

# OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale über dem tropischen Regenwald

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Physik

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz,  
ausgeführt am  
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

vorgelegt von

Dagmar Kubistin  
geb. in Mainz

Mainz 2009



## Kurzfassung

Beständig werden Spurenstoffe in die Atmosphäre emittiert, die ihren Ursprung in biogenen oder anthropogenen Quellen haben. Daß es dennoch im allgemeinen nicht zu einer Anreicherung bis hin zu toxischen Konzentrationen kommt, liegt an dem Vermögen der Atmosphäre sich durch Oxidationsprozesse selbst zu reinigen. Eine wichtige Aufgabe kommt dabei dem Hydroxylradikal OH zu, welches tagsüber die Oxidationskapazität der Atmosphäre bestimmt. Hierbei spielen die tropischen Regionen mit einer der höchsten OH-Produktionsraten eine zentrale Rolle. Gleichzeitig sind die tropischen Regenwälder eine bedeutende globale Quelle für Kohlenwasserstoffe, die durch Reaktion mit OH-Radikalen dessen Konzentration und damit die Oxidationskapazität der Atmosphäre herabsetzen. Während der GABRIEL-Meßkampagne 2005 im äquatorialen Südamerika wurde der Einfluß der Regenwaldemissionen auf das HO<sub>x</sub>-Budget (HO<sub>x</sub> = OH + HO<sub>2</sub>) untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Radikalmeßinstrument HORUS entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Komponenten des Gerätes optimiert, der Meßaufbau ins Flugzeug integriert und Methoden zur Kalibrierung entwickelt. Bei der internationalen Vergleichskampagne HO<sub>x</sub>Comp2005 zeigte HORUS seine Eignung zur Messung von troposphärischen OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen.

Die durchgeführten HO<sub>x</sub>-Messungen während der GABRIEL-Meßkampagne sind die ersten ihrer Art, die über einem tropischen Regenwald stattgefunden haben. Im Gegensatz zu den Vorhersagen globaler Modelle wurden unerwartet hohe OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der planetaren Grenzschicht des tropischen Regenwalds beobachtet. Der Vergleich der berechneten OH-Produktions- und Verlustraten, die aus dem umfangreichen Datensatz von GABRIEL ermittelt wurden, zeigte, daß hierbei eine wichtige OH-Quelle unberücksichtigt blieb. Mit Hilfe des Boxmodells MECCA, in welchem die gemessenen Daten als Randbedingungen in die Simulationen eingingen, wurden die modellierten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Gleichgewichtszustand den beobachteten Konzentrationen gegenübergestellt. Luftmassen der freien Troposphäre und der maritimen Grenzschicht zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell. Über dem tropischen Regenwald jedoch wurden die beobachteten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der planetaren Grenzschicht durch das Modell, vor allem am Nachmittag, signifikant unterschätzt. Dabei lag die Diskrepanz zwischen den beobachteten und simulierten Konzentrationen bei einem mittleren Wert von  $\text{OH}^{\text{obs}}/\text{OH}^{\text{mod}} = 12.2 \pm 3.5$  und  $\text{HO}_2^{\text{obs}}/\text{HO}_2^{\text{mod}} = 4.1 \pm 1.4$ . Die Abweichung zwischen Messung und Modell korrelieren hierbei mit der Isoprenkonzentration. Während für niedrige Isoprenmischungsverhältnisse, wie sie über dem Ozean oder in Höhen > 3 km vorherrschten, die Beobachtungen mit den Simulationen innerhalb eines Faktors  $1.6 \pm 0.7$  übereinstimmten, nahm die Unterschätzung durch das Modell für steigende Isoprenmischungsverhältnisse > 200 pptV über dem tropischen Regenwald zu.

Der kondensierte chemische Mechanismus von MECCA wurde mit der ausführlichen Isoprenchemie des „Master Chemical Mechanism“ überprüft, welches vergleichbare HO<sub>x</sub>-Konzentrationen lieferte. OH-Simulationen, durchgeführt mit der gemessenen HO<sub>2</sub>-Konzentration als zusätzliche Randbedingung, zeigten, daß die Konversion zwischen HO<sub>2</sub> und OH innerhalb des Modells nicht ausreichend ist. Durch Vernachlässigung der gesamten Isoprenchemie konnte dagegen eine Übereinstimmung zwischen Modell und Messung erreicht werden. Eine OH-Quelle in der gleichen Größenordnung wie die OH-Senke durch Isopren, ist somit zur Beschreibung der beobachteten OH-Konzentration notwendig. Reaktionsmechanismen, die innerhalb der Isoprenchemie die gleiche Anzahl an OH-Radikalen erzeu-

gen wie sie verbrauchen, könnten eine mögliche Ursache sein. Unterschiedliche zusätzliche Reaktionen wurden in die Isoprenabbaumechanismen des Modells implementiert, die zur Erhöhung der OH-Quellstärke führen sollten. Diese bewirkten eine Zunahme der simulierten HO<sub>2</sub>-Konzentrationen um einen maximalen Faktor von 5 für OH und 2 für HO<sub>2</sub>. Es wird eine OH-Zyklierungswahrscheinlichkeit  $r$  von bis zu 94% gefordert, wie sie für die GABRIEL-Messungen erreicht wurde. Die geringe OH-Zyklierungswahrscheinlichkeit von 38% des Modells zeigte, daß wichtige Zyklierungsvorgänge im chemischen Mechanismus bislang nicht berücksichtigt werden. Zusätzliche Zyklierungsreaktionen innerhalb des Isoprenmechanismus, die auch unter niedrigen NO-Konzentrationen zur Rückbildung von OH-Radikalen führen, könnten eine Erklärung für die über dem Regenwald beobachteten hohen OH-Konzentration liefern.

## Abstract

Trace gases, emitted from biogenic and anthropogenic sources, are continuously released into the atmosphere. The capability of the atmosphere to clean itself by oxidation processes generally prevents the accumulation of these gases up to toxic levels. As the most important oxidant of the atmosphere, the hydroxyl radical OH dominates the self-cleaning capacity during daytime. The highest production rates of OH occur in tropical regions, which control the oxidation capacity of the atmosphere on a global scale. However, emissions of hydrocarbons from the tropical rainforest that react rapidly with OH can potentially deplete OH and thereby reduce the oxidation capacity. The airborne GABRIEL field campaign in equatorial South America in October 2005 investigated the influence of the tropical rainforest on the HO<sub>x</sub> budget (HO<sub>x</sub> = OH + HO<sub>2</sub>). The instrument HORUS was designed to measure the short-lived OH and HO<sub>2</sub> radicals. Within the framework of the PhD thesis the instrument was optimized, integrated onto the aircraft and calibration methods were developed. The accuracy and precision of HORUS were confirmed during the international comparison campaign HOxComp2005.

During the GABRIEL campaign, the first observations of OH and HO<sub>2</sub> over a tropical rainforest were performed. Contrary to global model predictions, unexpectedly high concentrations of OH and HO<sub>2</sub> were encountered in the boundary layer over the tropical rainforest. Comparison of the formation and loss rates of OH, calculated from the extensive GABRIEL dataset, points to an important missing source of OH. Further analysis was carried out with the atmospheric chemistry box model MECCA. The main known precursors and sinks for HO<sub>x</sub> chemistry, measured during the campaign, are used as constraining parameters for the simulation of OH and HO<sub>2</sub>. Calculated steady state concentrations are compared to the OH and HO<sub>2</sub> observations. Good agreement between measured and modelled concentrations was found for the free troposphere and the marine boundary layer. However, significant underestimations of HO<sub>x</sub> by the model occur over land during the afternoon, with mean ratios of  $\text{OH}^{\text{obs}}/\text{OH}^{\text{mod}} = 12.2 \pm 3.5$  and  $\text{HO}_2^{\text{obs}}/\text{HO}_2^{\text{mod}} = 4.1 \pm 1.4$ . The discrepancy between measurements and simulations results is correlated to the abundance of isoprene. While for low isoprene mixing ratios, e.g. above the ocean or at altitudes > 3 km, observation and simulation agree to within a factor of  $1.6 \pm 0.7$ , for isoprene mixing ratios > 200 pptV the model tends to underestimate the HO<sub>x</sub> observations over the rainforest as a function of isoprene.

Box model simulations with the detailed isoprene reaction scheme of the „Master Chemical



Mechanism“ resulted in similar  $\text{HO}_x$  concentrations to those with the condensed chemical mechanism of MECCA. Simulations with constrained  $\text{HO}_2$  concentrations show that the conversion from  $\text{HO}_2$  to OH in the model is too low. However, by neglecting the isoprene chemistry in the model, observations and simulations agree much better. Thus, an OH source similar to the strength of the OH sink via isoprene chemistry is needed in the model to resolve the discrepancy. A possible explanation is that the oxidation of isoprene by OH not only dominates the removal of OH but also recycles it in a similar amount. Several reactions which directly produce OH were implemented into the box model to examine the additional source needed. Improvement factors of only up to 5 and 2 for OH and  $\text{HO}_2$ , respectively, were obtained, suggesting that even upper limits in producing OH and  $\text{HO}_2$  are still not able to reproduce the observations. To match the observed OH concentrations during GABRIEL a recycling efficiency  $r$  of 94 % was calculated. The low value of the simulated recycling efficiency of 38 % points to unaccounted recycling reactions. Additional recycling reactions in the isoprene chemistry, leading to regeneration of OH radicals under low NO conditions, could explain the high observed OH concentrations over the tropical rainforest.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Atmosphäre der Erde</b>	<b>1</b>
1.1	Selbstreinigungskraft der Atmosphäre . . . . .	1
1.2	Bedeutung der Tropen . . . . .	3
1.3	Aufbau der Atmosphäre . . . . .	3
1.4	Hydroxylradikal OH und Hydroxylperoxyradikal HO <sub>2</sub> . . . . .	5
1.4.1	Entdeckung der HO <sub>x</sub> -Radikale für die Chemie der Atmosphäre . . . . .	6
1.4.2	HO <sub>x</sub> -Produktion und HO <sub>x</sub> -Zyklisierung . . . . .	7
1.4.3	HO <sub>x</sub> -Senken . . . . .	11
1.4.4	Beziehung zwischen HO <sub>x</sub> -Radikalen und $J(O(^1D))$ . . . . .	12
1.5	Modellierung . . . . .	13
1.6	Feldmeßkampagne GABRIEL . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Radikal-Meßinstrument HORUS</b>	<b>17</b>
2.1	Meßmethoden . . . . .	17
2.1.1	Detektion von OH-Radikalen in der Atmosphäre . . . . .	17
2.1.2	Detektion von HO <sub>2</sub> -Radikalen in der Atmosphäre . . . . .	21
2.2	HORUS . . . . .	22
2.2.1	Grundlagen . . . . .	23
2.2.2	Beschreibung des Instruments . . . . .	30
2.2.3	Konfiguration im Learjet . . . . .	43
2.3	Kalibration . . . . .	47
2.3.1	Erzeugung von OH- und HO <sub>2</sub> -Radikalen . . . . .	48
2.3.2	Absolute Kalibration von HORUS . . . . .	51
2.3.3	Bodenkalibrationen während GABRIEL . . . . .	60
2.3.4	In-Flug-Kalibrationen während GABRIEL . . . . .	66
2.3.5	Sensitivität während GABRIEL . . . . .	73
2.4	Interferenzen . . . . .	73
2.4.1	Interferenzen bei ATHOS . . . . .	74
2.4.2	Interferenzen bei HORUS . . . . .	77
2.4.3	„Nacht-OH“ . . . . .	80
<b>3</b>	<b>GABRIEL-Meßkampagne</b>	<b>83</b>
3.1	Region Amazonien . . . . .	83
3.2	Rahmenbedingungen . . . . .	84
3.3	Instrumentierung . . . . .	87
3.4	HO <sub>x</sub> -Messung . . . . .	91
3.4.1	OH- und HO <sub>2</sub> -Vertikalprofile . . . . .	91

3.4.2	Vergleich der HO <sub>x</sub> -Konzentrationen über dem Ozean und dem tropischen Regenwald . . . . .	95
3.4.3	Tagesgang der HO <sub>x</sub> -Konzentrationen . . . . .	96
3.4.4	HO <sub>x</sub> -Produktion in Abhängigkeit von $J(O(^1D))$ . . . . .	97
3.5	HO <sub>x</sub> -Quellen und -Senken . . . . .	98
3.5.1	HO <sub>x</sub> -Produktionsraten . . . . .	99
3.5.2	HO <sub>x</sub> -Verlustraten und OH-Reaktivität . . . . .	99
3.5.3	Fehlende HO <sub>x</sub> -Quellen . . . . .	102
3.6	Interferenzen . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Modellvergleich</b>	<b>105</b>
4.1	Boxmodell MECCA . . . . .	105
4.1.1	Vorbereitung der Datensätze . . . . .	106
4.2	HO <sub>x</sub> -Simulationen mit MECCA . . . . .	109
4.2.1	Fehlerbetrachtung und Signifikanz . . . . .	110
4.2.2	Sensitivitätsstudien . . . . .	112
4.3	Korrelation mit Isopren . . . . .	113
4.3.1	Vergleich mit dem „Master Chemical Mechanism“ MCM . . . . .	117
4.4	HO <sub>x</sub> -Zyklisierung in MECCA . . . . .	119
4.4.1	Zusätzliche OH-Quellen . . . . .	121
4.5	HO <sub>x</sub> -Budget . . . . .	124
4.5.1	Quellen und Senken für OH . . . . .	124
4.5.2	Quellen und Senken für HO <sub>2</sub> . . . . .	128
4.5.3	Das Verhältnis HO <sub>2</sub> /OH . . . . .	128
4.6	OH-Zyklisierungswahrscheinlichkeit und fehlende OH-Quellstärke . . . . .	129
4.7	Auswirkungen auf globale Modelle . . . . .	131
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>135</b>
<b>A</b>	<b>Ergebnisse der GABRIEL-Kampagne</b>	<b>139</b>
<b>B</b>	<b>Molekülspektren</b>	<b>141</b>
B.1	Rotationsübergänge . . . . .	143
B.2	Schwingungsübergänge . . . . .	143
B.3	Rotations-Schwingungsübergänge . . . . .	143
B.4	Elektronische Übergänge . . . . .	144
B.5	Rovibronische Übergänge . . . . .	145
B.5.1	Hund'sche Kopplungsfälle . . . . .	145
B.5.2	Λ-Verdopplung . . . . .	146
B.5.3	Übergangswahrscheinlichkeiten für Dipolübergänge . . . . .	147
B.6	Auswahlregeln . . . . .	148
B.6.1	Franck-Condon-Prinzip . . . . .	148
B.7	Thermische Besetzung der Energieniveaus . . . . .	150
B.8	Nomenklatur . . . . .	150
B.9	OH-Radikal . . . . .	151
<b>C</b>	<b>Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie</b>	<b>153</b>

---

<b>D</b>	<b>Reaktionen innerhalb der Kalibrationsreaktionskammer</b>	<b>157</b>
D.1	Photolyse von Ozon . . . . .	157
D.2	Radikalselbstreaktionen und Reaktion mit Ozon . . . . .	158
<b>E</b>	<b>Spurengaskonzentrationen während GABRIEL</b>	<b>161</b>
E.1	Mittlere Konzentrationen . . . . .	161
E.2	Vertikal-Profile . . . . .	161
<b>F</b>	<b>Reaktionsmechanismus von MECCA</b>	<b>169</b>
<b>G</b>	<b>MCM-Isopren-Reaktionsmechanismus</b>	<b>175</b>
<b>H</b>	<b>Datenblätter</b>	<b>185</b>
H.1	UG11-Filter, Schott . . . . .	185
H.2	Bandpaßfilter (Barr) für Fluoreszenzdetektor . . . . .	187
H.3	Filter für 185 nm (45°) in In-Flug-Kalibrationseinheit . . . . .	187
H.4	Penray-Linienstrahler LOT-Oriel . . . . .	188
H.5	Quarzglasfaser . . . . .	188
H.6	Laserfarbstoff Pyrromethen-597 . . . . .	189
H.7	Fluoreszenzdetektor (MCP), Hamamatsu . . . . .	190
H.8	UV-Dioden . . . . .	193
H.9	Taupunktgenerator Licor LI-610 . . . . .	194
H.10	H <sub>2</sub> O-Monitor Licor LI-7000 . . . . .	195
H.11	NIST NO-Standard & NO-Monitor TEI . . . . .	197
H.12	Kolbendruckflußmesser DryCal, Bios . . . . .	198
<b>I</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>199</b>

# Verzeichnis der Tabellen

2.1	Ratenkoeffizienten der Stoßprozesse für N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O . . . . .	27
2.2	Systematische Unsicherheiten des aktinischen Flusses . . . . .	58
2.3	Parameter der Bodenkalkibrationen während GABRIEL . . . . .	62
2.4	Unsicherheiten auf die HO <sub>x</sub> -Messung . . . . .	73
3.1	Meßflüge bei GABRIEL . . . . .	87
3.2	Gemessene Spezies während GABRIEL . . . . .	90
4.1	Mischungsverhältnisse ausgewählter Spurengase . . . . .	107
4.2	Sensitivitätsstudien für MECCA . . . . .	113
4.3	Isoprenchemie in MECCA . . . . .	115
4.4	Sensitivitätsstudien für MCM . . . . .	119
4.5	Mittlere Mischungsverhältnisse der gemessenen Spurenstoffe . . . . .	125
4.6	OH-Budget in MECCA . . . . .	126
4.7	HO <sub>2</sub> -Budget in MECCA . . . . .	127
E.1	Mittlere gemessene Spurenstoffkonzentrationen während GABRIEL . . . . .	161

# Verzeichnis der Abbildungen

1.1	Zusammensetzung der Atmosphäre . . . . .	2
1.2	Lebensdauer und mittlere Reichweite der Spurenstoffe . . . . .	2
1.3	Globale mittlere OH-Konzentrationen . . . . .	4
1.4	Schichten der Atmosphäre . . . . .	5
1.5	Planetare Grenzschicht und freie Troposphäre . . . . .	6
1.6	HO <sub>x</sub> -Zyklierungsmechanismen in der Troposphäre . . . . .	10
2.1	Energieschema des OH-Radikals . . . . .	24
2.2	OH-Absorptionsspektrum . . . . .	24
2.3	Zeitlicher Verlauf des Laserpulses und des Fluoreszenzsignals . . . . .	25
2.4	Druckabhängigkeit des LIF-Signals . . . . .	28
2.5	Wasserabhängigkeit des LIF-Signals . . . . .	29
2.6	Nachweisgrenze von HORUS während GABRIEL . . . . .	30
2.7	Schematische Darstellung von HORUS . . . . .	31
2.8	Aufbau der Laserplatte . . . . .	31
2.9	Optischer Aufbau des Farbstofflasers . . . . .	32
2.10	Zeitlicher Versatz zwischen dem Laserpuls und dem des Pump- und Farbstofflasers . . . . .	33
2.11	Fluoreszenzspektrum von OH . . . . .	35
2.12	Bestimmung der Laserlinienbreite . . . . .	35
2.13	Aufbau der Detektionsachsen . . . . .	37
2.14	Abhängigkeit des HO <sub>x</sub> -Signals von der NO-Zugabe . . . . .	38
2.15	Verlauf des Lichtstrahls in der Whitezelle . . . . .	39
2.16	Überblick der Detektionszelle und des Detektors . . . . .	39
2.17	Zeitlicher Verlauf des Detektorsignals . . . . .	40
2.18	Fluoreszenzsignal der Detektions- und der Referenzzelle . . . . .	41
2.19	Geschwindigkeit innerhalb des LIF-Einlasses . . . . .	42
2.20	Struktur der Gerätesteuersoftware . . . . .	43
2.21	Learjet 35 A D-CGFD . . . . .	43
2.22	Schematischer Aufbau des Meßsystems im Wingpod . . . . .	44
2.23	Strömungsverhalten im Einlaßsystem des Wingpods . . . . .	45
2.24	Aufbau der In-Flug-Kalibration . . . . .	46
2.25	Abhängigkeit des OH-Signals vom Anstell- und Neigungswinkel . . . . .	47
2.26	Absorptionsquerschnitt von O <sub>2</sub> . . . . .	50
2.27	Aufbau der Kalibration . . . . .	51
2.28	Geschwindigkeitsprofil innerhalb des Kalibrationsrohrs . . . . .	52
2.29	Absorptionsquerschnitt von H <sub>2</sub> O . . . . .	53
2.30	Verlust von OH-Radikalen im Kalibrationsrohr . . . . .	55

