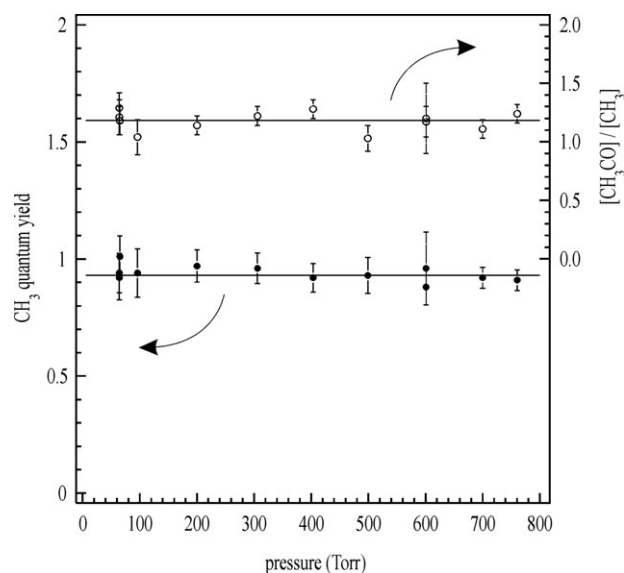
significantly higher than the value of 0.45 measured directly *via* Somnitz *et al.*<sup>32</sup> or calculated from CH<sub>3</sub> yields in the present study. Working at a total pressure of acetone of 13.5 Torr, Gandini and Hackett<sup>21</sup> derived CO quantum yields of 0.54 (245 nm) and 0.35 (250 nm), also consistent with the present dataset, though we recognise that acetone and N<sub>2</sub> will have very different collisional quenching efficiencies (acetone quenches *e.g.* vibrationally excited CH<sub>3</sub> by a factor of greater than 10 more efficiently than N<sub>2</sub><sup>40</sup>). The end-product data of Meyrahn *et al.*,<sup>47</sup> obtained using continuous 250 nm irradiation at 1 atm of air indicate a CO quantum yield of 0.45, though it is unclear to what extent the photolysis of secondary stable products (*e.g.*, HCHO from CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> reactions) may have contributed.

Two experiments at  $\approx 700$  Torr were also carried out at an elevated temperature of  $400 \pm 20$  K, the large errors on temperature reflecting the fact that our apparatus was not optimally designed for working at high temperatures and gradients are expected to exist along the flow axis of the cell. At temperatures close to 400 K it is reported<sup>28</sup> that all CH<sub>3</sub>CO radicals thermally dissociate to CH<sub>3</sub> + CO. Our experiments revealed a small enhancement in the CH<sub>3</sub> yield which was measured as  $(1.27 \pm 0.1)$ , to be compared to the value of  $(1.1 \pm 0.1)$  obtained at room temperature at the same pressure. At the same time, the CH<sub>3</sub>CO/CH<sub>3</sub> ratio was among the lowest measured, but CH<sub>3</sub>CO was still easily detected. The apparent discrepancy between these observations and the results of Horowitz<sup>28</sup> is resolved when we consider that our yields are obtained at time zero (effectively within  $\approx 100$   $\mu$ s) after the laser pulse, and that the decomposition of CH<sub>3</sub>CO at 400 K occurs over a period of  $\approx 1$  ms.<sup>32,48,49</sup> The slight enhancement in the yield of CH<sub>3</sub> is thus likely due to the greater internal energy of acetone at 400 K (and a reduction in the collisional quenching rate coefficient/increase in dissociation rate for CH<sub>3</sub>CO<sup>#</sup>). The CH<sub>3</sub>CO data were not of sufficient quality to warrant a detailed kinetic analysis to test whether unimolecular thermal decomposition was competing with chemical loss during the CH<sub>3</sub>CO decay.

As already mentioned, the thermalised CH<sub>3</sub>CO radical cannot dissociate to CH<sub>3</sub> + CO at ambient temperatures on short timescales, but requires internal excitation to overcome a barrier of  $\approx 70$  kJ mol<sup>-1</sup>. The degree of vibrational excitation of CH<sub>3</sub>CO fragment following CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis depends both on the total excess energy available ( $E_{\text{intern}} + E_{\text{photon}} - \text{BDE}$ ) and on the partitioning of this energy between the radical fragments. The photolysis of acetone at 193 or 266 nm and the photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)Br at 248 nm are expected to deposit significantly different amounts of vibrational energy into the CH<sub>3</sub>CO fragment than at 248 nm. The CH<sub>3</sub> and acetyl yields from such experiments are reported below.

### 4.3 Photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> at 266 nm

A small set of experiments were conducted at 266 nm and pressures of between 64 and 760 Torr. The experimental conditions were similar to those at 248 nm. The raw data for CH<sub>3</sub> (obtained back-to-back with CH<sub>3</sub>I photolysis as usual) and CH<sub>3</sub>CO were qualitatively similar to those obtained at 248 nm and are thus not shown. The results are summarised in



**Fig. 6** The pressure dependence of the yield of CH<sub>3</sub> (left y-axis) and the [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio (right y-axis) from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis at 266 nm. The average value of the quantum yield (smooth fit line) of CH<sub>3</sub> between  $\approx 50$  and 750 Torr is  $(0.93 \pm 0.1)$ .

Fig. 6, which shows the pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation (left y-axis) and [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio (right y-axis). Apparent from Fig. 6 is that the quantum yield of CH<sub>3</sub> formation is close to unity at all pressures studied and thus quite distinct from the data obtained at 248 nm. At 266 nm, the average quantum yield across the entire dataset is  $(0.93 \pm 0.1)$ , which (if the mechanism discussed above is correct) places an upper limit to the CO yield of just 0.03. The implication is that the great majority of CH<sub>3</sub>CO radicals formed from acetone photolysis at 266 nm do not dissociate to CH<sub>3</sub> + CO, even at the lowest pressures of our experiments. Should this be the case, a value close to unity and independent of pressure, should be obtained for the ratio of [CH<sub>3</sub>CO] to [CH<sub>3</sub>]. As outlined for 248 nm photolysis, a rough estimate of the CH<sub>3</sub>CO yield can be derived from absorption data at 222 nm, which was analysed to give the values presented in Fig. 6 (right y-axis) and listed in Table S2 of the supplementary information.† The result obtained by fitting to data at all pressures is  $[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3] = (1.18 \pm 0.2)$ . As discussed above for 248 nm photolysis, this ratio is very sensitive to the cross sections of CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>CO used, errors in which probably explain the physically impossible average value of greater than unity. We note that in this case a reduction in the CH<sub>3</sub>CO cross section, or an increase in that of CH<sub>3</sub> would be necessary to bring the yield down to 1.0, which is exactly opposite to that required to unify the CH<sub>3</sub>CO and CH<sub>3</sub> data in the 248 nm experiments. This may be caused by slight wavelength inaccuracies (the experiments were carried out months apart) which impact on the conversion of CH<sub>3</sub> optical densities to concentrations (and thus on the [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratio), but not on the CH<sub>3</sub> quantum yield as long as the CH<sub>3</sub>I and CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> experiments were conducted back-to-back with no monochromator adjustments.

Still, these data set are valuable as they confirm both the pressure independence of the  $\text{CH}_3$  quantum yield and also a quantum yield consistent (within error limits) with unity.