2.31	Aufbau zur Messung des Photonenflusses der Hg-Lampe . . . . .	56
2.32	Strömungsverhalten innerhalb der Reaktionskammer zur Messung des aktinischen Flusses der Hg-Lampe . . . . .	57
2.33	Kalibrationen des NO-Monitors . . . . .	57
2.34	Messungen des aktinischen Flusses der Hg-Lampe . . . . .	58
2.35	Aufbau zur Messung des aktinischen Flusses der Hg-Lampe mit dem LIF-Kalibrationsrohr . . . . .	59
2.36	Messungen des aktinischen Flusses der Hg-Lampe mit dem LIF-Kalibrationsrohr	59
2.37	Absolute OH- und HO <sub>2</sub> -Kalibration während GABRIEL . . . . .	61
2.38	Parameter der Bodenkalkibrationen bei GABRIEL . . . . .	62
2.39	Unsicherheiten der Bodenkalkibration auf OH . . . . .	63
2.40	Unsicherheiten der Bodenkalkibration auf HO <sub>2</sub> . . . . .	63
2.41	Detektorsignal in Abhängigkeit von der Laserleistung . . . . .	64
2.42	Abhängigkeit des LIF-Signals der OH-Achse von der Lampenintensität . . . . .	65
2.43	Abhängigkeit des LIF-Signals der HO <sub>2</sub> -Achse mit der Lampenintensität . . . . .	65
2.44	OH- und HO <sub>2</sub> -Signal während des Fluges G05 bei GABRIEL . . . . .	67
2.45	Signalverlauf während einer In-Flug-Kalibration . . . . .	68
2.46	In-Flug-Kalibrationen während GABRIEL . . . . .	69
2.47	Proportionalitätsfaktoren der beobachteten und erwarteten Menge an OH-Radikale der In-Flug-Kalibrationen . . . . .	70
2.48	Korrigierte Parameter $c_i^{corr}$ . . . . .	70
2.49	Vergleich der In-Flug-Kalibration mit der Bodenkalkibration . . . . .	71
2.50	Mittleres H <sub>2</sub> O-Profil während GABRIEL . . . . .	72
2.51	Abhängigkeit der Sensitivität mit der Höhe . . . . .	73
2.52	Fluoreszenzspektrum von Naphthalin und OH . . . . .	75
2.53	Abhängigkeit des von Aceton herrührenden OH-Signals von der Laserleistung	78
2.54	Abhängigkeit des Detektorsignals von der Einlaßlänge . . . . .	79
2.55	HO <sub>x</sub> -Signale in synthetischer Luft . . . . .	80
2.56	Vergleich zwischen HORUS und DOAS bei HO <sub>x</sub> Comp2005 . . . . .	81
2.57	Vergleich zwischen HORUS und CIMS bei HO <sub>x</sub> Comp2005 . . . . .	82
3.1	Karte von Amazonien . . . . .	84
3.2	Monatlicher Niederschlag und Temperatur in Zanderij . . . . .	85
3.3	Windgeschwindigkeiten und -richtungen während GABRIEL . . . . .	85
3.4	Flugrouten bei GABRIEL . . . . .	86
3.5	Typisches Flugprofil während GABRIEL . . . . .	86
3.6	Instrumentierung im Learjet . . . . .	88
3.7	Photodissoziationsspektren von NO <sub>2</sub> und O <sub>3</sub> . . . . .	89
3.8	Gemessene OH-Konzentrationen . . . . .	92
3.9	Gemessene HO <sub>2</sub> -Konzentrationen . . . . .	93
3.10	Gemessenes HO <sub>2</sub> /OH- Verhältnis . . . . .	94
3.11	Gemessenes Vertikalprofil für NO . . . . .	95
3.12	HO <sub>x</sub> -Konzentrationen über den Guayanas . . . . .	96
3.13	HO <sub>x</sub> -Tagesgänge . . . . .	97
3.14	HO <sub>x</sub> -Mischungsverhältnisse als Funktion der Primärproduktionsrate . . . . .	98
3.15	HO <sub>x</sub> -Produktionsraten . . . . .	100
3.16	Gemessenes Vertikalprofil für O <sub>3</sub> während GABRIEL . . . . .	101



---

3.17	OH-Reaktivität . . . . .	101
3.18	Fehlenden OH-Quellen . . . . .	103
4.1	Datensatz des Flugs G03 . . . . .	107
4.2	Heterogene Verlustrate von $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	108
4.3	Vergleich zwischen modellierten und gemessenen Peroxidkonzentrationen . . .	108
4.4	Verwendete Datensätze zur Simulation von $\text{HO}_x$ . . . . .	109
4.5	Verhältnis Messung-zu-Modell als Funktion des Ortes . . . . .	110
4.6	Fehlerbetrachtung der $\text{HO}_x$ -Simulationen . . . . .	111
4.7	Histogramm der Monte-Carlo-Simulation . . . . .	112
4.8	Verhältnis Messung-zu-Modell der $\text{HO}_x$ -Konzentrationen als Funktion der Zeit	114
4.9	Isopren-Tagesgang über dem tropischen Regenwald . . . . .	116
4.10	Korrelation der Abweichung von Messung-zu-Modell mit Isopren . . . . .	116
4.11	Korrelation der Abweichung von Messung zu Modell mit Isopren für INTEX- A und PROPHET . . . . .	117
4.12	Schematische Darstellung der $\text{HO}_x$ -Zyklierung . . . . .	120
4.13	Messung-zu-Modell-Verhältnis bei Modifikationen des chemischen Mechanismus	123
4.14	Messung-zu-Modell-Verhältnis für $\text{OH}/\text{HO}_2$ . . . . .	128
4.15	Messung-zu-Modell-Verhältnis der $\text{HO}_x$ -Konzentrationen mit unterdrückter Isoprenchemie in MECCA . . . . .	131
4.16	Messung-zu-Modell-Verhältnis der $\text{HO}_x$ -Konzentrationen mit zusätzlicher OH- Zyklierung . . . . .	132
B.1	Rovibronische Übergänge in zweiatomigen Molekülen . . . . .	141
B.2	Vektordiagramm der Hund'schen Kopplungsfälle . . . . .	146
B.3	Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips . . . . .	149
B.4	Energiediagramm von OH . . . . .	152
C.1	Schematische Darstellung der Zwei-Niveau-Übergänge. . . . .	153
D.1	Linienspektren der LOT-Oriel Hg-Lampe . . . . .	158
E.1	Vertikalprofil für OH . . . . .	162
E.2	Vertikalprofil für $\text{HO}_2$ . . . . .	162
E.3	Vertikalprofil für NO . . . . .	163
E.4	Vertikalprofil für $\text{O}_3$ . . . . .	163
E.5	Vertikalprofil für HCHO . . . . .	164
E.6	Vertikalprofil für CO . . . . .	164
E.7	Vertikalprofil für ROOH . . . . .	165
E.8	Vertikalprofil für $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	165
E.9	Vertikalprofil für Isopren . . . . .	166
E.10	Vertikalprofil für MVK+MACR . . . . .	166
E.11	Vertikalprofil für Aceton . . . . .	167
E.12	Vertikalprofil für Methanol . . . . .	167
H.1	Kalibration Li-7000 . . . . .	196

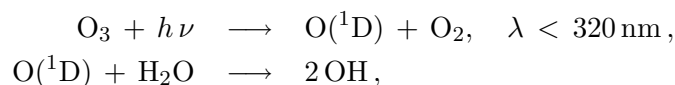


# 1 Atmosphäre der Erde

## 1.1 Selbstreinigungskraft der Atmosphäre

Die Atmosphäre der Erde besteht überwiegend aus den Gasen Stickstoff ( $\sim 78$  Vol-%), Sauerstoff ( $\sim 21$  Vol-%), Argon und einem variablen Anteil an Wasser. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Atmosphäre werden jedoch nicht nur durch deren Hauptkonstituenten, sondern auch durch Spurenstoffe, die in geringen Konzentrationen von natürlichen oder anthropogenen Quellen emittiert werden, bestimmt. So beeinflussen die Treibhausgase, wie Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ), Ozon ( $\text{O}_3$ ) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ), den Strahlungshaushalt und das Klima der Erde und flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC, engl.: volatile organic compounds) in Verbindung mit Stickoxiden sind für die bodennahe Ozonbildung und photochemischen Smog in der Nähe von städtischen Gebieten maßgeblich. Vor allem natürliche Emissionen, hervorgerufen durch biogene Vorgänge, beeinflussen die Konzentrationen vieler Spurenstoffe. Ohne das Vermögen der Atmosphäre, sich durch Oxidationsprozesse selbst zu reinigen, würde eine Anreicherung dieser Substanzen schnell zu lebensfeindlichen Bedingungen führen. In sukzessiven Reaktionsschritten verbleiben die Endprodukte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Aerosole und wasserlösliche Verbindungen, die über Niederschlag und trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Obwohl  $\text{O}_2$  mit 21 % den Hauptanteil der oxidativen Substanzen in der Atmosphäre bildet, ist die Bindungsenergie der beiden O-Atome mit 494 kJ/mol für viele Oxidationsreaktionen unter atmosphärischen Bedingungen zu hoch. Es sind vielmehr die reaktiveren Verbindungen wie Ozon und das Hydroxylradikal OH mit Mischungsverhältnissen von  $\chi(\text{O}_3) \approx 20$  ppbV<sup>1</sup> und  $\chi(\text{OH}) \approx 0.1$  pptV, die für die meisten Abbauprozesse verantwortlich sind. Zusätzlich ist Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) für die Oxidationsprozesse in Wolkentropfen wichtig und das photolabile  $\text{NO}_3$ -Radikal spielt in der verschmutzten Atmosphäre für die nächtlichen Prozesse eine wichtige Rolle. Nur wenige Stoffe, wie  $\text{N}_2\text{O}$  oder die künstlich geschaffenen Fluorkohlenwasserstoffe (CFC), bleiben von den troposphärischen Oxidationsprozessen unberührt. Durch vertikalen Transport gelangen sie in die Stratosphäre, wo sie schließlich abgebaut werden. Abb. 1.1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Bestandteile der Atmosphäre, ihre mittleren atmosphärischen Lebenszeiten sind in Abb. 1.2 wiedergegeben.

Die Oxidationskapazität der Atmosphäre bestimmt die Verlustrate der meisten Spurenstoffe in der Troposphäre. Ausschlaggebend für die globale Selbstreinigungskraft der Atmosphäre ist tagsüber das Hydroxylradikal OH. Es wird demnach auch als „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet. Gebildet durch energiereiche Sonnenstrahlung im UV-Bereich in Gegenwart von Ozon und Wasser:



<sup>1</sup>Die Mischungsverhältnisse beziehen sich auf das Gasvolumen mit:

ppmV =  $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ , ppbV =  $10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ , pptV =  $10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ , ppqV =  $10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ .

Gas	Molecular Weight	Average Mixing Ratio (ppm)	Cycle
Ar	39.948	9340	} No cycle
Ne	20.179	18	
Kr	83.80	1.1	
Xe	131.30	0.09	
N <sub>2</sub>	28.013	780,840	} Biological and microbiological
O <sub>2</sub>	32	209,460	
CH <sub>4</sub>	16.043	1.72	Biogenic and chemical
CO <sub>2</sub>	44.010	355	Anthropogenic and biogenic
CO	28.010	0.12 (NH) 0.06 (SH)	Anthropogenic and chemical
H <sub>2</sub>	2.016	0.58	Biogenic and chemical
N <sub>2</sub> O	44.012	0.311	Biogenic and chemical
SO <sub>2</sub>	64.06	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-4</sup>	Anthropogenic, biogenic, chemical
NH <sub>3</sub>	17	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-3</sup>	Biogenic and chemical
NO	30.006	} 10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-2</sup>	Anthropogenic, biogenic, chemical
NO <sub>2</sub>	46.006		
O <sub>3</sub>	48	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	Chemical
H <sub>2</sub> O	18.015	Variable	} Physicochemical
He	4.003	5.2	

Abbildung 1.1: Zusammensetzung der Atmosphäre. Entnommen aus Seinfeld und Pandis (1998).

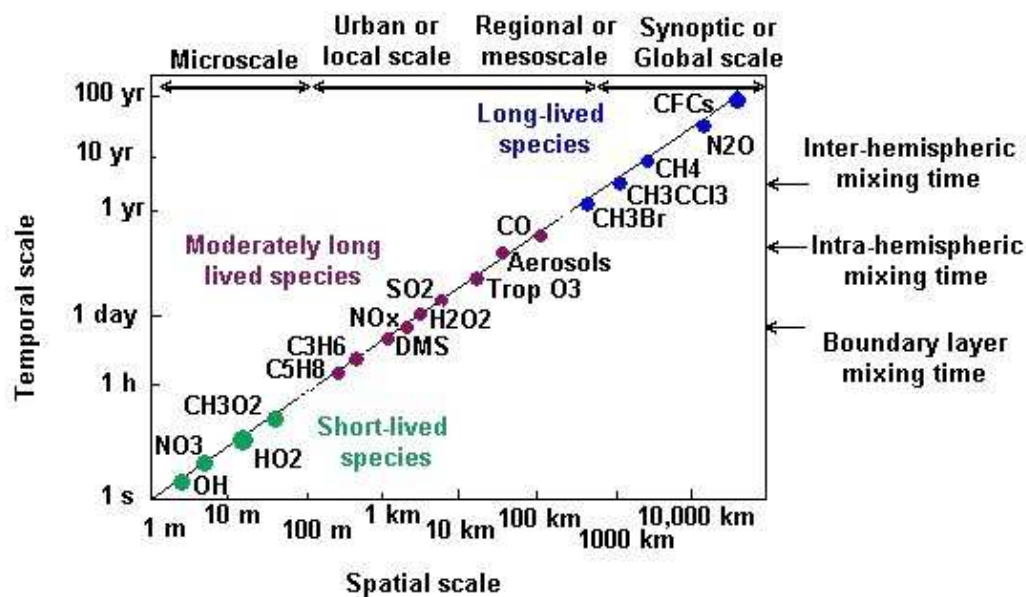


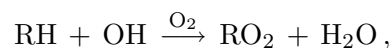
Abbildung 1.2: Lebensdauer und mittlere Reichweite der Spurenstoffe. Entnommen aus Seinfeld und Pandis (1998).

initiiert es die meisten Oxidationsprozesse und bestimmt somit das Vorkommen und die Lebensdauer vieler Spurengase. Obwohl die Zusammensetzung der Atmosphäre ständigen Veränderungen unterliegt, ist die globale OH-Konzentration nahezu konstant geblieben (Lelieveld et al., 2002, 2004). Die Oxidationsprozessen führen nicht notwendigerweise zu einer Entfernung der OH-Radikale aus dem System. Zyklisierungsreaktionen, beispielsweise in Anwesenheit von Stickstoffmonoxid (NO), bewirken über die Bildung des Hydroxylperoxyradikals HO<sub>2</sub> eine Rückbildung des OH-Radikals. Im Gleichgewicht zueinanderstehend bedingen sich hierbei die OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen gegenseitig.

Der ständige Zuwachs an Emissionen anthropogener Spurengase, zunehmende Urbanisierung und wachsender Energieverbrauch, Bildung von Megacities, sowie die Abholzung der Regenwälder sind Beispiele für den ständigen Wandel, der Einfluß auf die Atmosphäre nimmt. Bisher war das Oxidationsvermögen der Atmosphäre bezüglich den Änderungen der Spurengaskonzentrationen ein gepuffertes System. Ein Zusammenbruch der OH-Konzentration würde zur Anreicherung von klimarelevanten und toxischen Gasen in der Atmosphäre führen. Die Konzentration und Verteilung der OH-Radikale, sowie ihre Auswirkungen auf die troposphärische Chemie sind hierbei von fundamentaler Wichtigkeit für das Klimasystem Erde.

## 1.2 Bedeutung der Tropen

Die Tropen spielen eine zentrale Rolle für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre. Wegen des kleinen Sonnenzenitwinkels, verbunden mit einer dünneren Ozonschicht, weisen die äquatornahen Gebiete eine hohe UV-Strahlung auf. Aufgrund der hohen Strahlungsintensität und des hohen Wassergehalts der Luft sind sie eine wichtige Quelle für das OH-Radikal und ein Gebiet von hoher photochemischer Aktivität (Lelieveld et al., 2002). Ungefähr 70% der globalen Oxidation längerlebiger Spurengase findet in der tropischen Troposphäre statt (Crutzen, 1995). Weiterhin sind die tropischen Regenwälder eine der wichtigsten globalen Quellen für flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOCs) (Fehsenfeld et al., 1992; Fuentes et al., 2000). Kontrolliert durch Sonneneinstrahlung und Temperatur (Guenther et al., 1995; Kesselmeier und Staudt, 1999; Fuentes et al., 2000) beeinflussen sie die OH-Konzentration über die Reaktion:



und sollten demnach zu einer Herabsetzung der Oxidationskapazität der Atmosphäre führen (Wang et al., 1998; Poisson et al., 2000; Lelieveld et al., 2002; Von Kuhlmann et al., 2004; Jöckel et al., 2006). In Abb. 1.3 sind die modellierten jährlichen mittleren OH-Konzentrationen dargestellt. Während hohe Konzentrationen über dem tropischen Atlantik vorausgesagt werden, sind sie über dem Amazonasgebiet um einen Faktor  $\sim 5$  reduziert.

## 1.3 Aufbau der Atmosphäre

Die Atmosphäre wird in unterschiedliche Schichten eingeteilt, die durch einen geringen Massenaustausch und durch Konversion des Temperaturgradienten gekennzeichnet sind (s. Abbildung 1.4). Die unterste Schicht der Atmosphäre, in der das Wettergeschehen stattfindet, wird als Troposphäre bezeichnet. Sie erreicht eine Höhe von 8 - 15 km in Abhängigkeit vom Breitengrad und der Jahreszeit. Durch die Einstrahlung der Sonne werden der Erdboden

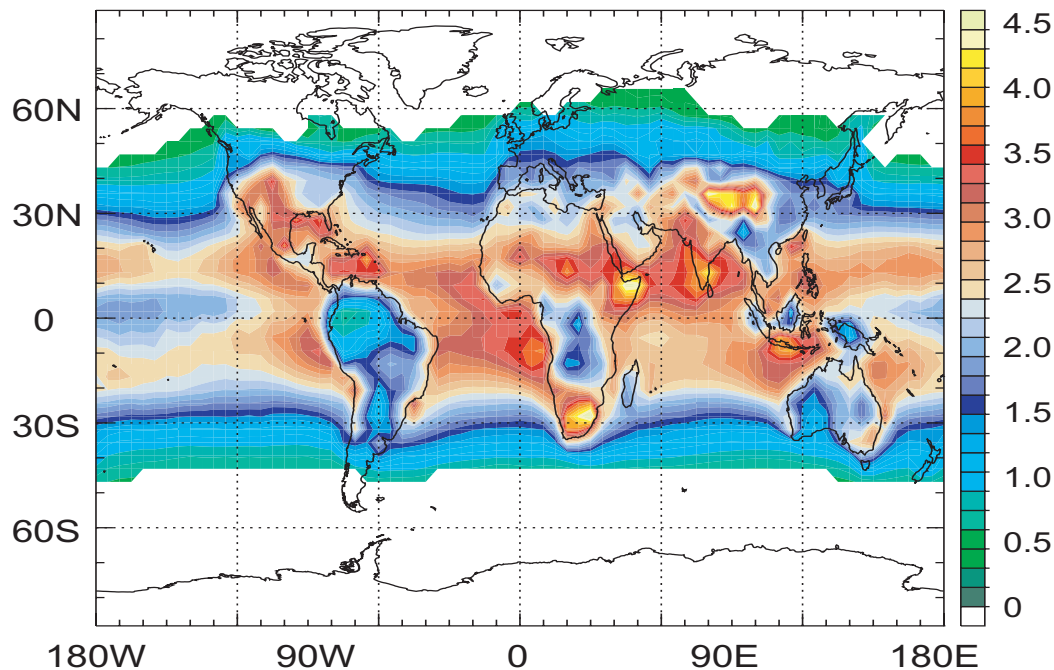


Abbildung 1.3: Simulierte Jahresmittel der OH-Konzentrationen in Bodennähe. Die Einheit ist in  $10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  angegeben. Hohe OH-Konzentrationen werden über dem tropischen Atlantik gefunden, wohingegen über den tropischen Regenwaldgebieten die OH-Konzentrationen deutlich abnehmen. Entnommen aus Lelieveld et al. (2002).

und die darüberliegenden Luftschichten erwärmt. Dies führt zu einem adiabatischen Temperaturverlauf in der Troposphäre. Aufgrund der hohen Temperaturen in den äquatornahen Regionen befindet sich hier die Obergrenze der Troposphäre, die Tropopause, in einer Höhe von  $\sim 18 \text{ km}$ , während sie an den Polen bei  $\sim 8 \text{ km}$  liegt.

Die Troposphäre selbst wird in zwei Bereiche unterteilt: die planetare Grenzschicht (PBL oder BL, engl.: planetary boundary layer) und die freie Troposphäre (FT, engl.: free troposphere). Die Ausbildung der planetaren Grenzschicht ist auf die Reibung und Erwärmung der Luftmassen an der Erdoberfläche zurückzuführen. Sie variiert mit der Tageszeit und dem Ort und erreicht eine Dicke von 100 m bis 3 km. Die hervorgerufenen turbulenten Strömungen innerhalb der PBL sorgen für eine Durchmischung der Spurengase auf einer Zeitskala von ungefähr einer Stunde. Die obere Grenze der planetaren Grenzschicht ist durch eine Schicht von hoher atmosphärischer Stabilität geprägt, so daß ein vertikaler Austausch von Luftmassen zwischen PBL und freier Troposphäre nur in geringem Maße stattfindet.