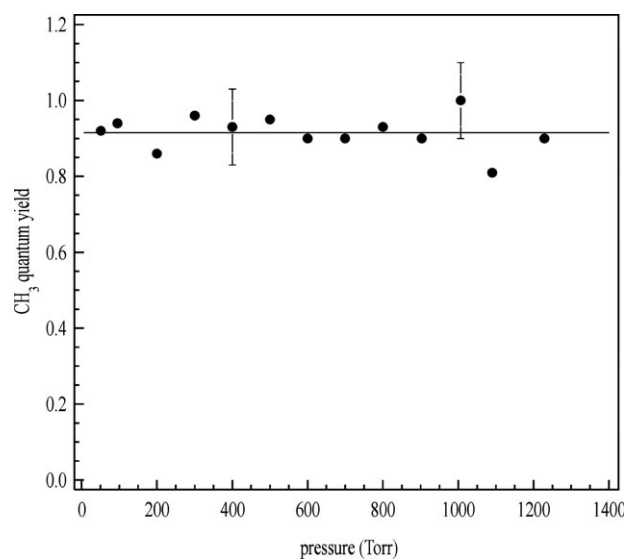
In order to test that the only absorbing species at 222 nm is the acetyl radical, a series of experiments was conducted at 64 Torr using a constant concentration of acetone and a fixed laser fluence, but at various wavelengths between 214 and 225 nm. The total optical density measured at each wavelength was analysed using the  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CO}$  spectra reported by Cameron *et al.*<sup>41</sup> but with a maximum cross section for  $\text{CH}_3$  of  $4.27 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  as obtained in this work. The total optical density at each wavelength was reproduced using a single concentration of  $[\text{CH}_3\text{CO}]_0 = [\text{CH}_3]_0$  of  $4 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ , confirming that  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CO}$  are the only two significant absorbing species and that  $\text{CH}_3\text{CO}$  decomposition is not large. We note that this analysis is based on using the cross-section for  $\text{CH}_3\text{CO}$  of Cameron *et al.*,<sup>41</sup> As discussed above, use of another cross section would change the  $[\text{CH}_3\text{CO}]/[\text{CH}_3]$  ratio.

The present dataset may be compared to those of previous studies using similar wavelengths. Gierczak *et al.*<sup>11</sup> have established that, at 266 nm, the primary quantum yield for acetone removal is close to unity. In a molecular beam study, Hancock and Wilson<sup>50</sup> found no CO production at 266 nm and concluded that the  $\text{CH}_3\text{CO}$  radical thus formed has insufficient internal energy to overcome the barrier to dissociation to  $\text{CH}_3 + \text{CO}$ . This concurs with the  $\text{CH}_3\text{CO}$  yield close to unity measured in this study. In contrast, Gandini and Hackett<sup>21</sup> (using CO detection by resonance fluorescence) report a QY of CO of 0.15 at 265 nm in pure acetone vapour at a pressure of 13.5 Torr and values of the CO quantum yield between 255 and 280 nm that were unaffected by addition of several hundred Torr of inert gas. Meyrahn *et al.*,<sup>47</sup> report CO quantum yields of 0.18 and 0.10 at 260 and 270 nm. Blitz *et al.*<sup>7</sup> report a sub-unity yield of  $\text{CH}_3\text{CO}$  (derived by monitoring  $\text{CH}_3\text{CO}$  indirectly *via* OH-LIF) resulting in a CO yield of 0.37 at 265 nm. Part of the difference between this work and Blitz *et al.*<sup>7</sup> may result from their assumption of a pressure independent yield of  $\text{CH}_3\text{CO}$  at 248 nm, which they use as reference wavelength. We have shown above that the  $\text{CH}_3$  (and thus  $\text{CH}_3\text{CO}$  yield) shows a significant dependence on pressure at 248 nm. The size of this effect is however difficult to assess, as Blitz *et al.* used mainly He as bath gas, which will have different quenching efficiency to  $\text{N}_2$ . In summary, the literature data reveal significant discrepancies associated with the various determinations of the yields of CO or  $\text{CH}_3\text{CO}$ .

#### 4.4 Photolysis of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ at 248 nm

These experiments were carried out in a similar fashion to those already described for acetone. For  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  the situation is slightly different as no  $\text{CH}_3$  is directly formed (the C–Br bond is broken<sup>35,51</sup>), and any  $\text{CH}_3$  detected will be the result of thermal decomposition of highly vibrationally excited  $\text{CH}_3\text{CO}$ .

The results of these experiments are summarised in Fig. 7 and listed in Table S3 of the supplementary information.† Immediately apparent from the raw data, (similar in quality to Fig. 4 and therefore not shown) was that no signal due to



**Fig. 7** The pressure dependence of the yield of  $\text{CH}_3$  from  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  photolysis at 248 nm. The average value of the quantum yield (smooth fit line) of  $\text{CH}_3$  between  $\approx 50$  and 1200 Torr is  $(0.92 \pm 0.1)$ . Only at  $\approx 400$  Torr and 1000 Torr were back-to-back experiments performed, enabling an estimate of overall errors.

$\text{CH}_3\text{CO}$  radicals could be detected at 222 nm, but that  $\text{CH}_3$  was detected at 216.4 nm. In order to place the  $\text{CH}_3$  signals from  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  photolysis on an absolute basis, back-to-back experiments were performed using  $\text{CH}_3\text{I}$ , albeit only at two pressures (400 and 1007 Torr). All other quantum yields reported were relative to one of the two values obtained at these two pressures, (*i.e.* they are not referenced to a back-to-back  $\text{CH}_3\text{I}$  experiment). The error analysis (see above) is rigorous only for these two data points.

The derivation of quantum yields required knowledge of the  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  cross sections at 248 and 254 nm, the latter being used for concentration determination. The cross sections of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  were determined in separate experiments in which a diode array spectrometer was used to measure the relative absorption of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  over a wavelength range of 210–305 nm. The relative spectrum was placed on an absolute basis using a cross section at 248 nm, which was obtained by a Beer–Lambert analysis of absorbance of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  at various pressures. The cross sections at 248 nm and 254 nm obtained are listed in Table 2, additional information is given in the Appendix and as supplementary material.†

Apparent from Fig. 7 is that the yield of  $\text{CH}_3$  is close to unity, implying that nearly all of the acetyl radicals generated dissociate promptly (*i.e.* within  $<100 \mu\text{s}$  under our experimental conditions) and are not quenched at any experimental pressure. The pressure independent yield is  $(0.92 \pm 0.10)$ , where the errors take into account potential systematic error in the cross sections of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ . This result is consistent with the non observation of  $\text{CH}_3\text{CO}$  in these experiments, though we note that for this dataset the noise levels were such that a 15% yield of  $\text{CH}_3\text{CO}$  would just about be detectable. The high yield of  $\text{CH}_3$  is readily understood when we consider the amount of energy available to the  $\text{CH}_3\text{CO}$  and Br photo-fragments (Table 1), and the fact that a large fraction of this

energy will be partitioned to the CH<sub>3</sub>CO radical ( $\approx 35\%$  of the available excess energy has been found as translational energy of the Br atom at 234 nm<sup>51</sup>).

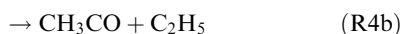
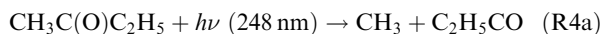
Lane *et al.*<sup>35</sup> have examined the 266 nm photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)Br in molecular beam/time of flight experiments and found evidence for CH<sub>3</sub>CO dissociation to CH<sub>3</sub> which was detected. Yields of CH<sub>3</sub>CO and CH<sub>3</sub> with which to compare our result were not reported.