Oberhalb der Tropopause schließt sich die Stratosphäre in einer Höhe von 15 bis 55 km an. Hier befindet sich ca. 90 % des gesamten Ozons. Die Absorption der kurzwelligeren Sonnenstrahlung ( $\lambda < 290 \text{ nm}$ ) erwärmt die Stratosphäre und führt zu einer zunehmenden Temperatur mit steigender Höhe. Oberhalb der Stratosphäre liegt die Mesosphäre. Hier ist die Strahlungsheizung geringer als die Kühlung und ein abnehmender Temperaturverlauf mit steigender Höhe ist zu verzeichnen. In der darüberliegenden Thermosphäre findet hingegen wieder ein Temperaturanstieg statt.

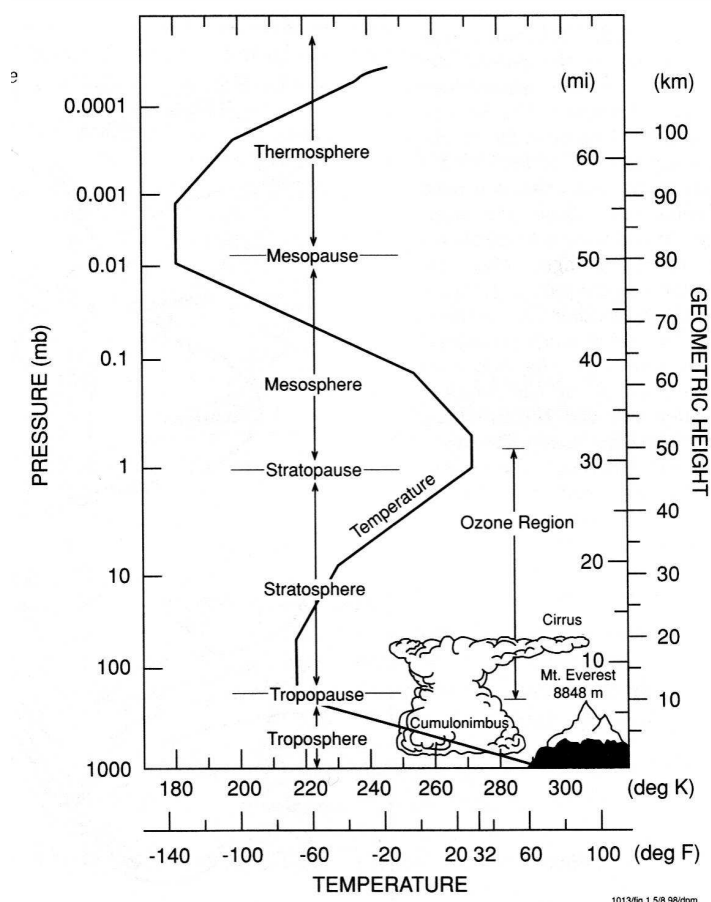


Abbildung 1.4: Die Einteilung der Atmosphäre in unterschiedliche Schichten. Entnommen aus Brasseur et al. (1999).

## 1.4 Hydroxylradikal OH und Hydroxylperoxyradikal HO<sub>2</sub>

Die oxidative Selbstreinigung der Atmosphäre wird tagsüber durch die photochemisch gebildeten Hydroxyl- und Hydroxylperoxyradikale ( $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$ ) bestimmt. In der unteren Troposphäre entstehen OH-Radikale primär über die Photodissoziation von O<sub>3</sub>, die zur Bildung von elektronisch angeregten O(<sup>1</sup>D)-Atomen führt. Durch anschließende Reaktion mit Wasserdampf entstehen zwei OH-Radikale. Als hochreaktive Substanz mit einer Lebensdauer  $\tau_{\text{OH}} < 1 \text{ s}$  bewirkt das OH-Radikal den Abbau vieler Spurenstoffe und bestimmt deren Lebenszeit in der Atmosphäre (Heard und Pilling, 2003). Das bei atmosphärischen Hintergrundbedingungen mit einer ungefähr 100-fach höheren Konzentration vorkommende HO<sub>2</sub>-Radikal hat eine längere Lebenszeit von  $\tau_{\text{HO}_2} \approx 100 \text{ s}$  und wirkt als Puffer für das OH-Radikal. Katalytische Zyklierungsreaktionen, die die Rückbildung von HO<sub>2</sub>- nach OH-Radikalen bewirken, führen zur Erhaltung der Oxidationskapazität (Weinstock, 1969; Levy, 1971; Crutzen, 1973). Die starke Kopplung zwischen HO<sub>2</sub>- und OH-Radikalen und ihre kurze Lebensdauer bewirken die Einstellung eines Gleichgewichtszustands, welcher innerhalb von Sekunden erreicht wird (Eisele et al., 1994).



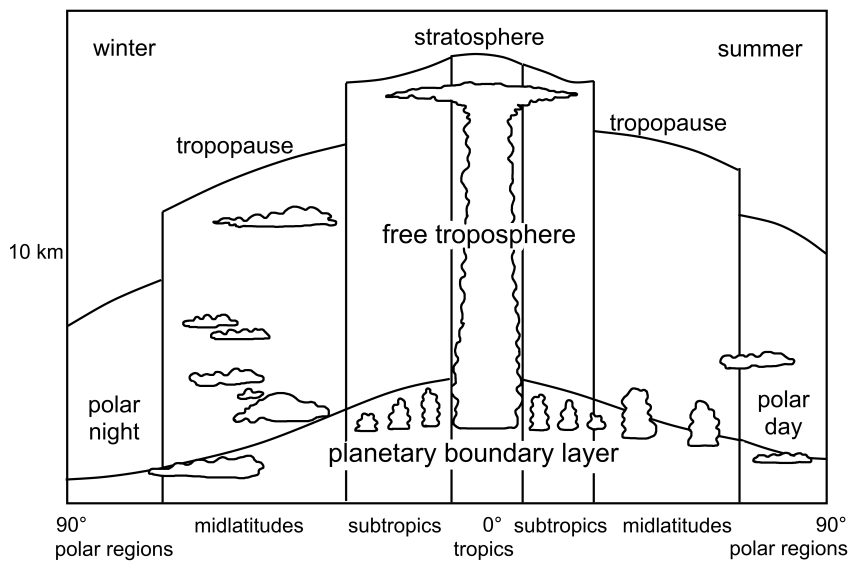


Abbildung 1.5: Die planetare Grenzschicht (PBL) und die freie Troposphäre (FT) in Abhängigkeit des Breitengrades. Über dem Äquator ist die Troposphäre aufgrund der intensiven Sonneneinstrahlung höher als über den Polargebieten. Nach Möller (2003), Abb. 2.2

Von lokalen Gegebenheiten bestimmt, unterliegen die  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen starken Schwankungen in Raum und Zeit. So sind sie abhängig von der Sonneneinstrahlung, der atmosphärischen  $\text{O}_3$ -Säule, der absoluten Luftfeuchtigkeit und den Konzentrationen unterschiedlicher Spurengase. Dies führt zu einer hohen Variabilität der OH-Konzentration mit den äußeren Begebenheiten, wie Tageszeit und Ort. Die mittleren Konzentrationen am Mittag liegen in der unteren Troposphäre bei  $\chi(\text{OH}) \approx 0.01 - 0.1 \text{ pptV}$  ( $\sim 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$ ) und  $\chi(\text{HO}_2) \approx 1 - 10 \text{ pptV}$  ( $\sim 10^8 \text{ molec cm}^{-3}$ ).

#### 1.4.1 Entdeckung der $\text{HO}_x$ -Radikale für die Chemie der Atmosphäre

Die Entdeckung der  $\text{HO}_x$ -Radikale und ihre Bedeutung für die Chemie der Atmosphäre nahm ihren Anfang in der oberen Stratosphäre. Bis 1970 wurde angenommen, daß der Abbau von Spurengasen ausschließlich in der Stratosphäre stattfindet und die Troposphäre chemisch inert sei (Cadle und Allen, 1970). Als reaktive Substanzen wurden atomarer Sauerstoff O und das Hydroxylradikal OH postuliert, welche durch Photolyse von  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen (Bates und Nicolet, 1950; Bates und Witherspoon, 1952). Die Lebensdauer von CO und  $\text{CH}_4$  wäre demnach durch die Austauschzeit zwischen den Luftmassen der Troposphäre und der Stratosphäre bestimmt und läge somit bei ungefähr 10 Jahren. CO-Messungen in der Troposphäre zeigten jedoch eine Lebenszeit von etwa 5 Wochen (Weinstock, 1969). Photochemische Simulationen von Levy (1971) für die unbelastete Troposphäre, die die grundlegenden Reaktionsmechanismen der  $\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ -CO- $\text{CH}_4$ - $\text{NO}_x$ -Chemie enthielten, zeigten, daß die Photolyse von Ozon und die Reaktion der angeregten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome mit Wasserdampf (McGrath und Norrish, 1958) zu einer ausreichend hohen OH-Konzentration führen, um die troposphärische Lebenszeit von CO zu erklären. Die modellierte OH-Konzentration für



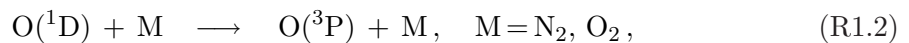
die mittleren Breiten ergab  $3.7 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  in der planetaren Grenzschicht bei Sonnenhöchststand. Der Reaktionsmechanismus wurde von McConnell et al. (1971) mit der Chemie des Formaldehyds (HCHO) erweitert. Die Bedeutung der Peroxyradikale RO<sub>2</sub> für die troposphärische Chemie und ihr Einfluß auf die O<sub>3</sub>-Bildung wurde von Crutzen (1973) und Chameides und Walker (1973) erkannt. Damit waren die grundlegenden Mechanismen in der Troposphäre beschrieben, die in den folgenden Jahrzehnten mit der Chemie unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe erweitert wurden.

Die ersten erfolgreichen Messungen atmosphärischer OH-Radikale wurden in der Stratosphäre durchgeführt (Anderson, 1976). Die Detektion von troposphärischen OH-Radikalen scheiterte zu dieser Zeit an zu hohen Nachweisgrenzen und an der Überlagerung des Signals durch selbstgenerierte OH-Radikale (Perner et al., 1976; Ortgies, 1980). Erst mit den voranschreitenden Entwicklungen der 80er Jahre war es möglich, troposphärische OH-Konzentrationen erfolgreich zu quantifizieren (Hübler et al., 1984; Perner et al., 1987; Eisele und Tanner, 1991; Chan et al., 1990; Stevens et al., 1994). In den nachfolgenden Jahrzehnten wurden unterschiedliche Meßtechniken entwickelt und stetig verbessert, um die Chemie der OH-Radikale und somit die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre besser zu verstehen.

## 1.4.2 HO<sub>x</sub>-Produktion und HO<sub>x</sub>-Zyklisierung

### Primärproduktion von OH-Radikalen

Die Hauptquelle für OH-Radikale in der unbeeinflussten unteren Troposphäre ist die Ozonphotolyse und die nachfolgende Reaktion mit Wasserdampf (Levy, 1971). Durch Spaltung eines O<sub>3</sub>-Moleküls nach Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge  $\lambda < 320 \text{ nm}$  entsteht ein elektronisch angeregtes Sauerstoffatom O(<sup>1</sup>D). Die Anregungsenergie geht durch Stoßprozesse vor allem mit N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> verloren, wodurch der Übergang in den Grundzustand O(<sup>3</sup>P) erfolgt. Direkte elektronische Übergänge zurück in den Grundzustand über Aussendung eines Photons sind nach der Auswahlregel bezüglich der Spinquantenzahl verboten. Die Reaktion mit Sauerstoffmolekülen führt zur Rückbildung des O<sub>3</sub>-Moleküls:



Ein geringer Teil der angeregten O(<sup>1</sup>D)-Atome reagiert jedoch mit Wasser unter Bildung von zwei OH-Radikalen:



Das Verzweigungsverhältnis  $b_{\text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{OH}}$  ist unter anderem abhängig von der Wasserkonzentration:

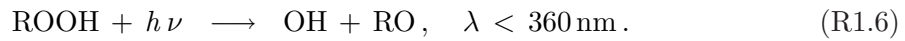
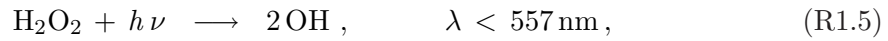
$$b_{\text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{OH}} = \frac{k_{\text{O}({}^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}} c(\text{H}_2\text{O})}{k_{\text{O}({}^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}} c(\text{H}_2\text{O}) + k_{\text{O}({}^1\text{D})+\text{O}_2} c(\text{O}_2) + k_{\text{O}({}^1\text{D})+\text{N}_2} c(\text{N}_2)} \quad (\text{G1.1})$$

mit  $k$  als jeweilige Reaktionskonstante. Bei einer Temperatur von 298 K und einem absoluten Wassergehalt von 1 % führen ca. 14 % der O(<sup>1</sup>D)-Atome zur Bildung von OH-Radikalen (Atkinson et al., 2004). Die Primärproduktionsrate der OH-Radikale ist somit bestimmt über die O<sub>3</sub>-Konzentration, die Photolysefrequenz  $J(\text{O}({}^1\text{D}))$  und den Wassergehalt:

$$\frac{dc(\text{OH})}{dt} = 2 b_{\text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{OH}} c(\text{O}_3) J(\text{O}({}^1\text{D})). \quad (\text{G1.2})$$

### Weitere OH-Quellen

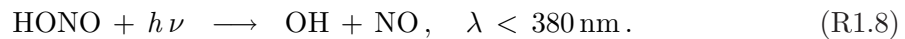
In der oberen Troposphäre verringert sich der Wassergehalt der Luft, so daß die Primärproduktion der OH-Radikale über R1.4 abnimmt. Die Photolyse von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und anderen organischen Peroxiden (ROOH) gewinnt hier als OH-Quelle mit zunehmender Höhe an Bedeutung:



Die Ozonolyse von Alkenen, Terpenen und weiteren Kohlenwasserstoffen führt ebenfalls zur Bildung von OH-Radikalen. Da diese Reaktionen unabhängig von der Sonneneinstrahlung sind, stellen sie eine wichtige Quelle für die OH-Produktion in der Nacht dar (Paulson und Orlando, 1996; Paulson et al., 1997; Tan et al., 2001b):



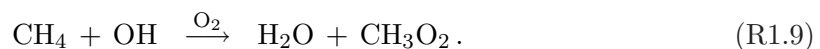
Eine weitere Quelle für OH-Radikale ist die Photolyse von salpetriger Säure (HONO):



Durch Reaktionen von Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  an Oberflächen bildet sich HONO, welches während der Nacht akkumulieren kann (Calvert et al., 1994; Kleffmann et al., 2005) und bei einsetzender Sonnenstrahlung zu OH und NO zerfällt. Während die HONO-Bildung über diesen Reaktionsmechanismus im wesentlichen nur in Bodennähe stattfindet, wurde in der freien Troposphäre bislang keine signifikante Produktion auf Aerosolen nachgewiesen.

### Methanoxidation und $\text{HO}_x$ -Zyklisierung

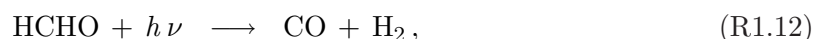
Eine globale Senke für OH-Radikale und einer der wichtigsten Abbauprozesse des Treibhausgases Methan ist die Reaktion (Nicolet, 1970; McConnell et al., 1971):



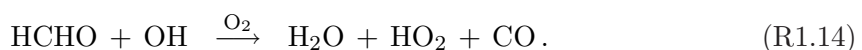
Das hierbei produzierte Methylperoxyradikal  $\text{CH}_3\text{O}_2$  reagiert in Gegenwart von Stickstoffmonoxid (NO) zu Formaldehyd (HCHO) und einem  $\text{HO}_2$ -Radikal:



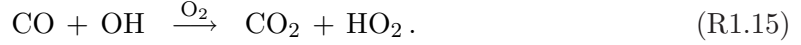
Formaldehyd hat eine mittlere Lebensdauer von wenigen Stunden (Lowe und Schmidt, 1983) und ist eine der wichtigsten Quellen für das Hydroxylperoxyradikal  $\text{HO}_2$ , welches bei dessen Photolyse (R1.13) gebildet wird:



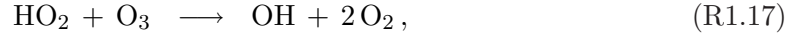
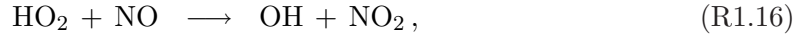
Durch Reaktion mit OH wird ebenfalls ein  $\text{HO}_2$ -Radikal erzeugt:



Die wichtigste Verlustreaktion des OH-Radikals im globalen Mittel ist neben der Methanoxidation (~ 30%) die Reaktion mit Kohlenmonoxid (CO) (~ 70%) (Hewitt und Harrison, 1985):

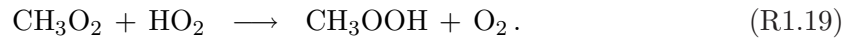
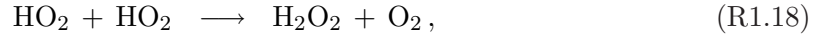


Beide Abbauprozesse liefern HO<sub>2</sub>-Radikale, die über die Reaktionen mit O<sub>3</sub> und NO:

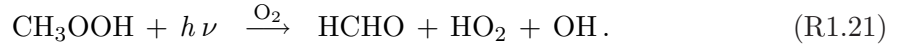


zur Rückbildung von OH-Radikalen führen. Damit bleiben diese durch Zyklierungsreaktionen dem System erhalten und stehen für weitere Oxidationsprozesse zu Verfügung. Das Verhältnis der Konzentrationen von HO<sub>2</sub> zu OH ist sensitiv bezüglich der NO-Konzentration und liegt in der Größenordnung  $c(\text{HO}_2)/c(\text{OH}) \approx 100$  für troposphärische Hintergrundkonzentrationen bei  $\chi(\text{NO}) < 5$  pptV (Tan et al., 2001a).

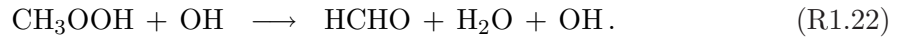
Die Konzentration von NO ist ein bedeutender Faktor für die Effizienz der Zyklierungsreaktionen von OH und HO<sub>2</sub>. Bei niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen ( $\chi_{\text{NO}} < 10$  pptV) ist die Kopplung zwischen beiden Radikalen über die Reaktion R1.16 gering, so daß nur wenige OH-Radikale über HO<sub>2</sub> zurückgewonnen werden. Es bilden sich bevorzugt Peroxide über Radikalselbstreaktionen, überwiegend durch Reaktionen mit HO<sub>2</sub>:



Die Photolyse der Peroxide führt zur Rückbildung von OH-Radikalen:

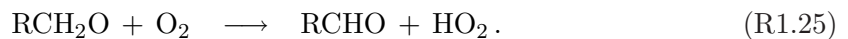
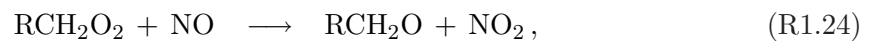
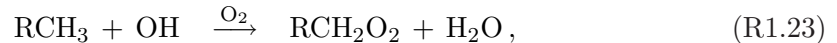


Gleichzeitig wird jedoch ein Teil der Peroxide über nasse und trockene Deposition aus dem System entfernt, der somit nicht mehr als HO<sub>x</sub>-Quelle zur Verfügung steht. Bei der Photolyse von Methylperoxid CH<sub>3</sub>OOH und bei der Reaktion mit OH entsteht zusätzlich Formaldehyd, welches wieder als Quelle für HO<sub>x</sub>-Radikale dienen kann:



Ein schematischer Überblick der troposphärischen HO<sub>x</sub>-Zyklierungsprozesse, sowie die wichtigsten Reaktionen der HO<sub>x</sub>-Radikale, ist in Abbildung 1.6 gegeben.

Neben den Verlustreaktionen von OH durch CO und CH<sub>4</sub> können lokal, regional sowie temporär Reaktionen mit anderen Substanzen überwiegen. So findet die Oxidation von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen (NMHC, engl.: nonmethane hydrocarbons) analog zur Reaktion R1.9 unter Bildung von Peroxyradikalen (RO<sub>2</sub>) statt:



Bei niedrigen NO-Konzentrationen überwiegt die Reaktion mit HO<sub>2</sub> unter Bildung von organischen Peroxiden:



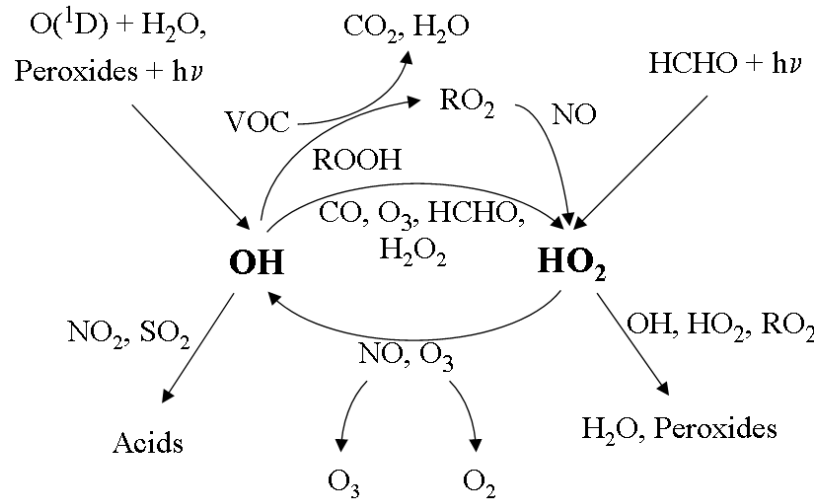


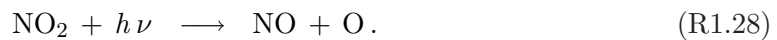
Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der HO<sub>x</sub>-Zyklierungsmechanismen in der Troposphäre.