According to Table 2, a similar result may be expected when acetone is photolysed at 193 nm. In this case, the CH<sub>3</sub> quantum yield has been established as being close to 2 and no attempt was made to quantify this parameter. Rather, we conducted experiments at a number of pressures, but with no back-to-back generation of CH<sub>3</sub> using CH<sub>3</sub>I. In such experiments the resulting CH<sub>3</sub> signal at different pressures can be normalised to the relative laser fluence and photolyte concentration ( $6\text{--}8 \times 10^{14}$  molecule cm<sup>-3</sup>, measured at 185 nm using a literature cross section<sup>52</sup>). The value of  $k/\sigma l$  derived from the kinetic analysis of the CH<sub>3</sub> decay traces of  $2.3\text{--}2.9 \times 10^4$  s<sup>-1</sup> results in a value of  $k_6$  of  $4.6\text{--}5.8 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. This value is in accord with previous measurements,<sup>45</sup> though the scatter is larger than the small variation of  $k_6$  with pressure at room temperature. The results confirm that, within experimental uncertainty, a pressure independent yield of CH<sub>3</sub> is obtained and no signal due to CH<sub>3</sub>CO could be observed at 222 nm. The CH<sub>3</sub>CO formed in this manner is, like that from CH<sub>3</sub>C(O)Br (+248 nm), sufficiently vibrationally excited to promptly dissociate before collisional deactivation can play a measurable role. Similar observations have been made for the 193 nm photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)CN which prepares CH<sub>3</sub>CO with  $\approx 140$  kJ mol<sup>-1</sup> of internal energy.<sup>53</sup> We note that, although the CH<sub>3</sub> radicals are prepared in high vibrational levels in the 193 nm photolysis of acetone, relaxation to CH<sub>3</sub> ( $v = 0$ ) is rapid.<sup>40</sup> No indications of non-thermalised CH<sub>3</sub> (*e.g.* non-second order decay or pressure dependent quantum yields) were found in these experiments and are thus also not expected to play a role in experiments at lower photon energies.

This observation helps once again to confirm that our experimental procedure does not return pressure dependent CH<sub>3</sub> yields as a result of pressure dependent experimental artefacts.

#### 4.5 CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> photolysis at 248 nm

As discussed in the introduction, a number of radical fragments can be formed from the photolysis of CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:

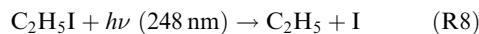


As in the acetone photolysis experiments, the presence of the acetyl radical must be taken into account when analysing CH<sub>3</sub> absorption profiles at 216.4 nm, but can also deliver useful information about the pressure dependence of the CH<sub>3</sub>CO yields if data at 222 nm are obtained. For CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> we have the added complication that two extra radicals, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO may also absorb at both wavelengths. The literature<sup>33</sup> informs us that channel (R4b) should be dominant, necessitating knowledge of the ethyl radical cross sections at

both 216.4 and 222 nm. As discussed below, the literature on the ethyl radical absorption spectrum reveals large differences in the shape and intensity of the absorption spectrum, which we have thus re-measured.

#### 4.6 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> cross sections at 216.4 and 222 nm

The cross sections of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> radical were measured using the photolysis of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I in a similar manner to those of CH<sub>3</sub> reported above.



Based on the similarity of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I and CH<sub>3</sub>I absorption spectra, the quantum yield for formation of the ethyl radical as written in (R8) is assumed to be unity. Changes in absorption at 222 nm (or 220 nm) and 265 nm were used to derive the initial optical density due to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, respectively. As the cross sections of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at 220 and 222 nm are significantly lower than those of CH<sub>3</sub> at 216.4 nm, greater laser fluences were required to generate usable signals. The absorption profiles of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at 220/222 nm were similar to those of CH<sub>3</sub> at 216.4 nm, and thus are not shown. Previous measurements (see below) of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> spectrum report two broad absorption bands, one of which extends out to  $\approx 260$  nm. Fortunately, this absorption is no longer significant at 265 nm, so that the change in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I concentration could be obtained without interference from other species.

Two sorts of experiments were carried out; the first were conducted with back-to-back measurements of optical density at 222 and 265 nm at various laser energies. The same analysis was applied as described in section 4.1 to derive a relative cross section of  $\frac{\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5)}{\sigma^{265}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})} = 2.4 \pm 0.5$ . Using an evaluated<sup>43</sup> literature cross section of  $\sigma^{265}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 1.059 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>, we derive  $\sigma^{222}(\text{C}_2\text{H}_5) = (2.5 \pm 0.6) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>. The error limit includes 5% estimate of systematic error in  $\sigma^{265}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$ . A further set of experiments was carried out with variation of the analysis wavelength between 216.4, 220 and 222 nm. When using low laser fluences we were able to show that the cross sections at 216.4 and 222 nm were similar (see Table 3). In contrast, at high laser fluences (factor of three greater) much larger optical densities were obtained at wavelengths around 216.4 nm. The position and shape of the high fluence enhancement in optical density confirm that it is a result of CH<sub>3</sub> contamination. The fact that it disappears completely at low fluence tells us that it is a result of inter-radical reactions, or that the formation of CH<sub>3</sub> requires two photons. As self-reactions of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or its reaction with I atoms will not generate CH<sub>3</sub>, the most likely explanation is the sequential dissociation of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I (R8) and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (R9) in a single laser pulse:



Indeed, as discussed below, the photolysis wavelength 248 nm coincides with the long wavelength  $\lambda_{\text{max}}$  of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

The literature measurements of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> spectrum have reported two broad absorption bands centred at  $\approx 205$  and 247 nm. Parkes and Quinn<sup>54</sup> and Adachi *et al.*<sup>55</sup> generated C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in the photolysis of azoethane to obtain spectra between  $\approx 230$  and 255 nm which agreed in shape and position, but deviated by a factor of  $\approx 1.5$  in intensity at  $\lambda_{\text{max}}$ . Munk *et al.*<sup>56</sup>



and Fagerström *et al.*<sup>57</sup> used pulsed radiolysis of various precursor systems to obtain spectra between 200 and 260 nm and found good agreement in  $\sigma_{\max}$  for both absorption bands. Most recently, Atkinson and Hudgens<sup>58</sup> used cavity ring down spectroscopy to derive cross sections at 220 and 222 nm of  $2.52 \times 10^{-18}$  and  $2.06 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>, respectively. Calibration was relative to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> using  $\sigma_{220}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) = 2.96 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>. The overall magnitude of our cross section at 222 nm and the ratio of cross sections between 220 and 222 nm ( $\approx 1.2$ ) are similar to the results of Atkinson and Hudgens.<sup>58</sup> The enhancement in absorption at 216.4 nm seen by Munk *et al.*<sup>56</sup> and Fagerström *et al.*<sup>57</sup> are clearly the result of CH<sub>3</sub> contamination.

The goal of the present measurements of the cross sections of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> was however not to conduct a detailed study, but to assess how large the contribution of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> to absorption at 222 nm (and thus 216.4 nm) might be, so that an appropriate correction to the CH<sub>3</sub> optical density measurements could be applied. The fact that the cross section is small relative to CH<sub>3</sub> and to the acetyl radical implies that, for our purposes, the cross sections do not need to be known with great accuracy. The good agreement with the most recent work of Atkinson and Hudgens.<sup>58</sup> suggests however that our analysis is correct.

#### 4.7 CH<sub>3</sub> Quantum yields from CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> photolysis at 248 nm

In order to derive CH<sub>3</sub> quantum yields, we need to make corrections to the measured OD at 216.4 nm to take into account absorption of the other radical fragments. To do this we make one assumption, that the cross sections of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO at 222 and 216.4 nm, for which no reliable literature measurements are available, are the same as those of CH<sub>3</sub>CO. The OD due to CH<sub>3</sub> alone is then given by:

$$\text{OD}^{216.4}(\text{CH}_3) = \text{OD}^{216.4} - \text{OD}^{222}f \quad (\text{xviii})$$

where  $f$  is the correction factor and is equal to:

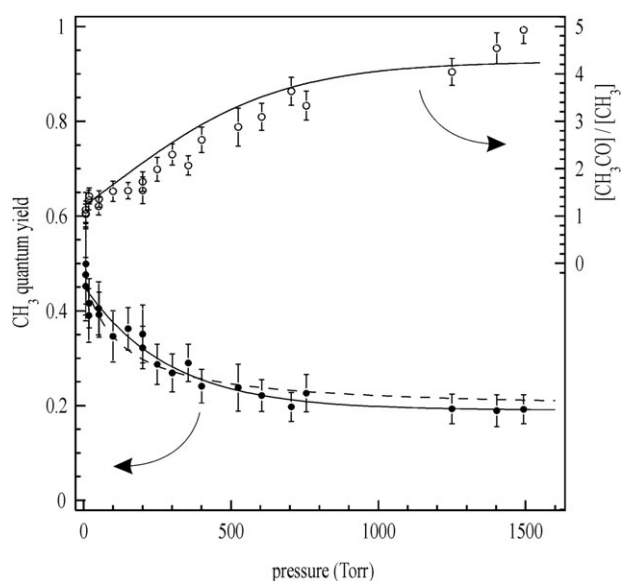
$$f = \frac{(1 + \alpha)\sigma_{\text{RCO}}^{216.4} + \sigma_{\text{C}_2\text{H}_5}^{216.4}}{(1 + \alpha)\sigma_{\text{RCO}}^{222} + \sigma_{\text{C}_2\text{H}_5}^{222}} \quad (\text{xix})$$

where R = CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\alpha$  is the branching ratio to (R4a) ( $\alpha = k_{4a}/k_4$ ). As the cross section of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at both 216.4 and 222 nm is low, this approximates to:

$$f = \frac{\sigma_{\text{RCO}}^{216.4}}{\sigma_{\text{RCO}}^{222}} = 1.14 \pm 0.01 \quad (\text{xx})$$

which is similar to the correction factor used in the acetone photolysis experiments and shows that the correction is almost independent of the branching ratio ( $\alpha$ ) in the initial photolysis to (R4a) or (R4b). For example, for  $\alpha = 0.9$ , the correction factor  $f$  is equal to 1.13. At the other end of the range of possible branching ratios, *e.g.*  $\alpha = 0.1$ ,  $f$  increases very slightly to 1.15. This independence stems from equating the cross sections of CH<sub>3</sub>CO and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO, and the small cross section of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Having corrected the optical density measurements at 216.4 nm so that they represent absorption due to CH<sub>3</sub> only, we can derive quantum yields as outlined in section 3, *i.e.* by conducting back-to-back experiments with CH<sub>3</sub>I. Pressure depen-



**Fig. 8** The pressure dependence of the yield of CH<sub>3</sub> (solid circles, left axis) from CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> photolysis at 248 nm. The solid line is a modified exponential fit to the data, the dashed line is from a Stern–Volmer type analysis (see text for details). The open circles (right-hand y-axis) are the measured ratios [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>], the upper solid line is the predicted value based on the measured pressure dependence of the CH<sub>3</sub> quantum yield. The error bars indicate statistical error only (see text).

dent quantum yields of CH<sub>3</sub> from CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> photolysis can thus be derived from an appropriately modified form of eqn (ix) and are displayed in Fig. 8 and listed in Table S4 of the supplementary information.†

Immediately apparent from the CH<sub>3</sub> quantum yields (lower curve, left y-axis) is the pronounced pressure dependence of  $\Phi_{\text{MEK}}^{248}(\text{CH}_3)$  which decreases from an extrapolated zero pressure value of 0.45 to an asymptotic value of 0.19 at pressures beyond  $\approx 1000$  Torr. The data were adequately described by a modified exponential expression (xiii), with a pressure independent constant offset (solid line through the data points).

$$\Phi_{\text{MEK}}^{248}(\text{CH}_3) = A \exp^{-kP} + c \quad (\text{xiii})$$

where  $A$  is equal to  $(0.26 \pm 0.03)$ , and  $k$  and  $c$  were found to be  $(3.5 \pm 0.6) \times 10^{-3}$  Torr and  $(0.19 \pm 0.03)$ , respectively.

By analogy with acetone, we assume that the primary quantum yield of dissociation of CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at 248 nm is independent of pressure and unity, implying that the change in CH<sub>3</sub> yield is a result of the decomposition of vibrationally excited CH<sub>3</sub>CO. Note that no other excited photofragments (*i.e.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO) would decompose to CH<sub>3</sub> radicals. By analogy to our results on acetone, where the quantum yield of unity at high pressures indicated that all nascent CH<sub>3</sub>CO could be stabilised, we can infer that the (pressure independent) high pressure quantum yield of CH<sub>3</sub> of  $(0.19 \pm 0.03)$  represents the branching ratio of primary fragmentation in (R4), *i.e.*  $\alpha = 0.19$ . This result is in accord with the branching ratio of Raber and Moortgat<sup>33</sup> of 0.1–0.2 obtained using broad band photolysis (280–340 nm) of CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> at atmospheric pressure and end-product analysis, and with the observation of Baeza-

Romero *et al.*<sup>59</sup> that  $k_{4b}/k_4 = (1.0 \pm 0.18)$ . It is also consistent with calculations of the relative barrier heights for  $\alpha$ -cleavage at the two possible sites,<sup>60</sup> which suggest that  $C_2H_5$  is the favoured alkyl fragment.

As for acetone, we can assign rate coefficients for dissociation (R2a) of  $k_{diss}$  and for quenching (R2b) of  $k_q$ . The fraction of hot acetyl radicals that would finally dissociate is given by  $k_{diss}/(k_{diss} + k_q[M])$ . As only a fraction ( $\beta$ ) of the nascent acetyl radicals will possess sufficient energy to dissociate to  $CH_3 + CO$ , the yield of  $CH_3$  will be given by:

$$\Phi_{MEK}^{248}(CH_3) = \beta \left( \frac{k_{diss}}{k_{diss} + k_q[M]} \right) + 0.19 \quad (xiv)$$

where the value of 0.19 accounts for the  $CH_3$  formed in the primary photodissociation step (see above). Fitting the data to the  $CH_3C(O)C_2H_5$ -equivalent of expression (xv) returns a value of  $k_q/k_{diss} = (8.1 \pm 2.5) \times 10^{-3} \text{ torr}^{-1}$  (errors are  $2\sigma$  statistical only) or, in molecular units,  $(2.5 \pm 0.8) \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . As for acetone, the fit to the data is not as good as that found using the exponential function (xiii).