Diese werden entweder über nasse und trockene Deposition aus dem System entfernt und führen zum Verlust von je zwei Radikalen oder photolysieren unter Bildung von OH-Radikalen:



Die Peroxidphotolyse als OH-Quelle gewinnt gegenüber der Primärproduktion R1.4 vor allem bei niedrigen Wasserkonzentrationen, wie beispielsweise in der oberen Troposphäre, an Bedeutung.

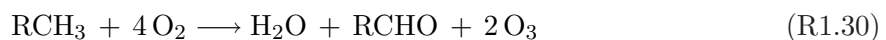
Unter niedrigen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen führen die Reaktionen R1.17, R1.23 und R1.26 zu einer Nettozerstörung von HO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub> und somit zur Herabsetzung der Selbstreinigungskraft der Atmosphäre. In Regimen mit mittleren NO<sub>x</sub>-Konzentrationen ( $\sim 0.5 - 2$  ppbV) ist die Kopplung zwischen den HO<sub>x</sub>-Radikalen stark genug, so daß das Gleichgewicht in Richtung der OH-Radikale verschoben ist. Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen entstehen hierbei über die Reaktionen R1.16 und R1.23 - R1.25 jeweils zwei NO<sub>2</sub>-Moleküle. Während des Tages sind diese gewöhnlich mit NO in einem photostationären Gleichgewicht:



Ihre Photolyse führt zur Bildung von O-Atomen, die mit Sauerstoffmolekülen Ozon bilden:



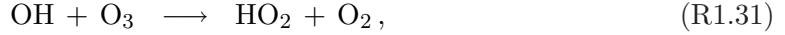
Die Nettobilanz, die sich aus den Reaktionen R1.16, R1.23 - R1.25 und R1.28 - R1.29 ergibt, lautet:



und führt zur Produktion von zwei Ozonmolekülen. HO<sub>x</sub>-Radikale und NO<sub>x</sub>-Moleküle (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) wirken hierbei als Katalysatoren. Bei ausreichenden NO-Konzentrationen

wird Ozon katalytisch aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen produziert, welches sich in der unteren Grenzschicht ansammelt und zu toxischen Konzentrationen akkumulieren kann.

Ozon ist eine wichtige Vorläufersubstanz bei der Bildung von OH-Radikalen. In der unbelasteten Atmosphäre wird der Verlust von O<sub>3</sub> durch dessen Photolyse nach den Reaktionen R1.1 und R1.4 bestimmt. Bei niedrigen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen (> 6 km) werden die Reaktionen mit HO<sub>2</sub> gemäß R1.17 und



bedeutend. Die Produktion von Ozon ist vorwiegend über die Reaktionen von HO<sub>2</sub> mit NO und RO<sub>2</sub> mit NO (R1.16, R1.24) gegeben. Das O<sub>3</sub>-Budget wird damit bestimmt über:

$$\frac{dc(\text{O}_3)}{dt} = P(\text{O}_3) - L(\text{O}_3) \quad (\text{G1.3})$$

mit der Produktionsrate  $P(\text{O}_3)$  und der Verlustrate  $L(\text{O}_3)$ :

$$P(\text{O}_3) = [k_{\text{HO}_2+\text{NO}} c(\text{HO}_2) + k_{\text{RO}_2+\text{NO}} c(\text{RO}_2)] c(\text{NO}), \quad (\text{G1.4})$$

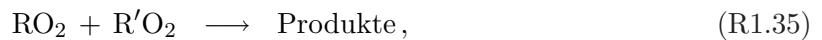
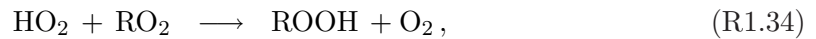
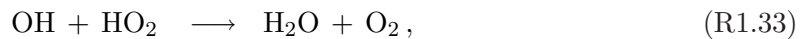
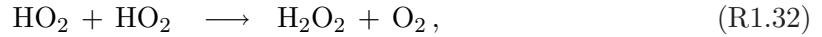
$$L(\text{O}_3) = b_{\text{O}(\text{1D})\rightarrow\text{OH}} \cdot J(\text{O}(\text{1D})) c(\text{O}_3) + \dots \\ + [k_{\text{HO}_2+\text{O}_3} c(\text{HO}_2) + k_{\text{OH}+\text{O}_3} c(\text{OH})] c(\text{O}_3). \quad (\text{G1.5})$$

Ein entscheidender Parameter für das Ozonbudget ist hierbei die NO-Konzentration. Sie bestimmt unter anderem den Übergang zwischen Ozonproduktion und -verlust. Bei typischen Mischungsverhältnissen während der GABRIEL-Kampagne<sup>2</sup> von  $\chi(\text{O}_3) = 20$  ppbV,  $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 2\%$ ,  $\chi(\text{OH}) = 0.5$  pptV,  $\chi(\text{HO}_2) = \chi(\text{RO}_2) = 60$  pptV,  $k_{\text{RO}_2+\text{NO}} = k_{\text{HO}_2+\text{NO}}$  und einer Photolysefrequenz  $J(\text{O}(\text{1D})) = 6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , die in der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald gemessen worden sind, liegt der Umkehrpunkt zwischen Ozonproduktion und -verlust bei  $\chi(\text{NO}) \approx 6$  pptV.

Bei hohen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (> 2 ppbV) wird die Verlustrate von OH durch Bildung von Salpetersäure bedeutend. Dies führt zu einer Entfernung von HO<sub>x</sub>-Radikalen aus dem System und limitiert die HO<sub>x</sub>-Zyklisierungsraten.

### 1.4.3 HO<sub>x</sub>-Senken

Terminierende Reaktionen der HO<sub>x</sub>-Zyklisierung sind Reaktionen, welche die beiden Radikale effektiv aus dem System entfernen. Dies sind vor allem Radikalselbstreaktionen:



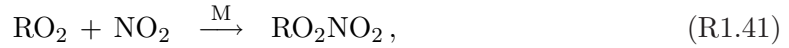
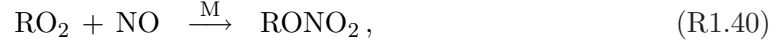
sowie die Bildung von Säuren:



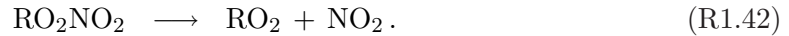
<sup>2</sup>engl.: Guyanans Atmosphere-Biosphere Exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet

Durch nasse und trockene Depositionsprozesse werden die entstehenden Produkte aus dem System entfernt, so daß nur ein Teil wieder als  $\text{HO}_x$ -Quelle zur Verfügung steht.

Die Bildung von Alkyl- und Peroxynitrat (RONO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) sind weitere Verlustreaktionen:



die aufgrund ihrer thermischen Instabilität ein Reservoir für Peroxyradikale darstellen:



Radikaldepositionen und heterogene Chemie sind weitere Prozesse, die als  $\text{HO}_x$ -Senken wirken.

#### 1.4.4 Beziehung zwischen $\text{HO}_x$ -Radikalen und $J(\text{O}^1\text{D})$

Die Hauptquelle für OH-Radikale in der unteren Troposphäre tagsüber ist im allgemeinen die Photolyse von Ozon und die nachfolgende Reaktion mit Wasser (R1.1, R1.4). Überwiegt die Primärproduktion die anderen OH-Quellen, so folgt die OH-Konzentrationen dem Verlauf der Photolysefrequenz  $J(\text{O}^1\text{D})$ . Für Gegenden mit geringen NO-, O<sub>3</sub>- und NMHC-Konzentrationen ist die Zyklierung von HO<sub>2</sub>- nach OH-Radikalen eingeschränkt, so daß die Produktions- und Verlustraten über die Reaktionen R1.1, R1.4, R1.9, R1.15 und R1.17 bestimmt werden:

$$P(\text{OH}) = 2 b_{\text{O}^1\text{D} \rightarrow \text{OH}} J(\text{O}^1\text{D}) c(\text{O}_3) + k_{\text{HO}_2 + \text{O}_3} c(\text{HO}_2) c(\text{O}_3), \quad (\text{G1.6})$$

$$L(\text{OH}) = k_{\text{CH}_4 + \text{OH}} c(\text{CH}_4) c(\text{OH}) + k_{\text{CO} + \text{OH}} c(\text{CO}) c(\text{OH}). \quad (\text{G1.7})$$

Dabei gilt für den Gleichgewichtszustand:

$$\frac{dc(\text{OH})}{dt} = P(\text{OH}) - L(\text{OH}) = 0. \quad (\text{G1.8})$$

Die OH-Konzentration ist über die Gleichungen G1.1, G1.6, G1.7 und G1.8 bestimmt und lautet mit  $2 b_{\text{O}^1\text{D} \rightarrow \text{OH}} J(\text{O}^1\text{D}) c(\text{O}_3) \ll k_{\text{HO}_2 + \text{O}_3} c(\text{HO}_2) c(\text{O}_3)$  und  $k_{\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}} c(\text{H}_2\text{O}) \ll k_{\text{O}^1\text{D} + \text{O}_2} c(\text{O}_2) + k_{\text{O}^1\text{D} + \text{N}_2} c(\text{N}_2)$ :

$$c(\text{OH}) = \frac{2 J(\text{O}^1\text{D}) c(\text{O}_3) c(\text{H}_2\text{O}) k_{\text{O}^1\text{D} + \text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{O}^1\text{D} + \text{M}} c(\text{M}) [k_{\text{CH}_4 + \text{OH}} c(\text{CH}_4) + k_{\text{CO} + \text{OH}} c(\text{CO})]}, \quad (\text{G1.9})$$

wobei  $\text{M} = \text{O}_2, \text{N}_2$ . Im allgemeinen unterliegt die Photolysefrequenz  $J(\text{O}^1\text{D})$  aufgrund von Wolken und Aerosoldichte stärkeren Variationen im Vergleich zu den OH-Senken, so daß ein lineares Verhalten zwischen  $c(\text{OH})$  und  $J(\text{O}^1\text{D})$  zu beobachten ist (Ehhalt und Rohrer, 2000; Holland et al., 2003; Rohrer und Berresheim, 2006). Wird die Variabilität von O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O, beispielsweise in Abhängigkeit von der Höhe, mitberücksichtigt, so ist eine Proportionalität zwischen OH-Konzentration und Primärproduktion nach Gleichung G1.2 unter Hintergrundbedingungen zu verzeichnen.

Die Konzentrationen der HO<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Radikale ergeben sich über die Reaktionen R1.9, R1.15, R1.17, R1.19 und R1.32:

$$P(\text{HO}_2) = k_{\text{CO}+\text{OH}} c(\text{CO}) c(\text{OH}), \quad (\text{G1.10})$$

$$L(\text{HO}_2) = k_{\text{HO}_2+\text{O}_3} c(\text{HO}_2) c(\text{O}_3) + 2 k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} c^2(\text{HO}_2) + k_{\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2} c(\text{HO}_2) c(\text{CH}_3\text{O}_2), \quad (\text{G1.11})$$

$$P(\text{CH}_3\text{O}_2) = k_{\text{CH}_4+\text{OH}} c(\text{CH}_4) c(\text{OH}), \quad (\text{G1.12})$$

$$L(\text{CH}_3\text{O}_2) = k_{\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2} c(\text{HO}_2) c(\text{CH}_3\text{O}_2), \quad (\text{G1.13})$$

wobei die Radikalsenken durch Radikalselbstreaktionen bestimmt werden. Aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer befinden sich die Radikale ( $X = \text{OH}, \text{HO}_2, \text{CH}_3\text{O}_2$ ) im Gleichgewichtszustand, so daß für die Gesamtradikalkonzentration folgendes gilt:

$$\frac{d(\sum c(X))}{dt} = 2 b_{\text{O}^{(1\text{D})}\rightarrow\text{OH}} J(\text{O}^{(1\text{D})}) c(\text{O}_3) - 2 k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} c^2(\text{HO}_2) - 2 k_{\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2} c(\text{HO}_2) c(\text{CH}_3\text{O}_2) = 0. \quad (\text{G1.14})$$

Unter der Annahme, daß  $c(\text{HO}_2) = c(\text{CH}_3\text{O}_2)$  und  $k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2} = k_{\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{O}_2}$ , ergibt sich für die HO<sub>2</sub>-Konzentration:

$$c(\text{HO}_2) = \left( \frac{b_{\text{O}^{(1\text{D})}\rightarrow\text{OH}} J(\text{O}^{(1\text{D})}) c(\text{O}_3)}{2 k_{\text{HO}_2+\text{HO}_2}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{G1.15})$$

Hierbei zeigt die HO<sub>2</sub>-Konzentration eine reziprok-quadratische Abhängigkeit mit der OH-Produktionsrate (G1.2) unter Hintergrundbedingungen (Penkett et al., 1997).

## 1.5 Modellierung

Computermodelle der Atmosphäre dienen dem Verständnis ihrer physikalischen und chemischen Prozesse. Sie ermöglichen, die Auswirkungen von unterschiedlichen Einflüssen vorherzusagen und die Änderung auf ihre chemische Zusammensetzung und klimatischen Entwicklungen zu beschreiben. Dabei hängt die Zuverlässigkeit der Ergebnisse davon ab, wie präzise die mathematischen Gleichungen die Realität wiedergeben. Die Validierung der Modelle geschieht hierbei über Messungen. Signifikante Abweichungen weisen auf eine inkorrekte oder unvollständige Beschreibung der Prozesse hin, die eine genaue Analyse erfordern.

Die Komplexität der atmosphärischen Vorgänge macht eine Entkopplung der chemischen und meteorologischen Prozesse notwendig, um deren spezifischen Einfluß auf die Atmosphäre zu untersuchen. Zur Überprüfung der chemischen Prozesse dienen im allgemeinen photochemische Boxmodelle, mit denen die chemische Prozessierung eines Luftpaketes unter Vernachlässigung dynamischer Vorgänge analysiert wird. Die kurze Lebensdauer der HO<sub>x</sub>-Radikale in der Troposphäre bewirkt, daß ihre Konzentrationen von den lokalen Konzentrationen längerlebiger Spurengase, wie O<sub>3</sub>, VOCs und NO<sub>x</sub>, abhängen und nur indirekt von Transportprozessen beeinflusst werden. Somit sind photochemische Boxmodellierungen der HO<sub>x</sub>-Radikale im Zusammenhang mit ihren Messungen geeignete Mittel, das Verständnis der chemischen Prozesse in der Atmosphäre für eine Vielzahl unterschiedlicher Bedingungen zu prüfen. Die Ergebnisse geben Aufschluß über den Kenntnisstand der Vorgänge, die unter anderem das Oxidationsvermögen der Atmosphäre bestimmen.



Messungen von troposphärischen  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen werden seit Beginn der 80er Jahre erfolgreich vorgenommen (z. B. Perner et al. (1987)). Seitdem wurde eine Vielzahl an Feldmeßkampagnen in unterschiedlichen Regionen, wie beispielsweise in stark verschmutzten städtischen Gebieten, in mäßig verschmutzten Regionen ländlicher Gebiete und in Gebieten mit sauberer Luft, durchgeführt. Photochemische Boxmodellierungen zeigen, daß die Prozesse für die  $\text{HO}_x$ -Produktion, deren Zyklierung wie auch deren Verlust unterschiedlichen Einflüssen unterliegen. In städtischen Gebieten wurden die gemessenen  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen teilweise um einen Faktor 2 (Martinez et al., 2003; Emmerson et al., 2005) für das OH-Radikal und einen Faktor 6 für das  $\text{HO}_2$ -Radikal (Ren et al., 2006) durch die Modellrechnungen unterschätzt. Aber auch Überschätzungen von 1.5 - 2 für OH (George et al., 1999; Platt et al., 2002) und 1.4 für  $\text{HO}_2$  (Platt et al., 2002) wurden gefunden. In bewaldeten Gebieten liegen die modellierten unterhalb der gemessenen OH-Konzentrationen (Tan et al., 2001b; Carslaw et al., 2001). In Küstengebieten hingegen stimmten die beobachteten und simulierten OH-Konzentrationen überein, jedoch wurden die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen um einen Faktor 2 durch das Modell überschätzt (Sommariva et al., 2005). Messungen in der oberen Troposphäre zeigten eine Unterschätzung der OH-Konzentration um einen Faktor 1.8 und der  $\text{HO}_2$ -Konzentration um einen Faktor 1.2 (Olson et al., 2004).

Die verschiedenen Ergebnisse spiegeln zum einen das unterschiedliche Verhalten der  $\text{HO}_x$ -Radikale und deren Beschreibung unter unterschiedlichen Meßbedingungen wieder. Zum anderen wurden verschiedenartige Boxmodelle verwendet, in denen unterschiedliche Randbedingungen eingingen. Bei Boxmodellsimulationen werden im allgemeinen die für das  $\text{HO}_x$ -Budget wichtigen gemessenen Größen dem Modell als feste Parameter übergeben. Dies bewirkt eine Abhängigkeit der Modellergebnisse von den Eingangsparametern, so daß Diskrepanzen zwischen Modell und Beobachtung zum Teil auf nicht gemessene Substanzen zurückgeführt werden können. So haben Eisele et al. (1994) gezeigt, daß es bei Vernachlässigung von NMHC's in deren Modell zu einer Überschätzung um einen Faktor 4 der beobachteten OH-Konzentration kommt. Bei der Folgekampagne wurden zusätzlich Kohlenwasserstoffe gemessen, die in die Boxmodellierungen miteinbezogen wurden und zu einer herabgesetzten Überschätzung eines Faktors 2 führten (McKeen et al., 1997b). Durch Hinzunahme weiterer nicht gemessener höherer Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_{10}$ -Pinene) im chemischen Mechanismus des Modells konnte die Diskrepanz zwischen Modell und Messung aufgehoben werden. Die Modellbeschreibung aller wichtigen Quellen und Senken der  $\text{HO}_x$ -Radikale wird bei den längerlebigen Spurenstoffen durch den Einfluß von Transport- und Depositionsprozessen bestimmt, so daß für Modellvorhersagen diese Vorgänge möglichst genau bekannt sein müssen. Vor allem in Regionen mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen wird die Aussagefähigkeit der Modellergebnisse durch die Anzahl an gemessenen Substanzen limitiert. Aber auch Vereinfachungen des chemischen Mechanismus, unbekanntere Reaktionsmechanismen, sowie Unsicherheiten der kinetischen Reaktionskonstanten sind weitere Ursachen für die Diskrepanz zwischen Modell und Beobachtung. Durch Berücksichtigung der Photolysereaktionen von Peroxiden und Aceton in der oberen Troposphäre konnten beispielsweise die  $\text{HO}_2$ -Modellsimulationen für die obere Troposphäre verbessert werden (McKeen et al., 1997a; Jaeglé et al., 1997). Neueste Messungen zeigen jedoch, daß auch die Acetonphotolyse keine ausreichende Erklärung liefern kann (Nádasdi et al., 2007), so daß nicht nur hier weiterer Forschungsbedarf im Bereich der  $\text{HO}_x$ -Chemie besteht.



## 1.6 Feldmeßkampagne GABRIEL

Die Feldmeßkampagne GABRIEL (engl.: Guyanans Atmosphere-Biosphere Exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet) wurde über den tropischen Regenwäldern Südamerikas durchgeführt, um den Einfluß der VOC-Emissionen auf das HO<sub>x</sub>-Budget zu untersuchen. Das am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelte HO<sub>x</sub>-Instrument HORUS (engl.: HhydrOxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy) wurde für Flugzeugmessungen modifiziert und erfolgreich eingesetzt. Die ersten HO<sub>x</sub>-Messungen über einem tropischen Regenwald zeigen Konzentrationen, die höher liegen als photochemische Boxmodellierungen voraussagen. Dies führt zu einem höheren beobachteten Oxidationsvermögen der Atmosphäre über den tropischen Regenwäldern, als bislang die Vorhersagen von globalen Modellen vermuten ließen (Lelieveld et al., 2002, 2008). Die Ergebnisse von GABRIEL modifizieren das bisherige Verständnis von den Vorgängen in den photochemisch aktiven tropischen Regionen, die eine zentrale Rolle für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre spielen.



## 2 Radikal-Meßinstrument HORUS

### 2.1 Meßmethoden

#### 2.1.1 Detektion von OH-Radikalen in der Atmosphäre

OH-Radikale sind hochreaktive Substanzen mit einer troposphärischen Lebensdauer  $< 1$  s und mittleren Konzentrationen von  $10^5$  bis  $10^7$  molec  $\text{cm}^{-3}$ . Dies stellt hohe Anforderungen an die Meßinstrumente, insbesondere müssen sie eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität aufweisen. Diese Herausforderungen wurden in den letzten Jahrzehnten von mehreren Forschungsgruppen angenommen, die unterschiedliche Methoden zur Detektion troposphärischer  $\text{HO}_x$ -Radikale entwickelten.

#### Radiokarbon- $^{14}\text{C}$ O-Methode

Die radiochemische  $^{14}\text{C}$ O-Methode basiert auf der Annahme, daß die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) ausschließlich über die Reaktion mit OH stattfindet (Campbell et al., 1979; Felton et al., 1988). Nach Zugabe von geringen Mengen an isotoopenmarkierten  $^{14}\text{C}$ O zur Luftprobe und anschließendem Ausfrieren des entstehenden  $\text{CO}_2$ , wird die Konzentration von  $^{14}\text{C}$ O und  $^{14}\text{C}$ O $_2$  mit Hilfe eines Gasproportionalzählers ermittelt. Diese geben bei bekannter Reaktionsrate  $k_{\text{CO}+\text{OH}}$  Aufschluß über die OH-Konzentration. Die  $^{14}\text{C}$ O-Methode ist eine absolute Meßtechnik, die keine Kalibrierung erfordert. Nachteile sind die separate Behandlung der einzelnen Luftproben und lange Integrationszeiten (2 - 5 min). Die Nachweisgrenze liegt bei  $2 \cdot 10^5$  molec  $\text{cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 2 min.

#### Chemische Konversion

Die reaktiven OH-Radikale werden durch chemische Reaktionen in längerlebige Substanzen überführt, deren Nachweis technisch einfacher möglich ist. Eine in der Troposphärenforschung verwendete Methode ist die Oxidation von 2-Hydroxybenzencarbonsäure (Salicylsäure, OHBA) durch OH zu 2,5-Dihydroxybenzencarbonsäure (2,5-DHBA). Die Edukt- und Produktkonzentrationen werden über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Fluorimetrie bestimmt (Chen und Mopper, 2000; Ren et al., 2001; Salmon et al., 2004). Bei bekannter Reaktionskonstante  $k_{\text{OHBA}+\text{OH}}$  und Anfangskonzentration von OHBA wird darüber die OH-Konzentration ermittelt. Die Integrationszeiten liegen bei 45 - 90 min mit einer Nachweisgrenze von 3 bis  $6 \cdot 10^5$  molec  $\text{cm}^{-3}$ . Konkurrenzreaktionen von OHBA mit anderen Spurengasen (zum Beispiel  $\text{O}_3$ , NO,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) machen diese Methode anfällig für Interferenzen, die vor allem in verschmutzter Luft die Messung von OH-Radikalen überlagern.

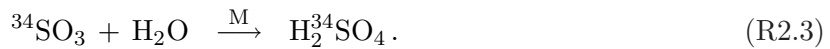
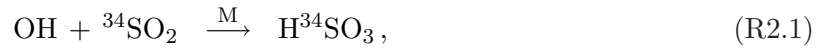
#### „Spin Trapping“-Methode

„Spin Trapping“ (engl.: Spin-Falle) und nachfolgende Elektronenspinresonanzmessung (ESR) ist eine Methode zum Nachweis von Substanzen mit ungepaarten Elektronenpaaren, die von

Janzen et al. (1978) für Hydroxylmessungen in wässrigen Lösungen angewendet wurde. Watanabe et al. (1982) wandte dieses Verfahren für atmosphärische OH-Messungen an. Als Matrix wird ein Filter mit der Substanz  $\alpha$ -4-pyridyl-n-tert-butylnitron- $\alpha$ -1-oxid (4-POBN) verwendet. In diesem Filter werden die OH-Radikale unter Bildung eines spinstabilisierten Addukts (Hydroxy-Addukt von 4-POBN) eingeschlossen. Das Addukt wird anschließend im Labor mittels ESR-Methode gemessen oder durch chemische Reaktionen quantitativ in eine weitere Substanz überführt, die für gaschromatographische und massenspektroskopische Messungen geeignet ist. Die gewonnenen Spektren erlauben einen Rückschluß auf die OH-Konzentrationen. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei  $5 \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 20 min.

### Chemische Ionisationsmassenspektrometrie - CIMS

Die chemische Ionisationsmassenspektrometrie (CIMS, engl: Chemical Ionisation Mass Spectroscopy) zur Detektion von OH-Radikalen basiert auf der Konversion von OH zu Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Eisele und Tanner, 1991; Tanner und Eisele, 1995; Tanner et al., 1997; Berresheim et al., 2002). Der zu vermessenden Luftprobe wird am Einlaß des Meßinstruments das isotoopenmarkierte Schwefeldioxid  $^{34}\text{SO}_2$  zugegeben, welches über mehrere Reaktionsschritte Schwefelsäure  $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$  bildet:



Die Reaktionszeit liegt hierbei mit wenigen ms unter der troposphärischen Lebensdauer von OH-Radikalen. Der Anteil des stabilen Schwefelisotops  $^{34}\text{S}$  am natürlichen Vorkommen liegt bei 4 % (Eisele und Tanner, 1991), so daß eine Unterscheidung zwischen der atmosphärischen und der gebildeten Schwefelsäure möglich ist. Die Ionisierung von  $\text{H}_2^{34}\text{SO}_4$  erfolgt durch eine Ladungstransferreaktion mittels Nitrationen  $\text{NO}_3^-$ , welche in einem Komplex mit Salpetersäure vorliegen:



Der gebildete Komplex  $\text{H}^{34}\text{SO}_4^- \bullet \text{HNO}_3$  wird in einer Kollisionskammer fragmentiert und das Verhältnis  $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  wird mit einem Massenspektrometer vermessen. Die Konzentration der OH-Radikale ist proportional zur Konzentration von  $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$ . Aufgrund der Unsicherheiten der einzelnen Reaktionskonstanten wird die Genauigkeit der CIMS-Instrumente über die Kalibrierung des Instruments mit einer bekannten OH-Konzentration verbessert. Die Nachweisgrenze liegt bei  $10^5 \text{ molec cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 5 min.

### Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie - DOAS

Die differentielle Absorptionsspektroskopie DOAS (engl.: differential optical absorption spectroscopy) basiert auf der Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge durch die in der Atmosphäre vorkommenden Moleküle. Die Grundlage bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\sigma_{\text{OH}}(\lambda) c(\text{OH}) l}$$

mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{OH}}(\lambda)$  des OH-Radikals bei der Wellenlänge  $\lambda$ , der Weglänge  $l$  und den Lichtintensitäten  $I_0$  und  $I$  vor und nach der Transmission des Lichts durch die Luft. Für die schmalen Absorptionslinien der OH-Radikale werden als Lichtquelle durchstimmbare Laser verwendet, die mit Hilfe von Spiegeln über weite Wege mehrfach reflektiert werden können (Perner et al., 1976; Hübler et al., 1984; Platt et al., 1988; Dorn et al., 1995). Das Absorptionsspektrum wird mit Hilfe eines hochauflösenden Spektrographen aufgezeichnet und anschließend das OH-Spektrum extrahiert.

Da es sich bei DOAS um eine absolute Meßmethode handelt, ist keine Kalibrierung notwendig. Die Genauigkeit der OH-Messungen ergibt sich vorwiegend aus der Unsicherheit des Wirkungsquerschnitts  $\sigma_{\text{OH}}(\lambda)$  und liegt bei  $\sim 7\%$  (Dorn et al., 1995). Daher dient DOAS oft als Vergleichsstandard für andere OH-Meßmethoden. Die Nachweisgrenze beträgt  $\sim 1.5 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  bei 200 s und wird durch die Länge des Lichtwegs, sowie durch die Streuung an Aerosolen und durch die Absorption anderer Spurenstoffe limitiert. Interferenzen durch selbstproduzierte OH-Radikale im Lichtweg liegen im allgemeinen unter der Detektionsgrenze.

### Laserinduzierte Fluoreszenzmeßtechnik (LIF)

Eine selektive Meßmethode ist das Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF, engl.: laser induced fluorescence). Hierbei werden die Moleküle mit einer bestimmten Wellenlänge angeregt und die darauffolgende Fluoreszenz detektiert. Die ersten durchgeführten Messungen atmosphärischer OH-Radikale erfolgten über die Anregung des Grundzustands  $X^2\Pi_1(v'' = 0)$  in den angeregten rovibronischen Zustand  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$  bei einer Wellenlänge  $\lambda = 282.58 \text{ nm}$  (Wang und Davis, 1974). Der Übergang zurück in den Grundzustand erfolgt schließlich über unterschiedliche Rotations- und Vibrationszustände mit hohen Fluoreszenzintensitäten in einem Wellenlängenbereich von 307 - 315 nm.

Neben der Emission von Photonen verlieren die angeregten OH-Radikale ihre Energie strahlungslos durch Stoßprozesse mit Luftmolekülen. Unter Normalbedingungen<sup>3</sup> finden Stoßprozesse auf einer Zeitskala von  $\sim 1 \text{ ns}$  statt, während die natürliche Lebensdauer der Fluoreszenz  $\sim 700 \text{ ns}$  beträgt. Die hohe Stoßrate bewirkt, daß die Abgabe der Energie bevorzugt strahlungslos durch Kollisionen mit den Luftmolekülen stattfindet und zu einer geringeren Fluoreszenzausbeute führt (Heard und Pilling, 2003).

Als Lichtquelle für die ersten LIF-Messungen von OH-Radikalen diente ein kontinuierlich betriebener Farbstofflaser mit einer Wellenlänge von  $\sim 282 \text{ nm}$ . Hohe Hintergrundsignale, hervorgerufen durch die Streuung des einfallenden Laserlichts an den Wänden der Detektionsszelle, an Aerosolen oder Luftmolekülen, limitierten zusätzlich die Sensitivität des Instruments, so daß eine Nachweisgrenze von  $5 \cdot 10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$  erreicht werden konnte (Wang und Davis, 1974).

Eine weitere Schwierigkeit bei der Messung troposphärischer OH-Konzentrationen mit LIF ist die Erzeugung von lasergenerierten OH-Radikalen im bestrahlten Volumen. Analog zur Primärproduktion von OH-Radikalen in der Troposphäre (s. Reaktionen R1.1 und R1.4) findet innerhalb der Meßzelle die Photolyse von Ozon durch Absorption von Laserphotonen statt. Anschließende Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit atmosphärischen Wasserdampf führt zur Bildung von OH-Radikalen. Ist die Aufenthaltszeit der Luftprobe im bestrahlten Bereich ausreichend lang, so daß ein durch Laserlicht erzeugtes OH-Radikal mit ei-

<sup>3</sup> $p = 1013 \text{ hPa}$ ,  $T = 20^\circ \text{ C}$ .

nem weiteren Photon angeregt werden kann, kommt es zur Überlagerung der Fluoreszenzsignale der atmosphärischen und lasergenerierten OH-Radikale. Hierbei ist die Menge an selbstgenerierten OH-Radikalen unter anderem vom Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{O}_3}(\lambda)$  von Ozon und der Quantenausbeute  $y_{\text{O}(\text{}^1\text{D})}(\lambda)$  von  $\text{O}(\text{}^1\text{D})$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  abhängig. Bei  $\lambda = 282 \text{ nm}$  beträgt  $\sigma_{\text{O}_3}(282 \text{ nm}) = 3.40 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986) und  $y_{\text{O}(\text{}^1\text{D})}(282 \text{ nm}) = 0.9$  (Atkinson et al., 2004), hingegen für  $\lambda = 308 \text{ nm}$  die Werte niedriger liegen mit einem Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_{\text{O}_3}(308 \text{ nm}) = 1.48 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986) und einer Quantenausbeute  $y_{\text{O}(\text{}^1\text{D})}(308 \text{ nm}) = 0.793$  (Atkinson et al., 2004). Der Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums in der Troposphäre beginnt bei  $\lambda > 290 \text{ nm}$ . Bedingt durch den höheren Wirkungsquerschnitt und der höheren Quantenausbeute bei  $\lambda = 282 \text{ nm}$ , bewirkt der hohe Photonenfluß des Lasers, daß die OH-Selbstproduktion die atmosphärischen Konzentrationen deutlich übersteigen kann. Dies führt zu einer Limitierung der Nachweisgrenze für atmosphärischen OH-Messungen (Ortgies, 1980).

Die lasergenerierte OH-Interferenz ist hierbei abhängig vom Wassergehalt der Luft. Bei niedrigen Wasserkonzentrationen ( $< 5 \text{ ppmV}$ ), wie sie zum Beispiel in der Stratosphäre vorherrschen, ist die lasergenerierte OH-Produktion vermindert, so daß die LIF-Messungen im Bereich der Stratosphäre und der unteren Mesosphäre gute Erfolge erzielen konnten (Anderson, 1976; Stimpfle und Anderson, 1988). Der niedrige Druck in diesen Bereichen der Atmosphäre bewirkt zusätzlich eine Reduzierung der Stoßprozesse und somit eine höhere Fluoreszenzausbeute. Da mit LIF eine sehr selektive Meßtechnik zur Verfügung stand, wurde das Verfahren in den darauffolgenden Jahren stetig weiterentwickelt. Mit der LIF-FAGE-Methode (engl.: laser induced fluorescence - fluorescence assay by gas expansion) wurde schließlich die OH-Messung unter troposphärischen Bedingungen möglich.

### Laserinduzierte Fluoreszenz im Niederdruckbereich (LIF-FAGE)

Eine der wichtigsten Weiterentwicklungen der LIF-Technik war die Reduktion des Drucks in der Meßzelle auf wenige hPa (Hard et al., 1984, 1986). Die geringere Dichte reduziert die Konzentration an Ozon- und Wassermolekülen und somit die Bildung der lasergenerierten OH-Radikale. Weiterhin steigt die freie Weglänge der Gasmoleküle in der Meßzelle an, so daß der strahlungslose Energieverlust der angeregten OH-Radikale durch Stoßprozesse minimiert und die Fluoreszenzausbeute erhöht wird. Zusätzlich wird dadurch das durch Rayleigh- und Miestreuung hervorgerufene Hintergrundsignal reduziert. Diese Vorteile überwiegen die geringere OH-Konzentration in der Meßzelle bei weitem, so daß die Sensitivität im Vergleich zur ursprünglichen LIF-Meßtechnik erheblich gesteigert werden konnte. Mittlerweile wird die FAGE-Methode mittels LIF für troposphärische Messungen von vielen Gruppen angewendet (Holland et al., 1995; Mather et al., 1997; Kanaya et al., 2001; Faloona et al., 2004; Heard, 2006; Dusanter et al., 2008a).

Bei den heutigen troposphärischen LIF-FAGE-Instrumenten geschieht die Anregung des OH-Radikals aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand über den elektronischen Übergang  $\text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0) \rightarrow \text{A}^2\Sigma^+(v' = 0)$  im Bereich von 308 nm. Mit hohen Fluoreszenzintensitäten im Wellenlängenbereich von 307 - 315 nm findet hier die Detektion des Fluoreszenzlichts statt (Chan et al., 1990). Die Verwendung von Laserlicht der Wellenlänge 308 nm führt zu einer Reduzierung der  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Interferenz um einen Faktor von etwa 0.04. Verursacht wird dies durch den geringeren  $\text{O}_3$ -Absorptionsquerschnitt und der geringeren  $\text{O}(\text{}^1\text{D})$ -Quantenausbeute (siehe obiger Abschnitt: Laserinduzierte Fluoreszenzmeßtechnik).

Vor allem aber führt die Anregung bei 308 nm zu einem höheren Fluoreszenzsignal, bedingt durch den etwa 4 mal größeren Absorptionsquerschnitt des OH-Radikals bei 308 nm im Vergleich zur Anregung bei 282 nm (Chan et al., 1990). Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnitts für das OH-Radikal bei 308 nm ( $\sigma_{\text{OH}}(Q_1(2)) = 0.94 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) wird eine Sättigung des (0,0)-Übergangs schnell erreicht, so daß die Sensitivität durch größere Laserleistung nicht weiter erhöht werden kann.

Der Durchbruch der LIF-FAGE-Meßmethode kam mit der Anwendung von gepulsten Laserstrahlen. Durch den reduzierten strahlungslosen Energieverlust über Stoßprozesse bei niedrigen Drücken erhöht sich die Lebensdauer des angeregten Zustands. Dadurch wird ein zeitliches Separieren des Fluoreszenzsignals von der Rayleigh-, Mie- und Kammerstreuung des Laserpulses durch Verwendung schneller Elektronik möglich und das Hintergrundsignal minimiert. Durch schnellen Austausch der Luftprobe zwischen zwei Laserpulsen wird die  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Interferenz reduziert und durch die Aufteilung der Laserenergie auf mehrere tausend Pulse zusätzlich vermindert. Die Nachweisgrenze der heutigen LIF-FAGE-Instrumente liegt um die  $10^5 \text{ molec cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 30 s.

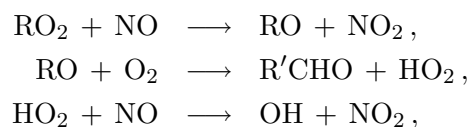
### 2.1.2 Detektion von $\text{HO}_2$ -Radikalen in der Atmosphäre

#### $\text{HO}_2$ - Matrix-Isolations-Elektronenspinresonanz (MIESR)

Das Verfahren der Matrix-Isolations-Elektronenspinresonanz (MIESR, engl.: matrix isolation electron spin resonance) ist bislang die einzige selektive Methode für die direkte Messung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen (Mihelcic et al., 1978, 1990). Die Luft wird durch eine kritische Düse in eine Niederdruckregion angesaugt, wo sie auf einen Kühlfinger, der von einer  $\text{D}_2\text{O}$ -Eismatrix bei  $-196^\circ\text{C}$  umgeben ist, aufprallt. Auf dieser Matrix frieren die Radikale aus und im Labor wird die gewonnene Probe mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie untersucht. Eine gleichzeitige Messung von  $\text{RO}_2$ -Radikalen,  $\text{NO}_3$  und  $\text{NO}_2$  ist hierbei ebenfalls möglich (Mihelcic et al., 1985). Obwohl die Elektronenspinresonanzspektroskopie eine absolute Meßtechnik darstellt, wird das Instrument mit bekannten Konzentrationen der zu messenden Substanzen kalibriert, um beispielsweise Radikalverluste am Einlaß zu berücksichtigen. Nachteile dieser Methode sind die langen Integrationszeiten ( $\sim 30 \text{ min}$ ) und die Limitierung der Messung durch die Anzahl an Kühlfingern. Es wird eine Detektionsgrenze von  $2.5 \cdot 10^7 \text{ molec cm}^{-3}$  bei einer Integrationszeit von 30 min erreicht.

#### $\text{HO}_2$ - CIMS

$\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikale werden durch chemische Konvertierung in OH-Radikale überführt, die wiederum mittels chemischer Ionisationsmassenspektrometrie detektiert werden (Reiner et al., 1997, 1999; Cantrell et al., 2003). Durch Zugabe von  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$  entstehen gemäß den Reaktionen R1.16, R1.24 und R1.25 OH-Radikale:



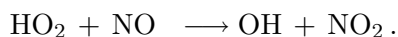
die durch Zugabe von  $\text{SO}_2$  zu Schwefelsäure reagieren (s. Abschnitt 2.1.1: Chemische Ionisationsmassenspektrometrie). Während das Hintergrundsignal der atmosphärischen Schwefelsäure bei der Messung der OH-Konzentration berücksichtigt werden muß, kann bei der

Messung von HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>-Radikale aufgrund ihrer ~ 100 mal höheren Konzentration auf die Isotopenmarkierung mittels <sup>34</sup>S verzichtet werden.

Die Konversionseffizienz von RO<sub>2</sub> nach OH ist von der Menge an O<sub>2</sub>, NO und SO<sub>2</sub>, die der Luftprobe beigemischt wird, abhängig. Die selektive Messung von HO<sub>2</sub>-Radikalen wird durch Zugabe von N<sub>2</sub> statt O<sub>2</sub> möglich. Dann steht für Reaktion R1.25 nur der atmosphärische O<sub>2</sub>-Gehalt zur Verfügung, so daß weniger RO<sub>2</sub>- in HO<sub>2</sub>-Radikale überführt werden. Damit wird Schwefelsäure über die Reaktionen R2.1 - R2.3 zu 70 – 85 % aus atmosphärischen HO<sub>2</sub>-Radikalen gebildet. Die Nachweisgrenze liegt bei 7 · 10<sup>5</sup> molec cm<sup>-3</sup> bei einer Integrationszeit von 1 min.