Some validation of the hypothesis that the pressure dependence of the  $CH_3$  yield is a competition between collisional deactivation and decomposition of the  $CH_3CO$  radical may be gained from an analysis of the optical density measurements at 222 nm. Taking the value of  $\alpha$  derived above, and assuming (1) that the primary photodissociation of  $CH_3C(O)C_2H_5$  occurs *via* channels (4a) and (4b) only, (2) the cross sections of  $CH_3CO$  and  $C_2H_5CO$  at 216.4 and 222 nm are identical we derive eqn (xxi) to calculate the optical density due to  $CH_3CO$  and, using the cross sections listed in Table 3, the concentration ratio  $[CH_3CO]/[CH_3]$ .

$$OD^{222}(CH_3CO) = OD_{exp}^{222} \left( 1 + \alpha + \frac{\sigma^{222}(C_2H_5)}{\sigma^{222}(RCO)} \right)^{-1} \quad (xxi)$$

The concentration ratio,  $[CH_3CO]/[CH_3]$ , is plotted *versus* pressure in Fig. 8. At high pressures the ratio is between 4 and 5. This agrees well with the branching ratio  $\alpha$  of 0.19 to  $CH_3$  formation (and thus 0.81 to  $CH_3CO$  formation). At lower pressures the ratio decreases as less  $CH_3CO$  is stabilised. From reactions (R4a) and (R4b), the quantum yields of  $CH_3CO$  and  $CH_3$  are directly related by:

$$\Phi(CH_3CO) = 1 - \Phi(CH_3) \quad (xxii)$$

enabling prediction of the pressure dependence of the  $[CH_3CO]/[CH_3]$  ratio from the  $CH_3$  quantum yield measurements. The predicted pressure dependence is given by the solid curve in Fig. 8, which varies from  $\approx 1.2$  at low pressure to 4 at high pressure.

Despite the general uncertainty in the  $CH_3CO$  cross sections (see section 4.2) and the assumption made regarding the equality of the  $CH_3CO$  and  $C_2H_5CO$  cross sections, the line describes the experimental data rather well and substantiates our contention that the pressure dependent quantum yields of  $CH_3$  result from collisional deactivation of  $CH_3CO$ . We note that the analysis assumes that  $C_2H_5CO$  radicals do not decompose to  $C_2H_5$  radicals, which is probably not completely valid. The decomposition of  $C_2H_5CO$  from the minor photodissociation pathway will change the shape and height of the

pressure dependence of the  $[CH_3CO]/[CH_3]$  ratio and may be partially responsible for the slight deviations seen. Although the 222 nm derived  $CH_3CO$  concentrations are not quantitative, we can conclude that  $CH_3CO$  radicals formed from  $CH_3C(O)C_2H_5$  photolysis at 248 nm behave in a similar manner to those from acetone at the same wavelength, *i.e.* can be collisionally deactivated, and do not behave like those from  $CH_3C(O)Br$ , which cannot.

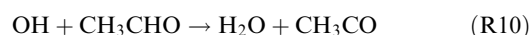
## 5. Summary and conclusions

We have shown that the yield of  $CH_3$  radicals from the photolysis of both  $CH_3C(O)CH_3$  and  $CH_3C(O)C_2H_5$  at 248 nm depends on the bath gas pressure and have assigned this behaviour to competition between the dissociation (to  $CH_3 + CO$ ) and quenching of vibrationally excited nascent  $CH_3CO$  radicals. The zero pressure  $CH_3$  quantum yields were found to be 1.42 and 0.45, for acetone and methylethylketone, respectively.

This direct measurement of the radical yield qualitatively supports the conclusion of Somnitz *et al.*<sup>32</sup> that quenching of internally excited  $CH_3CO$  can compete with dissociation to  $CH_3 + CO$ , though a higher efficiency of quenching relative to dissociation is found in the present study. As an example, at a pressure of 670 Torr, Somnitz *et al.* find a quantum yield of CO of 0.26, whereas our  $CH_3$  quantum yields indicate a value of  $\approx 0.1$ . As the two datasets agree well at zero pressure, a possible, but not substantiated, explanation would be the pressure dependent, secondary formation of CO in the end product studies of Somnitz *et al.*<sup>32</sup> In this context, we note that previous experiments from this laboratory<sup>41</sup> have revealed unexpected secondary chemistry initiated by the acetyl radical self-reaction, suggesting that a complete analysis of the end-products (including CO) induced by acetone photolysis is not presently possible. Similar arguments may apply to all end product studies of acetone photolysis, including, *e.g.*, the CO observations of Gandini and Hackett.<sup>21</sup>

At other wavelengths (193 and 266 nm)  $CH_3$  quantum yields are independent of pressure due to either complete dissociation (193 nm) or no dissociation of internally excited acetyl (266 nm). At 248 nm a significant fraction (0.42 and 0.26, respectively) of  $CH_3CO$  from  $CH_3C(O)CH_3$  or  $CH_3C(O)C_2H_5$  can overcome a barrier of  $\approx 70 \text{ kJ mol}^{-1}$  to dissociate to  $CH_3 + CO$  at zero pressure. At pressures of  $\approx 1500$  (acetone) and 1000 Torr (MEK) there is no evidence for  $CH_3CO$  decomposition.

We can also compare this result with a previous observation from this laboratory,<sup>41</sup> that the yield of  $CH_3CO$  from the reaction of OH with  $CH_3CHO$  (R10) is unity, and that no  $CH_3$  was observed:



The excess energy available to the photofragments in this case is  $136 \text{ kJ mol}^{-1}$ , of which  $\approx 50\%$  is reported to be associated with vibrational excitation of  $H_2O$ .<sup>61</sup> This leaves  $\approx 70 \text{ kJ mol}^{-1}$  which will be distributed into translation and internal excitation of  $CH_3CO$ . A significant fraction of this energy partitioned into translation would explain why  $CH_3CO$  is not

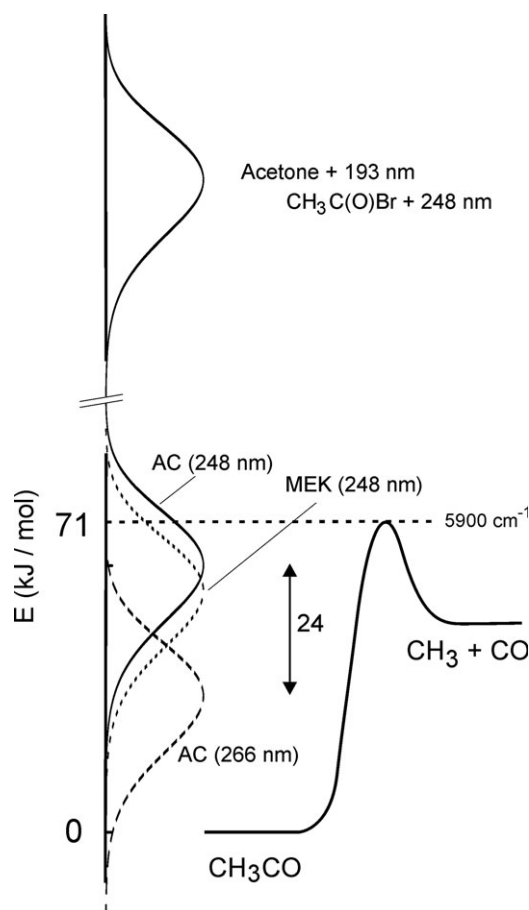
prepared sufficiently hot to dissociate significantly in 60 Torr of N<sub>2</sub> characteristic of the experiments.<sup>41</sup>

The observations from the present study are summarised in Fig. 9, which presents a semi-quantitative picture of the results. Acetyl radicals are assumed to have Gaussian distributions of excess energy above the vibrational ground state (set at zero), with an average excess energy of 60 kJ mol<sup>-1</sup> when formed from acetone photolysis at 248 nm (see text for details). For the 266 nm photolysis of acetone  $\approx 24$  kJ mol<sup>-1</sup> less excess energy is available to acetyl radicals,<sup>24</sup> largely the result of the lower photon energy. For CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, the excess energy will be less than in acetone photolysis as the cofragment (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> instead of CH<sub>3</sub>) has more vibrational degrees of freedom. We might then also expect that if the population of vibrational levels in acetyl is shifted downwards (*i.e.* as drawn in Fig. 9), the relative rates of dissociation to quenching will decrease in going from acetone to CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Indeed, from the Stern–Volmer type analysis (equation (xv)) we have derived that, for acetone, the ratio of quenching to dissociation rate coefficients for CH<sub>3</sub>CO following photolysis at 248 nm is,  $k_q/k_{\text{diss}} = 1.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ . A similar analysis of the CO data presented by Somnitz *et al.*<sup>32</sup> yields a value of  $k_q/k_{\text{diss}} = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$  a factor of 4 lower, whilst the value obtained in this work for CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> is  $k_q/k_{\text{diss}} = 2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ , a factor of  $\approx 2$  larger.