## HO<sub>2</sub> - LIF

Der Nachweis von HO<sub>2</sub>-Radikalen mittels der LIF-FAGE-Methode geschieht über die Detektion von OH-Radikalen (Hard et al., 1984; Holland et al., 1995; Mather et al., 1997; Kanaya et al., 2001; Faloon et al., 2004; Heard, 2006), die im Abschnitt 2.1.1 beschrieben wurde. Hierbei werden die HO<sub>2</sub>-Radikale durch Zugabe von NO nach der Reaktion R1.16 zu OH-Radikalen reduziert:



Gewöhnlich geschieht die Detektion der HO<sub>2</sub>-Radikale durch Verwendung einer zweiten Meßzelle, die parallel zur OH-Meßzelle oder direkt hinter ihr angeordnet ist. Über einen Injektor wird vor der HO<sub>2</sub>-Meßzelle NO in einem Mischungsverhältnis von ~ 1000 ppmV zugegeben. Dieses hohe Mischungsverhältnis ist bei der kurzen Aufenthaltsdauer (~ 10 ms) der Luftprobe vor Erreichen der Meßzelle notwendig, um die fast vollständige Konvertierung von HO<sub>2</sub>- zu OH-Radikalen vor der Anregung durch den Laserstrahl zu ermöglichen. Es werden typische Konversionseffizienzen von 95 % erreicht. Weitaus größere NO-Konzentrationen führen zu unerwünschter HONO-Bildung nach Reaktion R1.36, die allerdings aufgrund des niedrigen Drucks verlangsamt abläuft. Bei den verwendeten NO-Mischungsverhältnissen beträgt der Verlust an OH-Radikalen über die Bildung von HONO hierbei weniger als 10 % (Atkinson et al., 2004).

Die Reaktion der Peroxyradikale RO<sub>2</sub> mit NO führt nach den Reaktionen R1.16, R1.24 und R1.25 zur Bildung von HO<sub>2</sub>. Allerdings ist die Reaktion RO + O<sub>2</sub> (R1.25) bei niedrigen Drücken sehr langsam (Atkinson et al., 2005), so daß ihr Anteil an der atmosphärischen HO<sub>2</sub>-Konzentration unter 5% liegt (Hard et al., 1992, 1995; Kanaya et al., 2001; Tan et al., 2001b). Schwankungen in den atmosphärischen NO-Konzentrationen wirken sich nicht signifikant auf die HO<sub>2</sub>-Messung aus, da dessen Höchstwerte im Bereich von  $\chi(\text{NO}) \approx 10$  ppbV weit unterhalb der zugegebenen NO-Menge (1000 ppmV) liegen. Die Nachweisgrenze beim HO<sub>2</sub>-LIF liegt unter 10<sup>6</sup> molec cm<sup>-3</sup> bei einer Integrationszeit von 30 s.

## 2.2 HORUS

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten OH- und HO<sub>2</sub>-Messungen wurden mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz entwickelten LIF-FAGE Instrument HORUS (engl.: HydRoxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy) durchgeführt. Basierend auf dem Design des ATHOS-Instruments<sup>4</sup> der Pennsylvania State University, USA (Stevens et al., 1994; Mather et al., 1997; Tan et al., 2001b; Faloon et al.,

---

<sup>4</sup>engl.: Airborne Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor

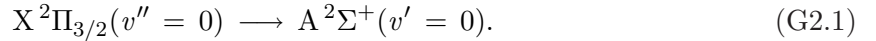


2004), ist HORUS vielseitig einsetzbar. Es wurde für unterschiedliche Meßplattformen konzipiert und wird seit 2005 erfolgreich bei Boden-, Schiffs- und Flugzeugmessungen eingesetzt (Kubistin et al., 2008; Martinez et al., 2008; Schlosser et al., 2009).

### 2.2.1 Grundlagen

Die LIF-Spektroskopie basiert auf der spontanen Fluoreszenzemission eines angeregten Moleküls oder Atoms nach vorangegangener Absorption von Laserlicht. Die Konzentration der Moleküle ergibt sich über die Intensität der Fluoreszenz. Die charakteristischen Emissionsspektren der Moleküle führen so zu einer selektiven Meßtechnik.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum des zweiatomigen OH-Radikals umfaßt einen weiten Bereich des Wellenlängenspektrums. Die Anregung der OH-Radikale bei HORUS geschieht mit Laserlicht der Wellenlänge  $\sim 308$  nm und induziert den Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten elektronischen Energiezustand:



Innerhalb einer Schwingungsbande  $v$  eines elektronischen Zustands treten viele Rotationsniveaus auf, so daß die elektronischen Übergänge zwischen unterschiedlichen Rotationszuständen stattfinden. Das OH-Spektrum im Bereich von 307 - 315 nm weist mehrere diskrete Übergänge auf. Abbildung 2.1 zeigt das Energieschema des OH-Radikals für eine Auswahl an Übergängen. Die Benennung der Übergänge richtet sich nach der Drehimpulsänderung  $\Delta K$ , die den Bahn- und den Rotationsdrehimpuls beinhaltet. Als Q-Linie werden Übergänge mit  $\Delta K = 0$  benannt. Die Zustände im  $^2\Sigma^+$ -Niveau werden mit  $F_i(K)$  bezeichnet, wobei  $i = 1$  für  $(K + \Sigma)$  und  $i = 2$  für  $(K - \Sigma)$  steht. Hierbei beschreibt  $\Sigma$  die Projektion des Spins auf die Molekularachse, die in der z-Achse liegt. Die Zustände im  $^2\Pi$ -Niveau heißen analog  $f_i(K)$ , wobei  $f'_i(K)$  für das energetisch höhere Niveau steht, hervorgerufen durch die  $\Lambda$ -Verdopplung. Als Hauptzweige sind die Zustände mit gleichem  $K + \frac{1}{2}$  beziehungsweise  $K - \frac{1}{2}$  zu verstehen, die mit nur einem Index gekennzeichnet werden. Die dazu energetisch naheliegenden Übergänge zwischen unterschiedlichen Spinprojektionen  $K \pm \frac{1}{2}$  zeigen eine geringere Intensität und werden als Satellitenzweige benannt. Die verwendete Notation wurde von Dieke und Crosswhite (1962) übernommen. Einen Überblick der Energiezustände zweiatomiger Moleküle und deren erlaubte Übergänge und Intensitäten ist im Anhang B zusammengefaßt. Die weitere Aufspaltung der Spektren durch beispielsweise Hyperfeinstruktur oder der Spin-Spin-Wechselwirkung wird nicht behandelt. Für Messungen mit HORUS ist eine Auflösung dieser Spektren nicht möglich und für die weitere Betrachtung unerheblich.

Die Übergänge, die eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und somit eine hohe Intensität aufweisen, werden aufgrund des kleinen Signal-zu-Rauschverhältnisses bei Messungen von atmosphärischen OH-Konzentrationen bevorzugt eingesetzt. Die Abbildung 2.2 zeigt das Absorptionsspektrum des OH-Radikals im Bereich von 308 nm. Für die Messungen mit HORUS wurde die Absorption auf der  $Q_1(2)$ -Linie gewählt.

Bei der LIF-Spektroskopie mit HORUS geschieht die Anregung der OH-Radikale mittels gepulster Laserstrahlen. Die Fluoreszenz wird zeitaufgelöst zwischen zwei Pulsen registriert. Der Verlauf des Signals ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Der Abfall der Fluoreszenz  $I(t)$  ist über die Lebensdauer  $\Gamma$  des angeregten Zustands bestimmt:

$$I(t) \sim c(\text{OH}^*) e^{-\Gamma t}, \quad (\text{G2.2})$$

wobei  $c(\text{OH}^*)$  für die Anzahl der angeregten OH-Radikale steht. Diese ist proportional

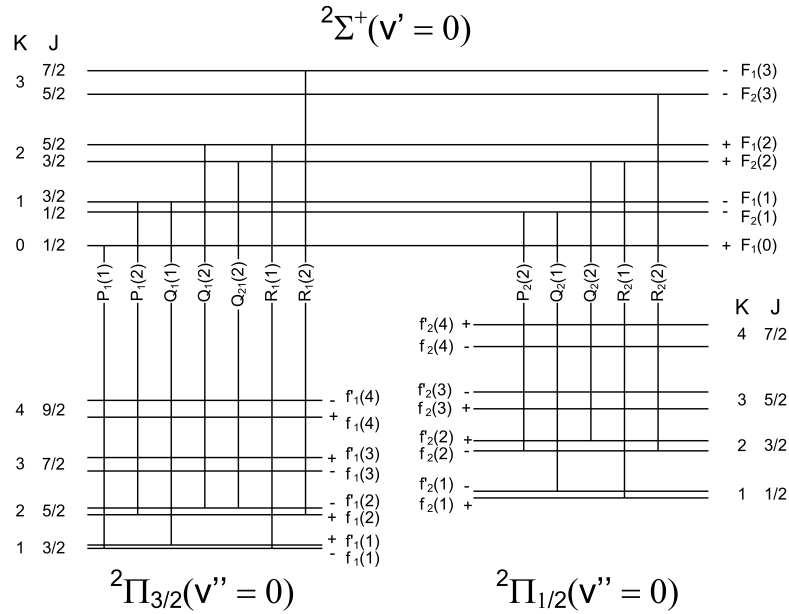


Abbildung 2.1: Energieschema des OH-Radikals für eine Auswahl rovibronischer Übergänge von  $X^2\Pi_i(v''=0) \leftarrow A^2\Sigma^+(v'=0)$ . Die Abstände zwischen den Energiezuständen sind bildlich dargestellt.  $\vec{K}$  ist die Summe des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  und des Rotationsdrehimpulses  $\vec{N}$ ,  $\vec{J}$  beschreibt den Gesamtdrehimpuls inklusive Spin mit den dazugehörigen Quantenzahlen  $K$  und  $J$ . Die Wechselwirkung zwischen Spin und Rotation führt zur  $\gamma$ -Aufspaltung  $F_i$ , die Wechselwirkung zwischen den Rotationszuständen des  $\Pi$ - und des  $\Sigma$ -Zustands führt zur  $\Lambda$ -Verdopplung, wobei der höher energetische Zustand mit  $f'_i$  bezeichnet wird. Zur Notation und den möglichen Übergängen siehe Anhang B und Dieke und Crosswhite (1962).

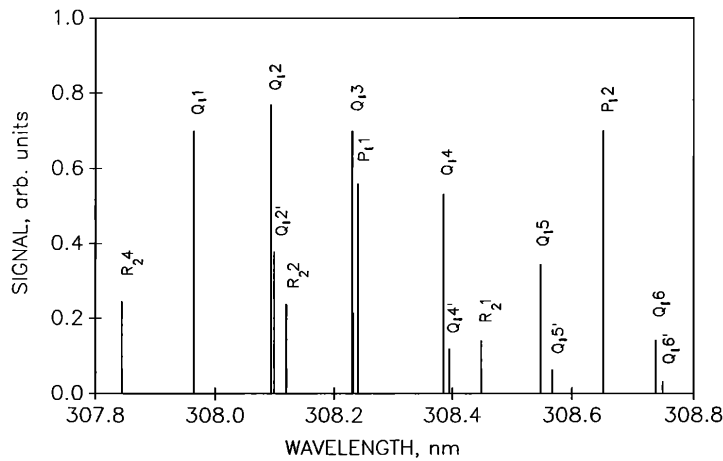


Abbildung 2.2: Absorptionsspektrum des OH-Radikals im Bereich von 308 nm bei  $\sim 5$  hPa. Entnommen aus Chan et al. (1990)

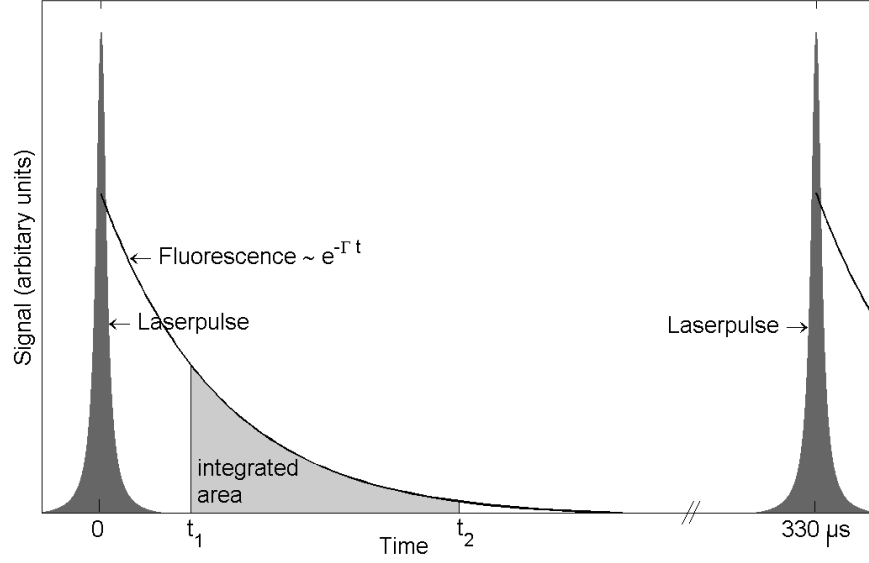


Abbildung 2.3: Schematischer Zeitverlauf des Laserpulses und des Fluoreszenzsignals.

zur Gesamtkonzentration  $c(\text{OH})$  der Teilchen, zum Boltzmannkorrekturfaktor  $f_B$  und zur Laserleistung  $P$ :

$$c(\text{OH}^*) \sim c(\text{OH}) f_B P. \quad (\text{G2.3})$$

Der Boltzmannkorrekturfaktor  $f_B$  berücksichtigt die Besetzungsdichte des Grundzustands in Abhängigkeit der Temperatur. Er wird über die Gleichung GC.8 beschrieben (s. Anhang C).

Die Konzentrationsbestimmung geschieht über die Integration der Fluoreszenzintensität  $I(t)$  zwischen zwei fest gewählten Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$ :

$$S \sim \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \sim c(\text{OH}) f_B P \int_{t_1}^{t_2} e^{-\Gamma t} dt. \quad (\text{G2.4})$$

Die Intensität des integrierten Fluoreszenzsignals wird mit  $S$  bezeichnet. Durch die Einführung des Fluoreszenzeffizienzfaktors

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} e^{-\Gamma t} dt \quad (\text{G2.5})$$

folgt:

$$S = C' \cdot Q f_B P c(\text{OH}) = \zeta \cdot P c(\text{OH}) = \mathcal{E}_{\text{LIF}} \cdot c(\text{OH}) \quad (\text{G2.6})$$

mit den Proportionalitätsfaktoren:

$$\zeta = C' \cdot Q \cdot f_B, \quad (\text{G2.7})$$

$$\mathcal{E}_{\text{LIF}} = \zeta \cdot P. \quad (\text{G2.8})$$

Das Produkt aus der Proportionalitätskonstante  $C'$ , dem Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$  und der Boltzmannkorrektur  $f_B$  wird als normierte Sensitivität  $\zeta$  des LIF-Instrumentes bezeichnet, die Proportionalitätskonstante  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  beschreibt hingegen die Gesamttempfindlichkeit des

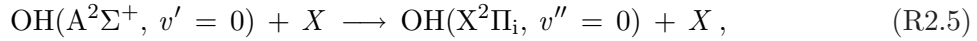
Instruments. Die Sensitivität ist abhängig von unterschiedlichen Faktoren, wie beispielsweise der Übergangswahrscheinlichkeit, der Detektoreffizienz und der Überlappung der Laserlinie mit der OH-Linie. Ihre theoretische Berechnung ist nach Gleichung GC.12 (s. Anhang C) möglich. Da einige dieser Größen sich nur schwer bestimmen lassen und Alterungsprozessen unterliegen (beispielsweise durch Änderungen der Detektoreffizienz oder Verschmutzungen der optischen Komponenten), sind regelmäßige Kalibrationen zur Bestimmung der Sensitivität notwendig. Für eine ausführliche Beschreibung der Kalibration von HORUS wird auf das Kapitel 2.3 verwiesen.

Bei ausreichend schnellem Austausch der Luftmassen zwischen zwei Laserpulsen wird die Interferenz, herrührend von lasergenerierten OH-Radikalen, reduziert. Lasergenerierte OH-Radikale entstehen durch Aktivierung oder Spaltung eines Moleküls durch ein Laserphoton, das entweder direkt oder durch chemische Reaktionen OH-Radikale bildet. Zur Messung des in der Fluoreszenzzelle produzierten OH-Radikals bedarf es der Anregung durch ein weiteres Photon. Da zwei Photonen zur Detektion lasergenerierter OH-Radikale notwendig sind, ist das Fluoreszenzsignal  $S(\text{OH})_{\text{laser}}$  proportional zu  $P^2$ , denn nach Gleichung G2.6 folgt:

$$\begin{aligned} S &\sim c(\text{OH}) \cdot P, & c(\text{OH})_{\text{laser}} &\sim P & \implies \\ S(\text{OH})_{\text{laser}} &\sim P^2. \end{aligned} \quad (\text{G2.9})$$

### Fluoreszenzeffizienzfaktor $Q$

Der zeitliche Abfall der Fluoreszenz ist über die Lebensdauer  $\Gamma$  des angeregten Zustands gegeben (s. Gleichung G2.2) und somit von der Übergangswahrscheinlichkeit des angeregten Energieniveaus zurück in den Grundzustand abhängig. Neben der Emission von Photonen treten zusätzlich inelastische Stoßprozesse mit umliegenden Teilchen auf, die zu einem strahlungsfreien Übergang in den Grundzustand führen und die Fluoreszenzquantenausbeute reduzieren:



wobei  $X$  den jeweiligen Stoßpartner bezeichnet. Somit setzt sich die Zerfallsrate  $\Gamma$  der angeregten OH-Radikale aus der natürlichen Lebenszeit des angeregten Zustands  $\gamma_{\text{nat}}^{-1}$  und der Deaktivierung durch Stoßprozesse, beschrieben durch die Ratenkoeffizienten  $k_X$ , zusammen:

$$\Gamma = \gamma_{\text{nat}} + \sum k_X(T) c(X). \quad (\text{G2.10})$$

Dies führt zu einer Verminderung des Fluoreszenzeffizienzfaktors  $Q$  aus Gleichung G2.5, der abhängig von der Temperatur, der Anzahl und der Art der Stoßteilchen ist. Innerhalb der festen Zeitgrenzen  $t_1$  und  $t_2$  ist er gegeben durch:

$$Q(\rho, T, X) = \int_{t_1}^{t_2} e^{-\Gamma t} dt = \frac{1}{\Gamma} (e^{-\Gamma t_1} - e^{-\Gamma t_2}). \quad (\text{G2.11})$$

Als Stoßpartner kommen vor allem  $\text{N}_2$ -,  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle als Hauptkonstituenten der Luft in Betracht. Die Temperaturabhängigkeit ihrer Ratenkoeffizienten  $k_X(T)$ ,  $X = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ , im Bereich von  $-70^\circ \text{C}$  bis  $50^\circ \text{C}$  wird mit der Funktion:

$$k = aT^{1/2} - bT^{3/2} + c \quad (\text{G2.12})$$

näherungsweise beschrieben (Faloona et al., 2004). Die Stoßkoeffizienten wurden experimentell in Labormessungen bestimmt (Bailey et al., 1997, 1999) und sind in der Tabelle 2.1

Molekül	$a$ (in $\text{cm}^3 / (\text{molec s K}^{1/2})$ )	$b$ (in $\text{cm}^3 / (\text{molec s K}^{3/2})$ )	$c$ (in $\text{cm}^3 / (\text{molec s})$ )
N <sub>2</sub>	$-1.668 \cdot 10^{-11}$	$-1.731 \cdot 10^{-14}$	$2.313 \cdot 10^{-10}$
O <sub>2</sub>	$1.008 \cdot 10^{-11}$	$1.655 \cdot 10^{-14}$	$5.129 \cdot 10^{-11}$
H <sub>2</sub> O	$-4.017 \cdot 10^{-10}$	$-4.4686 \cdot 10^{-13}$	$5.3137 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 2.1: Parameter der Ratenkoeffizienten der Stoßprozesse für N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

zusammengestellt. Die natürliche Lebensdauer des Zustands OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>,  $v' = 0$ ) beträgt  $\gamma_{\text{nat}}^{-1} = 690 \text{ ns}$  (German, 1975).

Ein effizienter Stoßpartner ist bei ausreichender Konzentration vorwiegend Wasser. Bei 1 % Wassergehalt der Luft und einer Temperatur von 294 K liegt die Stoßeffizienz der einzelnen Moleküle bei 1 : 4 : 20 für N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (Bailey et al., 1997, 1999; Bloss et al., 2003). Mit zunehmender Luftfeuchte nimmt somit die Fluoreszenzausbeute ab und die Sensitivität des LIF-Instruments sinkt. Im Vergleich zu trockener Luft (< 10 ppmV) ist die Sensitivität bei einer absoluten Feuchte von 1 % um ca. 7 % bei einem Meßzellendruck von 4 hPa geringer.