Somnitz *et al.*<sup>32</sup> suggest a value for the energy transfer efficiency ( $\Delta E_{\text{down}}$ ) of N<sub>2</sub> of 300 cm<sup>-1</sup> per collision, which implies that  $\approx 3$  collisions would be necessary to quench any CH<sub>3</sub>CO\* which is located  $\approx 10$  kJ mol<sup>-1</sup> above the dissociation barrier. At atmospheric pressure this translates to a value for  $k_q$  of the order of  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and thus (from the values of  $k_q/k_{\text{diss}}$  above) dissociation lifetimes of the order of nanoseconds. Given that the Stern–Volmer type analysis does not accurately describe the pressure dependence of the CH<sub>3</sub> quantum yield at higher pressures, (possibly because of the spread of vibrational levels initially populated) these simple calculations should be regarded merely as illustrative.

Indeed, as the average internal energy is well below the barrier height, not only the rate of quenching but also the rate of dissociation will also depend on the vibrational levels populated. The energy distributions depicted in Fig. 9 are not intended to be rigorous in either shape (Gaussian) or position, but for the acetone + 248 nm system, have been drawn so that  $\approx 30\%$  of the nascent CH<sub>3</sub>CO are above the barrier, which is consistent with observations of North *et al.*<sup>13</sup> We conclude that the present dataset may provide a useful basis for theoretical studies of acetone photolysis and acetyl decomposition.

Although our experiments were carried out at wavelengths which are not important for acetone photolysis in the atmosphere, they may have some implications for the acetone photolysis lifetime which have been derived from experiments assuming that the CH<sub>3</sub>CO yield at 248 nm is independent of pressure (see Introduction for details). Our results imply a slight change in shape of the Stern–Volmer plots presented by Blitz *et al.*<sup>7</sup> and some downwards adjustment of the overall quantum yield. However, as the present dataset was derived in N<sub>2</sub> bath gas and the Blitz *et al.* data were obtained mainly in



**Fig. 9** Semi-quantitative summary of the CH<sub>3</sub> quantum yields obtained for acetone photolysis at 193, 248 and 266 nm and for CH<sub>3</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and CH<sub>3</sub>C(O)Br at 248 nm. Barriers for dissociation of CH<sub>3</sub>CO to CH<sub>3</sub> + CO (71 kJ mol<sup>-1</sup>) and the average internal excitation in nascent CH<sub>3</sub>CO generated by the photolysis of acetone at 248 and 266 nm were taken from literature (see text for details). The width of the energy distributions has been adjusted to give  $\approx 30\%$  of the nascent CH<sub>3</sub>CO sufficient energy to dissociate at zero pressure as observed by North *et al.*<sup>14</sup>

He, estimation of the absolute magnitude of these effects remains uncertain.

### Appendix: The UV absorption spectrum of CH<sub>3</sub>C(O)Br

Liquid CH<sub>3</sub>C(O)Br (Aldrich, 99.9%) samples were purified by several freeze–pump–thaw cycles at liq. N<sub>2</sub> temperature, before pressures of the pure vapour of between 0.1 and 2 Torr were transferred to the 54 cm optical cell.

The relative UV absorption spectrum of CH<sub>3</sub>C(O)Br between 210 and 305 nm was measured at 296 K using a xenon lamp as analysis light source and a 0.25 m monochromator coupled to a 1024 pixel linear diode array as detector. An absolute cross section at 248 nm was obtained using the 0.5 m monochromator/PMT as described for the photolysis experiments and a standard Beer–Lambert analysis (i) of the dependence of optical density at 248 nm on the pressure of CH<sub>3</sub>C(O)Br. Note that the 248 nm light was provided by the

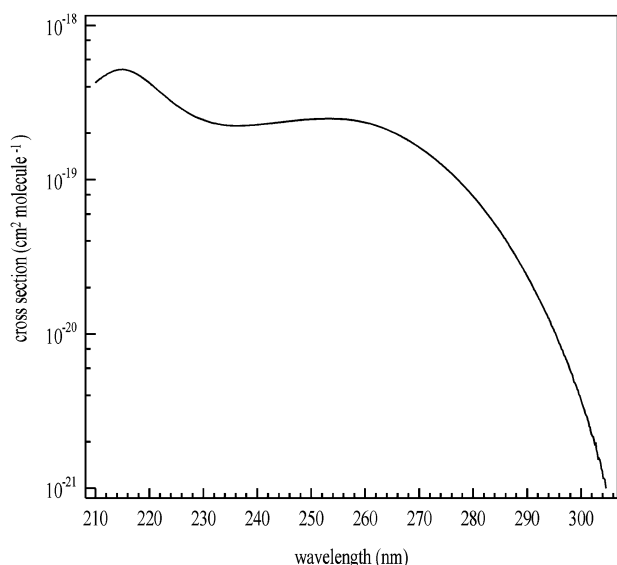


Fig. 10 Absorption spectrum of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  at 296 K.

xenon lamp (not by the excimer laser)

$$\text{OD}_{248\text{ nm}} = \ln(I_0/I) = \sigma_{248} l [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}] \quad (\text{i})$$

where  $I_0$  and  $I$  are the analysis light intensities at 248 nm without and with absorption due to  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$ , respectively. Both  $I_0$  and  $I$  were averaged for a few seconds and corrected for PMT dark current/stray light.  $\approx 30$  pairs of  $I_0$  and  $I$  obtained at different pressures of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$  were used to calculate of  $\text{OD}_{248\text{ nm}}$ . The Beer–Lambert plot of  $\text{OD}_{248\text{ nm}}$  versus  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}]$  yielded a cross section at 248 nm of  $2.43 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ . This value was then used to place the relative spectrum onto an absolute basis. The final spectrum is shown in Fig. 10 and given in tabular form (2 nm intervals) in the supplementary information (Table S5).<sup>†</sup>

## Acknowledgements

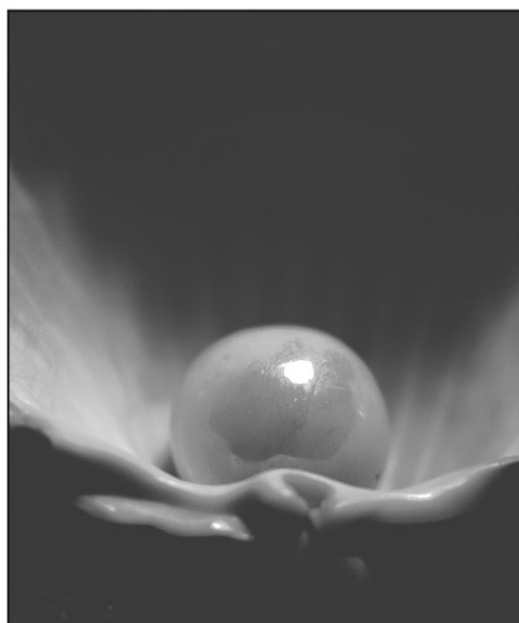
We gratefully acknowledge financial support within the framework of the 6th Framework EU-programme SCOUT-O<sub>3</sub>. A.R. was partially supported by an INTRON grant. Sections of this study were carried out in part fulfilment of the PhD of R.K. at the Johannes-Gutenberg University in Mainz. We thank M. A. Blitz and J. Peeters for helpful discussions.