### Druckabhängigkeit

Der Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$  ist abhängig von der Teilchenanzahl der Stoßpartner (siehe Gleichung G2.10). Durch Reduktion des internen Drucks  $p_{\text{int}}$  in der Meßzelle sinkt die Konzentration der Stoßpartner und die Fluoreszenzeffizienz nimmt zu. Gleichzeitig befinden sich jedoch aufgrund der geringeren Dichte weniger OH-Radikale im angeregten Zustand (siehe Gleichung G2.3). Durch stärkere Diffusion der Gasmoleküle steigen zusätzlich die Wandverluste in der Detektionszelle an. Die Sensitivität in Abhängigkeit des Drucks wird somit bestimmt über:

$$\zeta(p_{\text{int}}) = d \rho(p_{\text{int}}) \omega(p_{\text{int}}) Q(p_{\text{int}}), \quad (\text{G2.13})$$

mit dem druckunabhängigen Anteil  $d$  der Sensitivität, der Gasdichte  $\rho$ , dem Wandverlustterm  $\omega$  und dem Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$ . Dem Wandverlust  $\omega$  wird eine Reaktionsrate  $k_{\text{W}}$  zugeordnet, welche nach dem Fick'schen Gesetz proportional zum Diffusionskoeffizienten  $D$  ist. Durch Reduktion des Drucks erhöht sich die freie mittlere Weglänge der Gasmoleküle und der Diffusionskoeffizient steigt. Es gilt die Beziehung:  $k_{\text{W}} \sim D \sim 1/p$ . In erster Ordnung wird der Wandverlust beschrieben durch:

$$\omega(p_{\text{int}}) \sim e^{-k_{\text{W}} t_r} = e^{-d_p/p_{\text{int}}} \approx 1 - \frac{d_p}{p_{\text{int}}} \quad (\text{G2.14})$$

mit der Transportzeit  $t_r$  und der Proportionalitätskonstanten  $d_p$ .

Der qualitative Verlauf der druckabhängigen Einflüsse auf die Sensitivität ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Kombination aller Effekte ergibt die resultierende Empfindlichkeit, beschrieben durch die schwarz durchgezogene Linie. Bei niedrigen Drücken wird die Sensitivität durch die geringe Teilchenanzahl der OH-Radikale bestimmt, bei hohen Drücken dominiert der Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$ . Maximale Sensitivitäten für HORUS werden bei Drücken in der Fluoreszenzzelle um 2 bis 4 hPa erreicht.

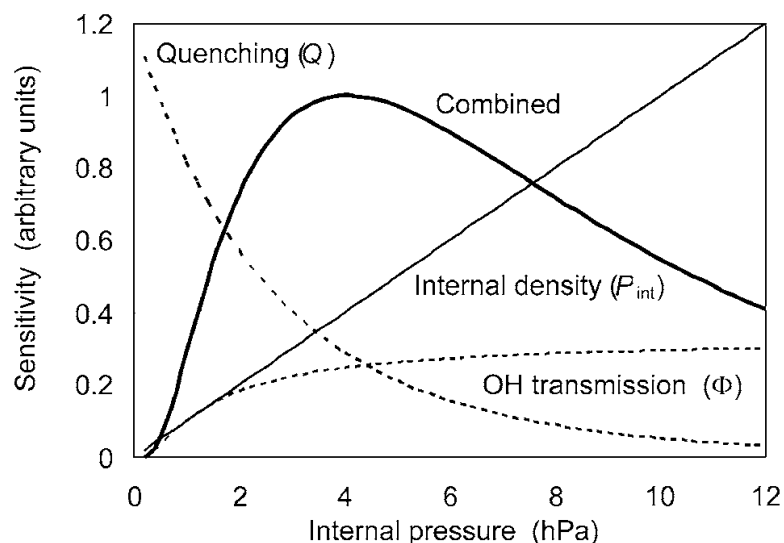


Abbildung 2.4: Schematischer Verlauf der Sensitivität in Abhängigkeit des Drucks. Sie wird durch den Einfluß der Dichte, des Fluoreszenzeffizienzfaktors  $Q$  und des Wandverlustes  $\omega$  (hier mit  $\Phi$  bezeichnet) bestimmt. Die resultierende Sensitivität ist durch die durchgezogene Linie gegeben. Maximale Empfindlichkeiten werden im Bereich 2 - 5 hPa erreicht. Entnommen aus Faloon et al. (2004).

### Wasserabhängigkeit

Neben der Berücksichtigung des Wassergehalts der Luft durch den Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$  (siehe Gleichung G2.11) zeigen einige LIF-FAGE-Meßinstrumente, darunter auch HORUS, eine zusätzliche Abnahme des LIF-Signals in Abhängigkeit der Wasserkonzentration (Hofzumahaus et al., 1996; Creasey et al., 1997; Holland et al., 1998; Kanaya et al., 2001). In diesem Zusammenhang wird die Clusterbildung von OH / HO<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O - Komplexen diskutiert. Direkt hinter der kritischen Düse, im Expansionsbereich des Gases, kommt es zur adiabatischen Abkühlung und zur möglichen Ausbildung von Wasserclustern. Die Konzentration der zur Anregung vorhandenen OH-Radikale kann durch Einlagerung in die Cluster abnehmen. Die Bildung des Komplexes HO<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O wurde unter anderem von Aloisio und Francisco (2000) und Aloisio et al. (2000) experimentell nachgewiesen. Bei ausreichender Entfernung der Fluoreszenzmeßzelle zur Einlaßdüse erwärmt sich das Gas zurück auf Umgebungstemperatur, so daß es zur Auflösung der Cluster kommt. Die eingeschlossenen Radikale stehen wieder zur Detektion zur Verfügung und das Signal wird unabhängig von diesem Effekt (Kanaya et al., 2001).

Die Entfernung zwischen Düse und erster Meßzelle von HORUS betrug 334 mm bei den beiden Meßkampagnen HOxComp2005 („HO<sub>x</sub> Intercomparison Campaign 2005, Jülich“) und GABRIEL. Diese ist ausreichend, um die adiabatisch abgekühlte Luft bis zum Erreichen der Zelle wieder auf die Temperatur der Detektionsachsen zu erwärmen. Sie lag für alle Flüge während GABRIEL zwischen 280 - 310 K.

Dennoch zeigt die Sensitivität für HORUS eine zusätzliche Abhängigkeit von der Was-

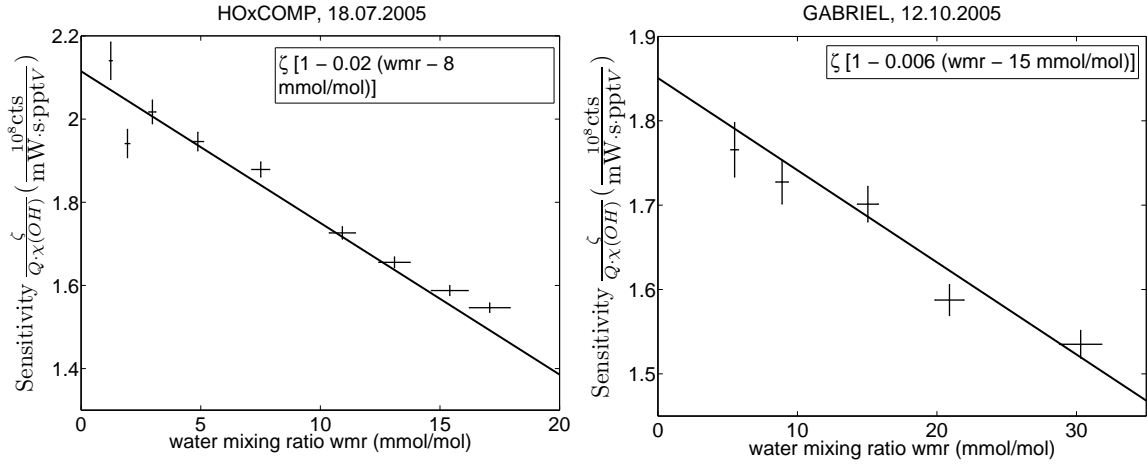


Abbildung 2.5: Wasserabhängigkeit des LIF-Signals von HORUS in der ersten Achse bei HOxComp und bei GABRIEL.

serkonzentration. Diese variiert für unterschiedliche Meßkampagnen, ist allerdings für den jeweiligen Zeitraum einer Meßkampagne (2 - 6 Wochen) konstant. Bei HOxComp2005 lag der Einfluß der Wasserkonzentration für die OH-Messung bei 2 % pro 1 mmol/mol H<sub>2</sub>O und bei der Folgekampagne GABRIEL bei 0.6 % pro 1 mmol/mol H<sub>2</sub>O. Der Einfluß auf die HO<sub>2</sub>-Messung war 2 % pro 1 mmol/mol H<sub>2</sub>O für HOxComp2005 und 0.9 % bei GABRIEL. Typische Kalibrationen der beiden Meßkampagnen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Sensitivität  $\zeta$  des Instruments ist auf den Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$  und auf das OH-Mischungsverhältnis normiert. Als Referenzpunkte wurden repräsentative Wasserwerte der Kalibrationen (8 mmol/mol bei HOxComp2005, 15 mmol/mol bei GABRIEL), die im mittleren Bereich lagen, gewählt. Mögliche Erklärungen für die Abhängigkeit des normierten Signals mit der Wasserkonzentration sind Oberflächeneffekte im Einlaß. So wurde für GABRIEL ein mit Teflon beschichteter Einlaß verwendet, bei HOxComp2005 hingegen nicht.

### Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze des Instruments ist über die Gesamtempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  und die Streuung des Hintergrundsignals bestimmt:

$$c_{\text{DL}}(\text{OH}) = \frac{SNR}{\mathcal{E}_{\text{LIF}}} \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n}\right) \frac{S_{\text{bkg}}}{t}}. \quad (\text{G2.15})$$

$SNR$  bezeichnet das geforderte Signal-zu-Rauschverhältnis in Einheiten der Varianz, das heißt  $SNR = 2$  bedeutet ein Konfidenzintervall von 95 %.  $t$  beschreibt die Integrationszeit,  $m$  und  $n$  sind die Anzahl an Fluoreszenz- und Hintergrundmessungen in der Zeit  $t$  und  $S_{\text{bkg}}$  ist das Hintergrundsignal in Counts/s.

Abbildung 2.6 zeigt die Nachweisgrenze von HORUS in Abhängigkeit der Höhe während der GABRIEL-Meßkampagne. Sie liegt für die OH-Messungen bei 0.01 bis 0.03 pptV bei einer Integrationszeit von 30 s und bei  $\sim 0.05$  pptV für die HO<sub>2</sub>-Messungen.



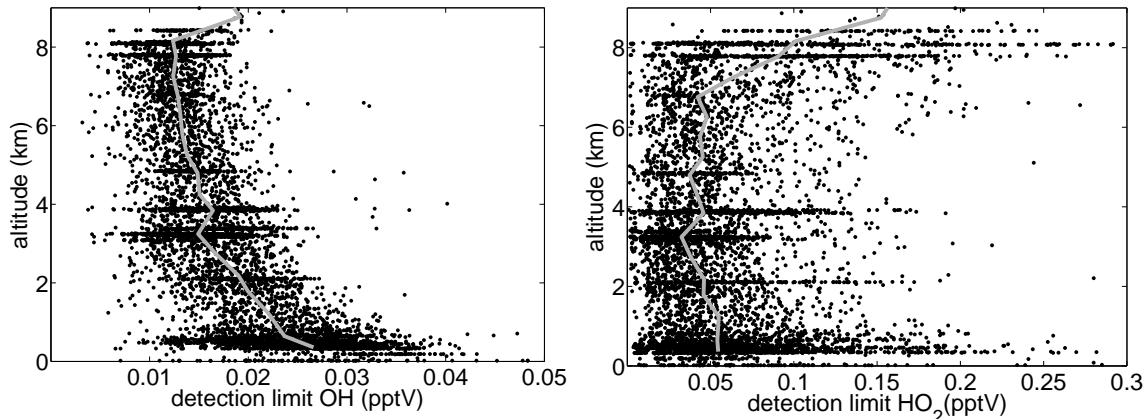


Abbildung 2.6: Nachweisgrenze von HORUS während GABRIEL für eine Integrationszeit von 30 s. Die graue Linie gibt die mittleren Werte in 500 m Höhengniveaus wieder.

## 2.2.2 Beschreibung des Instruments

HORUS besteht aus vier unterschiedlichen Hauptbestandteilen: dem Lasersystem, der Niederdruckmeßzelle, dem Vakuumsystem, sowie der Komponentensteuerung und der Aufzeichnung der Daten. Ein schematischer Überblick ist in Abb. 2.7 wiedergegeben. Die Meßluft wird mittels eines Vakuumpumpensystems am Einlaß angesaugt und passiert die Detektionseinheit. In dieser herrscht ein Druck von ca. 4 hPa, der vom Umgebungsdruck abhängig ist. Ein konstanter Volumenfluß von ungefähr 1800 l/min, der bei einem Außendruck von 1013 hPa einem Massenfluß von etwa 7 slm entspricht, gewährleistet den Austausch der Luftprobe zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen.

### Lasersystem

Die Grundlage von HORUS bildet ein Farbstofflasersystem, basierend auf dem Design von Chromatix, U.S., welches an der Harvard Universität weiterentwickelt wurde (Wallace, 1971; Wennberg et al., 1994). Als Pumplaser dient ein gütegeschalteter Nd:YAG-Laser<sup>5</sup> der Firma Spectra-Physics (Navigator1<sup>TM</sup>). Dieser diodengepumpte Festkörperlaser sendet nach einer internen Frequenzverdopplung grünes horizontal polarisiertes Licht der Wellenlänge 532 nm mit einer mittleren Leistung von  $\sim 2.5$  Watt aus. Betrieben wird er mit einer Pulsfrequenz von 3 kHz und einer Pulslänge von  $\sim 25$  ns. Zur Befestigung des Lasers dient eine gehärtete, thermisch stabilisierte Aluminiumplatte (AlCuMg<sub>2</sub>, 922 mm  $\times$  226 mm  $\times$  50 mm). Die konstante Temperatur gewährleistet eine hohe Stabilität der optischen Komponenten und des gesamten Lasersystems. Ein schematischer Überblick der Laserplatte und des Lasersystems ist in Abb. 2.8 wiedergegeben.

Der Laserstrahl des Pumplasers wird mit Hilfe von zwei Spiegeln (M1, M2) (Newfocus, USA) um jeweils 90° auf die Farbstoffzelle umgelenkt. Etwa 0.5% des Laserlichts passiert den ersten Spiegel und trifft auf eine dahinterliegende Photodiode (OSD 15, Centronics, U.K.), die zur Überwachung der Pumplaserleistung dient. Die vertikale und horizontale Achse der Spiegel M1 und M2 sind mittels Piezoaktuatoren verstellbar, so daß die optimale

<sup>5</sup>Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser



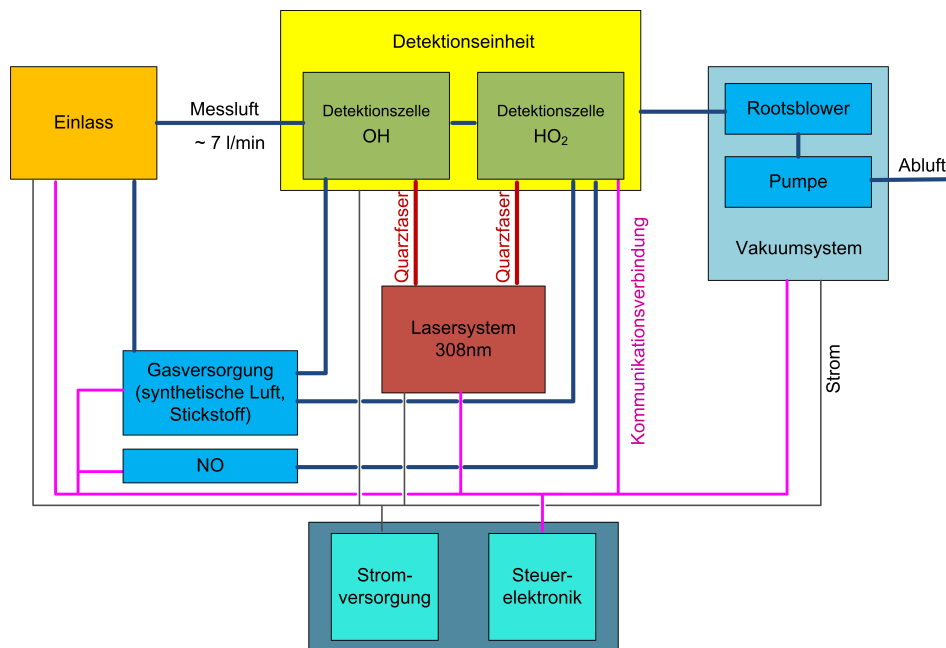


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Komponenten von HORUS.

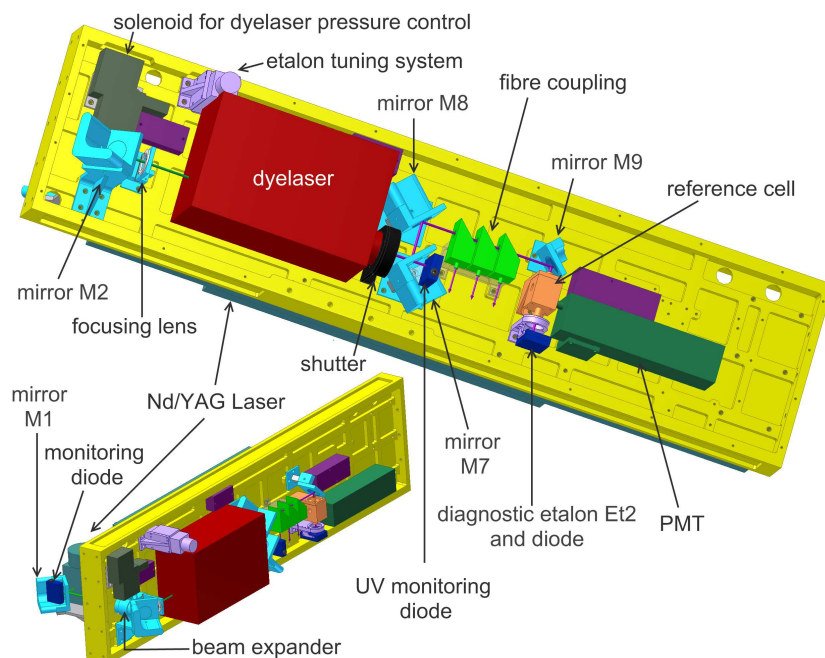


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau der Laserplatte. Der Pump- und der Farbstofflaser, die Optik, sowie die Referenzzelle sind auf einer thermisch stabilisierten Aluminiumplatte befestigt.

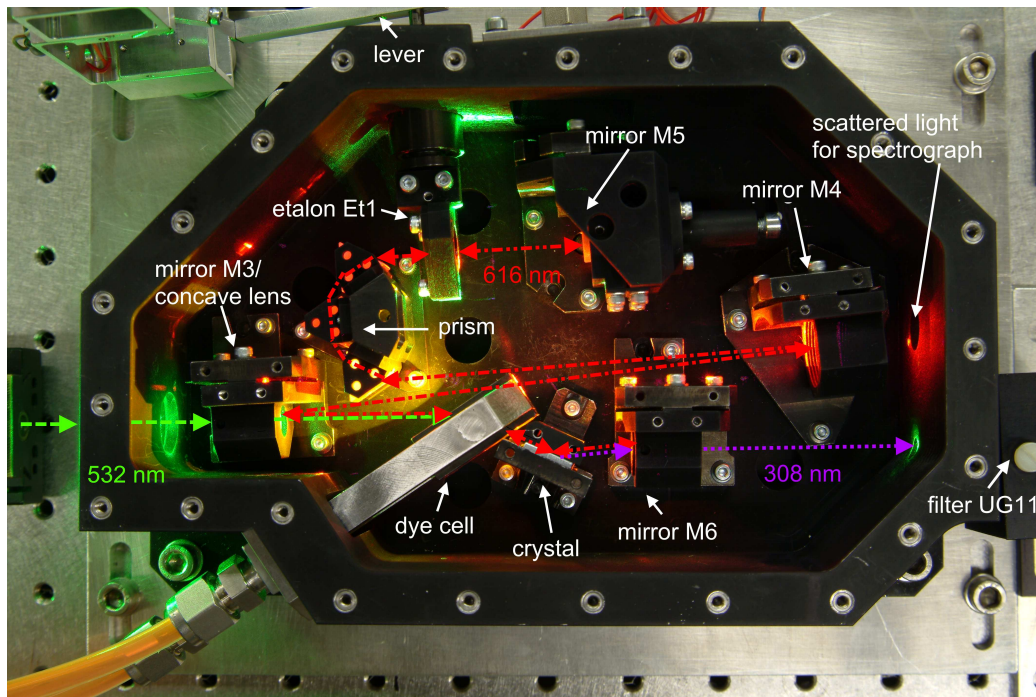


Abbildung 2.9: Optischer Aufbau des Farbstofflasers. Der eintreffende Laserstrahl des Pump lasers mit der Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$  wird auf die Farbstoffzelle mit Pyrromethen-597 fokussiert. Über einen optischen Resonator wird die Wellenlänge bei  $616 \text{ nm}$  verstärkt und mit Hilfe eines nichtlinearen doppeltbrechenden Kristalls (BBO) Photonen mit  $308 \text{ nm}$  erzeugt, welche den Farbstofflaser verlassen.

Einkopplung des Pump laserstrahls in das Farbstofflasersystem auch unter thermischer und mechanischer Belastung der Laserplatte aufrecht erhalten werden kann.

Um eine möglichst exakte Fokussierung des Pump laserstrahls auf die Farbstoffzelle zu erreichen, wird der Pump laserstrahl mit einer anfänglichen Strahlbreite von  $0.65 \text{ mm}$  mittels eines Strahlaufweiters (10-fach, Firma Linos) aufgeweitet. Anschließend wird der Lichtstrahl durch eine Sammellinse (Brennweite  $f = 100 \text{ mm}$ , Firma Thorlabs) gebündelt, deren Brennpunkt in der Farbstoffzelle liegt.