## References

- H. B. Singh, M. Kanakidou, P. J. Crutzen and D. J. Jacob, *Nature*, 1995, **378**, 50–54.
- S. A. McKeen, T. Gierzak, J. B. Burkholder, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. R. Keim, R.-S. Gao, S. C. Liu, A. R. Ravishankara and D. W. Fahey, *Geophys. Res. Lett.*, 1997, **24**, 3177–3180.
- P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, L. Jaeglé, D. J. Jacob, E. J. Hints, E. J. Lanzendorf, J. G. Anderson, R.-S. Gao, E. R. Keim, S. G. Donnelly, L. A. Del Negro, D. W. Fahey, S. A. McKeen, R. J. Salawitch, C. R. Webster, R. D. May, R. L. Herman, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, F. Flocke, C. T. McElroy and T. P. Bui, *Science*, 1998, **279**, 49–53.
- L. Jaeglé, D. J. Jacob, W. H. Brune and P. O. Wennberg, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 469–489.
- Y. Haas, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 6–16.

- E. W. G. Diau, C. Kottling and A. H. Zewail, *ChemPhysChem*, 2001, **2**, 273–293.
- M. A. Blitz, D. E. Heard and M. J. Pilling, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6742–6756.
- D. A. Hansen and E. K. C. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 183–189.
- G. M. Breuer and E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 989–990.
- M. C. Thurber and R. K. Hanson, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 1999, **69**, 229–240.
- T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle and A. R. Ravishankara, *Chem. Phys.*, 1998, **231**, 229–244.
- P. Warneck, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 5773–5777.
- S. W. North, D. A. Blank, J. D. Gezelter, C. A. Longfellow and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 4447–4460.
- S. North, D. A. Blank and Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**, 38–42.
- R. Méreau, M. T. Rayez, J. C. Rayez, F. Caralp and R. Lesclaux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 4712–4717.
- D. Liu, W. H. Fang and X. Y. Fu, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **325**, 86–92.
- S. Deshmukh, J. D. Myers, S. S. Xantheas and W. P. Hess, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 12535–12544.
- R. A. Copeland and D. R. Crosley, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **115**, 362–368.
- H. Zuckermann, B. Schmitz and Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **151**, 323–327.
- K. W. Watkins and W. W. Word, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, **6**, 855–873.
- A. Gandini and P. A. Hackett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 6195–6205.
- G. S. Pearson, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 1686–1692.
- S. K. Kim, S. Pedersen and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 477–480.
- E. Martinez-Nunez, A. Fernandez-Ramos, M. Cordeiro, S. A. Vazquez, F. J. Aoiz and L. Banares, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 10618–10625.
- L. D. Waits, R. J. Horwitz and J. A. Guest, *Chem. Phys.*, 1991, **155**, 149–156.
- P. D. Lightfoot, S. P. Kirwan and M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4938–4946.
- E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 5387–5393.
- A. Horowitz, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 10816–10823.
- R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe, *IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation*, Evaluated kinetic data, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, 2006.
- M. Emrich and P. Warneck, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 9436–9442.
- M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, S. R. Arnold and M. P. Chipperfield, *Geophys. Res. Lett.*, 2004, **31**, L06111, DOI: 10.1029/2003GL018793.
- H. Somnitz, M. Fida, T. Ufer and R. Zellner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3342–3352.
- W. H. Raber and G. K. Moortgat, Photooxidation of selected carbonyl compounds in air, in *Problems and Progress in Atmospheric Chemistry*, ed. J. R. Barker, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2000.
- M. T. Baeza-Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price, P. W. Seakins and L. Wang, *Faraday Discuss.*, 2005, **130**, 73–88.
- I. C. Lane, R. Meehan and I. Powis, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12371–12374.
- Y. Su, T. S. Dibble, J. S. Francisco and Z. Li, *Chem. Phys.*, 1995, **196**, 59–67.
- D. Bauer, T. Ingham, S. A. Carl, G. K. Moortgat and J. N. Crowley, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 2857–2864.
- T. J. Dillon, M. E. Tucceri, D. Hölscher and J. N. Crowley, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2005, **176**, 3–14.
- M. E. Tucceri, D. Hölscher, T. J. Dillon, A. Rodriguez and J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 834–846.
- D. J. Donaldson and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 3128–3131.
- M. Cameron, V. Sivakumaran, T. J. Dillon and J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3628–3638.

- 42 G. Herzberg and J. Shoosmith, *Can. J. Phys.*, 1956, **34**, 523–525.
- 43 S. P. Sander *et al.*, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation Number 14, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003.
- 44 I. R. Slagle, D. Gutman, J. W. Davies and M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 2455–2462.
- 45 M. T. Macpherson, M. J. Pilling and M. J. C. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 2268–2274.
- 46 M. M. Maricq and J. J. Szenté, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **253**, 333–339.
- 47 H. Meyrahn, J. Pauly, W. Schneider and P. Warneck, *J. Atmos. Chem.*, 1986, **4**, 277–291.
- 48 J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein and J. A. Miller, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 5772–5781.
- 49 D. L. Baulch *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, **34**, 757–1397.
- 50 G. Hancock and K. R. Wilson, *Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Beams*, Cannes, France, 1973, pp. 511–533.
- 51 K. W. Lee, Y. J. Jee and K. H. Jung, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 4490–4496.
- 52 T. Gierczak, M. K. Gilles, S. Bauerle and A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 5014–5020.
- 53 S. W. North, A. J. Marr, A. Furlan and G. E. Hall, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 9224–9232.
- 54 D. A. Parkes and C. P. Quinn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1976, **72**, 1952–1971.
- 55 H. Adachi, N. Basco and D. G. L. James, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1979, **11**, 995–1005.
- 56 J. Munk, P. Pagsberg, E. Ratajczak and A. Sillesen, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2752–2757.
- 57 K. Fagerstrom, A. Lund, G. Mahmoud, J. T. Jodkowski and E. Ratajczak, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **208**, 321–327.
- 58 D. B. Atkinson and J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3901–3909.
- 59 M. T. B. Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price and P. W. Seakins, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **408**, 232–236.
- 60 M. Reinsch and M. Klessinger, *J. Phys. Org. Chem.*, 1990, **3**, 81–88.
- 61 N. I. Butkovskaya and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, 2000, **104**, 9428–9435.
- 62 Y. J. Mu and A. Mellouki, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2000, **134**, 31–36.
- 63 S. P. Sander *et al.*, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation Number 15, Jet Propulsion Laboratory, 2006.
- 64 C. Anastasi and P. R. Maw, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1982, **78**, 2423–2433.
- 65 D. A. Parkes, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **77**, 527–532.



## Looking for that **special** chemical biology research paper?

TRY this free news service:

### Chemical Biology

- highlights of newsworthy and significant advances in chemical biology from across RSC journals
- free online access
- updated daily
- free access to the original research paper from every online article
- also available as a free print supplement in selected RSC journals.\*

\*A separately issued print subscription is also available.

Registered Charity Number: 207890

2200061

RSC Publishing

[www.rsc.org/chembiology](http://www.rsc.org/chembiology)

## SUPPLEMENTARY INFORMATION

**Table S1: Pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation and [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratios from acetone photolysis at 248 nm. The data are plotted in Figure 5.**

Pressure / Torr N <sub>2</sub>	$\Phi_{AC}^{248}(CH_3)$	[CH <sub>3</sub> CO] / [CH <sub>3</sub> ]
5.7	1.44 ± 0.09	0.31 ± 0.10
16	1.41 ± 0.06	0.40 ± 0.07
31	1.42 ± 0.07	0.33 ± 0.07
53	1.37 ± 0.06	0.38 ± 0.08
60	1.37 ± 0.09	0.43 ± 0.10
75	1.30 ± 0.05	0.39 ± 0.06
97	1.35 ± 0.04	0.44 ± 0.04
122	1.33 ± 0.04	0.37 ± 0.05
148	1.31 ± 0.07	0.40 ± 0.09
182	1.32 ± 0.08	0.42 ± 0.13
204	1.32 ± 0.10	0.41 ± 0.10
255	1.20 ± 0.09	0.50 ± 0.12
279	1.25 ± 0.10	0.54 ± 0.14
302	1.29 ± 0.10	0.48 ± 0.12
348	1.20 ± 0.09	0.49 ± 0.12
379	1.28 ± 0.07	0.46 ± 0.09
400	1.20 ± 0.06	0.52 ± 0.07
418	1.25 ± 0.13	0.51 ± 0.15
453	1.07 ± 0.08	0.52 ± 0.12
472	1.16 ± 0.06	0.59 ± 0.09
502	1.12 ± 0.06	0.61 ± 0.09
546	1.14 ± 0.06	0.52 ± 0.09
601	1.11 ± 0.04	0.59 ± 0.06
625	1.10 ± 0.08	0.52 ± 0.12
654	1.12 ± 0.05	0.58 ± 0.07
699	1.10 ± 0.09	0.69 ± 0.17
733	1.14 ± 0.06	0.56 ± 0.07
794	1.11 ± 0.09	0.58 ± 0.17
902	1.08 ± 0.05	0.76 ± 0.10
1004	1.04 ± 0.09	0.66 ± 0.17
1065	1.07 ± 0.08	0.71 ± 0.17
1194	0.99 ± 0.09	0.91 ± 0.22
1296	1.00 ± 0.08	0.80 ± 0.18
1409	1.05 ± 0.09	0.76 ± 0.19
1543	0.99 ± 0.10	0.76 ± 0.13

*Notes:* Errors are 2  $\sigma$  (statistical) as described in the text.

**Table S2: The pressure dependence of the yield of CH<sub>3</sub> and the [CH<sub>3</sub>CO] / [CH<sub>3</sub>] ratio from CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> photolysis at 266 nm The data are plotted in Figure 6.**

Pressure / Torr N <sub>2</sub>	$\Phi_{AC}^{266}(\text{CH}_3)$	[CH <sub>3</sub> CO] / [CH <sub>3</sub> ]
64	0.94 ± 0.08	1.29 ± 0.13
64	0.92 ± 0.09	1.21 ± 0.15
65	1.01 ± 0.09	1.18 ± 0.12
96	0.94 ± 0.10	1.04 ± 0.15
200	0.97 ± 0.07	1.14 ± 0.08
306	0.96 ± 0.07	1.22 ± 0.08
403	0.92 ± 0.06	1.28 ± 0.08
499	0.93 ± 0.08	1.03 ± 0.11
601	0.96 ± 0.16	1.20 ± 0.30
601	0.88 ± 0.08	1.17 ± 0.13
700	0.92 ± 0.04	1.11 ± 0.08
760	0.91 ± 0.04	1.24 ± 0.08

*Notes:* Errors are 2  $\sigma$  (statistical) as described in the text.

**Table S3: Pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation  
CH<sub>3</sub>C(O)Br photolysis at 248 nm. The data are plotted  
in Figure 7.**

Pressure / Torr N <sub>2</sub>	$\Phi_{\text{CH}_3\text{COBr}}^{248}(\text{CH}_3)$
51	0.92
95	0.94
200	0.86
300	0.96
400	0.93 ± 0.1
500	0.95
600	0.90
699	0.90
800	0.93
903	0.90
1007	1.00 ± 0.1
1090	0.81
1229	0.90

*Notes:* Errors are 2  $\sigma$  (statistical) and are reported only for the two pressures at which back-to back experiments with CH<sub>3</sub>I photolysis were conducted.



**Table S4: Pressure dependent quantum yields of CH<sub>3</sub> formation and [CH<sub>3</sub>CO]/[CH<sub>3</sub>] ratios from methyl ethyl ketone photolysis at 248 nm. The data are plotted in Figure 8.**

Pressure / Torr N <sub>2</sub>	$\Phi_{\text{MEK}}^{248}(\text{CH}_3)$	[CH <sub>3</sub> CO] / [CH <sub>3</sub> ]
6.85	0.48 ± 0.10	1.13 ± 0.36
7.10	0.45 ± 0.06	1.06 ± 0.19
7.50	0.50 ± 0.09	1.04 ± 0.27
17.80	0.39 ± 0.06	1.34 ± 0.21
18.60	0.42 ± 0.05	1.42 ± 0.17
51.00	0.41 ± 0.06	1.21 ± 0.19
52.00	0.39 ± 0.05	1.36 ± 0.17
99.90	0.35 ± 0.05	1.52 ± 0.21
150.5	0.36 ± 0.04	1.53 ± 0.17
200.0	0.32 ± 0.04	1.72 ± 0.21
200.4	0.35 ± 0.06	1.54 ± 0.28
250.0	0.29 ± 0.04	1.99 ± 0.25
300.7	0.27 ± 0.04	2.30 ± 0.22
355.4	0.29 ± 0.04	2.07 ± 0.20
400.3	0.24 ± 0.04	2.61 ± 0.27
525.1	0.24 ± 0.05	2.88 ± 0.40
604.5	0.22 ± 0.03	3.09 ± 0.28
704.9	0.20 ± 0.03	3.63 ± 0.29
755.8	0.23 ± 0.04	3.33 ± 0.31
1250	0.19 ± 0.03	4.04 ± 0.28
1402	0.19 ± 0.03	4.54 ± 0.32
1493	0.19 ± 0.03	4.92 ± 0.29

Notes: Errors are 2  $\sigma$  (statistical) as described in the text.

**Table S5: Absorption cross sections of CH<sub>3</sub>C(O)Br at 298 K**

$\lambda$ /nm	$\sigma^*$	$\lambda$ /nm	$\sigma^*$	$\lambda$ /nm	$\sigma^*$
210	42.5	242	23.0	274	12.7
212	47.8	244	23.5	276	11.0
214	51.2	246	23.9	278	9.33
216	51.1	248	24.3	280	7.80
218	47.6	250	24.6	282	6.42
220	42.4	252	24.8	284	5.18
222	37.0	254	24.8	286	4.08
224	32.3	256	24.6	288	3.16
226	28.8	258	24.2	290	2.38
228	26.2	260	23.4	292	1.75
230	24.4	262	22.4	294	1.26
232	23.2	264	21.1	296	0.868
234	22.5	266	19.6	298	0.578
236	22.3	268	18.0	300	0.371
238	22.4	270	16.2	302	0.223
240	22.7	272	14.5	304	0.124

Notes: \*Units of  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>