Der Aufbau des Farbstofflasers mit seinen Komponenten ist in Abb. 2.9 dargestellt. Die Farbstoffzelle ist im Brewsterwinkel zum eintreffenden grünen Pump laserstrahl montiert. Als Farbstoff wird Pyrromethen 597<sup>6</sup> (Lambdachrome® Laser Dyes, Lambda Physik, Göttingen) in einem Gemisch aus hochreinen Isopropanol (Reinheitsgrad HPLC,  $> 99.9\%$ ) verwendet. Das Absorptionsspektrum von Pyrromethen 597 hat ein Maximum im grünen Wellenlängenbereich (Partridge und Laurendeau, 1994; Tanaka und Sisk, 2005) und fluoresziert im grünen bis roten Wellenlängenbereich (Weber, 2001; Banúelos Prieto et al., 2004). Um Sättigung der Energiezustände der Farbstoffmoleküle vorzubeugen und damit die Effizienz des Farbstofflasers zu steigern, zirkuliert die Lösung mit einer Flußrate von  $1.6 \text{ slm}$ .

Die Spiegel M3, M4 und M6 lenken das Fluoreszenzlicht des Farbstoffs auf drei Dis-

<sup>6</sup>chemische Bezeichnung: 1,3,5,7,8 - pentamethyl-2,6-di-*t*-butylpyrromethen-difluorborat Komplex

persionsprismen (LaFN8,  $60^\circ$ , Laser Components), die im Brewsterwinkel montiert sind. Dadurch wird polarisiertes rotes Licht der Wellenlänge im Bereich 616 nm herausgefiltert. Die exakte Selektion der Wellenlänge geschieht durch Änderung des Anstellwinkel eines Etalons (Et1, Suprasil,  $\mathcal{F}^7 = 21$ , FSR =  $2.56 \text{ \AA}$ , Laseroptik), welches zu einer schmalbandigen Laserlinienbreite führt. Das Etalon Et1 ist über einen Hebel mit einer auf einer Mikrometerschraube vorgespannten Mutter verbunden, dessen Lage mit einem Schrittmotor (ZSS25.500.1,2 Phytron, Größenzell) gesteuert wird. Diese Vorrichtung gewährleistet, daß die Etalonposition wohldefiniert und reproduzierbar ist, während sie gleichzeitig mittels eines Miniaturdrehgebers (2000 Schritte/Umdrehung SDG 24A, Wachendorff, Geisenheim) kontrolliert werden kann. Die Position der Laserlinie bei 616 nm wird über einen Spektrographen (Typ HR4000, Ocean Optics) überwacht. Durch Rückreflektionen des Lichtstrahls an den Spiegeln M5 und M6 bilden die optischen Komponenten einen Resonator für die Wellenlänge 616 nm, so daß diese selektiv verstärkt wird.

Das rote Laserlicht wird in einem nichtlinearen doppelbrechenden Kristall (BBO<sup>8</sup> Laser S.O.S) zu Laserlicht der Wellenlänge 308 nm frequenzverdoppelt. Der Auskoppelspiegel M6 ist reflektierend für 616 nm, transmittiert jedoch Licht der Wellenlänge von 308 nm. Am Ausgang des Farbstofflasers befindet sich ein Farbfilter (UG11, Schott), der durchlässig für den Wellenlängenbereich von 240 nm bis 400 nm (Transmission  $\tau(310 \text{ nm}) = 0.91$ ) und undurchlässig für das rote und grüne Licht des Farbstoff- und Pumplasers ( $\tau(532 \text{ nm}) < 10^{-5}$  und  $\tau(616 \text{ nm}) < 10^{-5}$ ) ist. Dahinter ist ein „Shutter“ (engl.: Verschuß) angebracht, der elektronisch geöffnet und geschlossen werden kann. Dieser dient im geschlossenen Zustand zur Bestimmung der Hintergrundsignale der Dioden an den Meßzellen.

Der zeitliche Verlauf des Farbstofflaserpulses nach der Anregung durch den Nd:YAG-Pumplaser sowie deren relative Zeitverzögerung ist in Abb. 2.10 dargestellt. Die Emission des Farbstofflasers beginnt ungefähr 14 ns nach dem Pumplaserstrahl. Der Zeitversatz beider Intensitätsmaxima liegt bei  $\sim 5 \text{ ns}$ , die Halbwertsbreite des UV-Laserlichts beträgt etwa 12 ns.

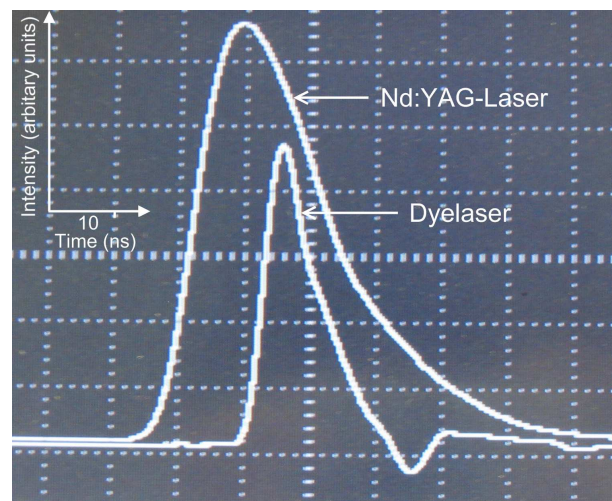


Abbildung 2.10: Zeitlicher Versatz der Laserpulse von Pump- und Farbstofflaser.

<sup>7</sup> $\mathcal{F}$ : Finesse, FSR: freier Spektralbereich

<sup>8</sup>Beta-Barium-Borat-Kristall

Die hohe Stabilität des Farbstofflasers, die gerade bei Anwendungen im Flugbetrieb gefordert wird, macht eine Nachjustierung nur selten erforderlich. Sie wird durch die thermische Stabilisierung des Farbstofflasers und der Laserplatte erreicht. Um Verspannungen innerhalb der Laserplatte vorzubeugen, wird diese unterhalb des Schwerpunkts gehalten. Die Unempfindlichkeit gegenüber Druck- und Dichteschwankungen wird durch die Einbindung der optischen Komponenten des Farbstofflasers in ein hermetisch abgeschlossenes System realisiert. Durch gezielte Änderung des Drucks innerhalb des Farbstofflasersystems kann die Wellenlänge des Farbstofflasers variiert werden, so daß durch diesen zusätzlichen Freiheitsgrad eine Optimierung des Farbstofflasers erzielt wird.

Das vom Farbstofflaser emittierte UV-Laserlicht wird mittels zweier Spiegel (M7, M8) um jeweils  $90^\circ$  auf ein Linsensystem gelenkt, das zur Einkopplung des Lichts in Quarzglasfasern (FG-200-UCR, 3M) dient. Etwa 5 % des Laserlichts passieren den Spiegel M7 und treffen auf eine Photodiode, die zur Messung der UV-Laserleistung fungiert. Im allgemeinen werden Leistungen des Farbstofflasers zwischen 10 und 20 mW erreicht.

Der Hauptteil des Laserlichts ( $\sim 85\%$ ) wird in die Quarzglasfaser, die zur Messung von OH-Radikalen dient, eingekoppelt. Die verbleibenden 15 % werden für die Detektion der  $\text{HO}_2$ -Radikale über eine separate zweite Quarzglasfaser verwendet. Dadurch wird eine höhere Gesamtempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  (siehe Gleichung G2.8) für die OH-Messungen erreicht. Ein geringer Teil der Laserstrahlung ( $< 1\%$ ) fällt hinter dem Linsensystem auf einen Spiegel (M9) und wird in die Referenzzelle gelenkt, die zur Überwachung der Resonanzlinie von OH bei 308 nm und zu deren Feinjustage dient.

In der Referenzzelle werden durch thermische Dissoziation von Wasser an einem heißen Filament ( $\sim 10$  W) OH-Radikale produziert. Hierbei wird angefeuchtete Luft in die Referenzzelle, in der ein Druck von ungefähr 10 bis 20 hPa herrscht, angesaugt. Das eintretende UV-Laserlicht bewirkt die Anregung der OH-Radikale, deren Fluoreszenz mittels einem CPM (engl.: Channel Photomultiplier, Firma: Perkin Elmers) detektiert wird. Das Fluoreszenzsignal der Referenzzelle dient zur Bestimmung der Anregungslinie des  $\text{Q}_1(2)$ -Übergangs und zur Feinjustage über das Etalon Et1. Durch automatisierte Prozesse wird die Position des Etalons auf das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz zurückgeführt und die exakte Abstimmung der Wellenlänge zur Messung auf der  $\text{Q}_1(2)$ -Linie gewährleistet.

Direkt hinter der Zelle befinden sich das diagnostische Etalon (Suprasil,  $\mathcal{F} = 77$ ,  $\text{FSR} = 6.5$  pm, Laseroptik) und eine Photodiode zur Bestimmung der Laserlinienbreite. Die Breite der Laserlinie beeinflusst die Sensitivität  $\zeta$ , die den Überlappungsfaktor  $\kappa$  der OH-Spektrallinie  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  und der Laserlinie  $\Delta\nu_L$  (siehe Gleichung GC.9, Anhang C) beinhaltet. Zu deren Bestimmung wird die Wellenlänge des Farbstofflasers durch Positionsänderung des Etalons Et1 in festen Schritten variiert und das OH-Fluoreszenzspektrum der Referenzzelle aufgezeichnet (s. Abbildung 2.11). Das Spektrum des diagnostischen Etalons Et2 beinhaltet die Faltung zwischen seiner Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{\text{Et2}} \approx 0.3$  GHz und der Laserlinienbreite und dient zur Quantifizierung der Laserlinienbreite für den  $\text{Q}_1(2)$ -Übergang über:

$$I_D(x) = \int \sum_i \delta(\lambda - \lambda_i^0) I_L(\lambda, x) d\lambda. \quad (\text{G2.16})$$

$I_L(\lambda, x)$  bezeichnet die Intensität der Laserlinie in Abhängigkeit der Etalon Et1-Position  $x$  und der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $\lambda_i^0$  steht für die Wellenlänge der Intensitätsmaxima des Etalons (Et2) und  $I_D(x)$  beschreibt das Diodensignal. Die Halbwertsbreite des Etalons Et2 wird hierbei als Dirac'sche Deltafunktion angenähert, was zu einer Unsicherheit von 10 % führt.

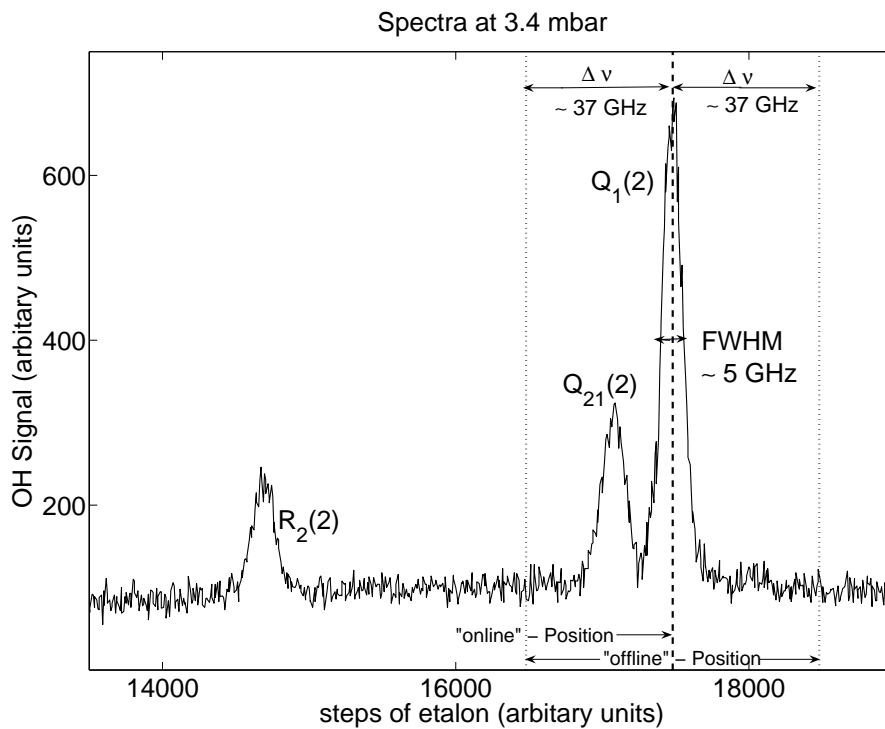


Abbildung 2.11: Fluoreszenzspektrum von OH im Bereich von 308 nm, aufgenommen mit HORUS. Die Anregung der OH-Radikale geschieht auf der  $Q_1(2)$ -Linie.

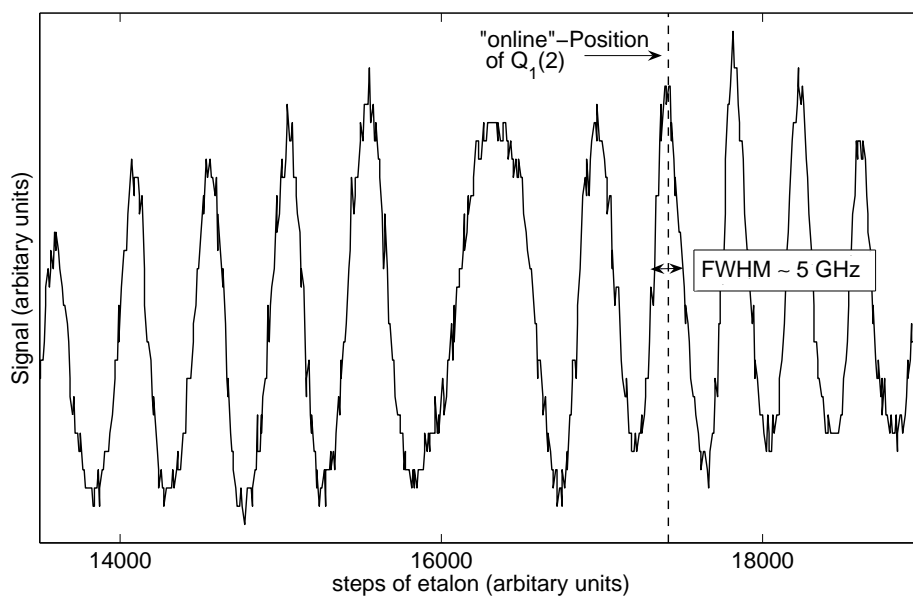


Abbildung 2.12: Spektrum vom Etalon Et2 während eines Etalonscans (Et1) zur Bestimmung der Laserlinienbreite.



Die Bestimmung der Halbwertsbreite von der Spektrallinie  $I_D(x)$  an der Position  $x_{Q_1(2)}$  ist dann äquivalent zur Laserlinienbreite, die zur Anregung des  $Q_1(2)$ -Übergangs dient.

Abb. 2.12 zeigt das aufgenommene Spektrum während eines Etalonskans. Gelegentliche Etalonskans der Farbstofflaserwellenlänge zeigten, daß die Laserlinienbreite sich während den Messungen mit HORUS nicht signifikant änderte. Die Halbwertsbreite (FWHM, engl.: full width half mean) beträgt  $\sim 5$  GHz, und ist somit um einen Faktor 1.7 größer als die dopplerverbreitete OH-Spektrallinie  $Q_1(2)$  mit  $\sim 2.9$  GHz ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Die Halbwertsbreite der OH-Linien wird durch die natürliche Linienbreite, sowie durch die Doppler- und Stoßverbreiterung bestimmt und ist unter anderem von Druck und Temperatur abhängig. Die Druckabhängigkeit der Sensitivität wird durch zusätzliche Faktoren, wie dem Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$  und der Teilchenanzahl  $\rho$  im Meßvolumen, beeinflußt und wird bei den Kalibrationen des Instruments experimentell bestimmt (s. Abschnitt 2.3). Der Einfluß der Temperatur auf die Sensitivität, bedingt durch die Änderung des Überlappungsfaktors  $\kappa$ , liegt hierbei unter 5% bei einer Temperaturdifferenz von 50 K.

Während eines  $\text{HO}_x$ -Meßzyklus wird die Wellenlänge des Farbstofflasers zwischen sogenannten „online“- und „offline“-Positionen verändert. Als „online“-Position wird die Stellung des Etalons Et1 bezeichnet, die der  $Q_1(2)$ -Absorptionswellenlängen maximaler Intensität entspricht und über das OH-Fluoreszenzspektrum der Referenzzelle kontrolliert wird. „Offline“-Positionen entsprechen der Lage des Etalons, bei dem die Farbstofflaserwellenlänge 1000 Etalonschritte ( $\sim 37$  GHz) in Richtung des roten oder blauen Wellenlängenbereichs verschoben ist (s. Abbildung 2.11). Der Wechsel zwischen „online“- und „offline“-Positionen im 5-Sekunden-Takt dient zur Charakterisierung des Untergrunds, welcher beispielsweise durch einfallendes Sonnenlicht, Untergrundsignale des Detektors oder spektrale Interferenzen durch Anregung anderer Spurengase hervorgerufen wird. Das OH-Fluoreszenzsignal ergibt sich somit aus:

$$S(\text{OH}) = S(\text{online}) - S(\text{offline}). \quad (\text{G2.17})$$

Ein  $\text{HO}_x$ -Meßzyklus beträgt in der Regel 10 - 15 Sekunden.

### Meßzelle

Die Meßluft wird durch ein Einlaßsystem in die Niederdruck-Fluoreszenzkammer angesaugt, in denen die Anregung der OH-Radikale mit dem UV-Laserlicht stattfindet. Das Einlaßsystem besteht aus einer konisch geformten Düse mit einem Durchmesser von  $\sim 1$  mm und einem Einlaßrohr (ID = 50 mm) mit einer Länge von 271 mm (beides Aluminium, schwarz eloxiert). Die kleine Öffnung bewirkt in Zusammenhang mit dem geringen Druck ( $\sim 4$  hPa) in den Meßzellen eine schnelle adiabatische Expansion des Meßgases. Innerhalb des Einlaßrohrs wird die Luft parallelisiert, so daß sich ein laminares Strömungsprofil einstellt und der Wandverlust im Innern der Strömung minimiert wird. Während der GABRIEL-Meßkampagne wurde das Einlaßrohr zusätzlich teflonisiert, um Oberflächenreaktionen zu vermindern. Abb. 2.13 zeigt den schematischen Aufbau des Einlaßsystems und der Detektionszellen.

Hinter dem Einlaßrohr schließen sich die beiden Meßzellen ( $10 \times 10 \times 12.6$  cm<sup>3</sup>, Aluminium, schwarz eloxiert) an, die hintereinander in einem Abstand von 160 mm angeordnet sind. In der ersten Meßzelle (1. Achse) findet die Detektion der OH-Radikale statt. Zwischen erster und zweiter Detektionszelle wird Stickstoffmonoxid (NO) über eine perforierte Edelstahlschleife dem Gasfluß zugegeben. Dieses bewirkt die Reduktion von  $\text{HO}_2$ - nach OH-Radikale

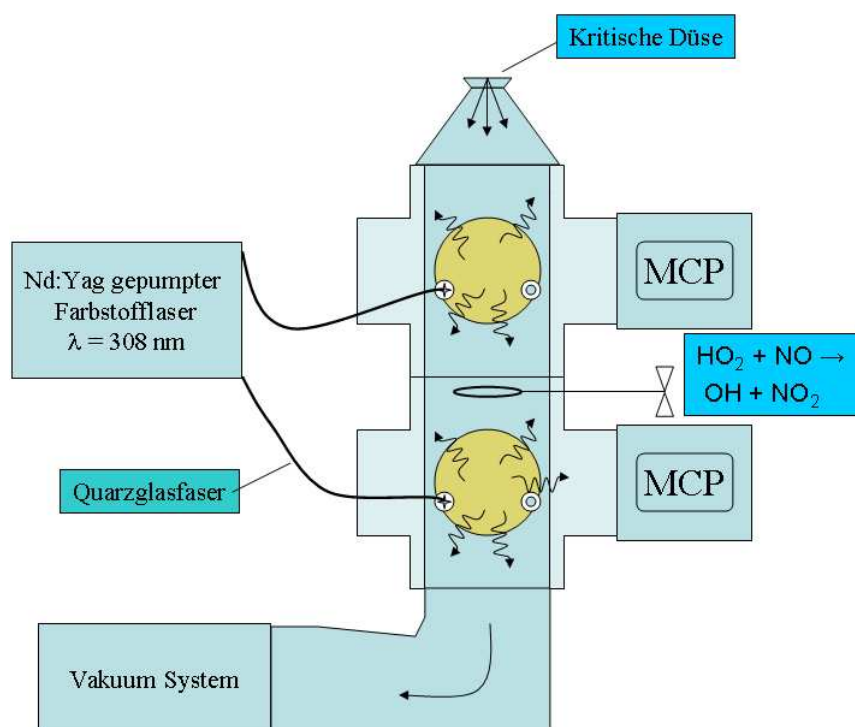


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der Detektionsachsen. Die Meßluft wird durch eine kritische Düse angesaugt. In der 1. Meßzelle werden die OH-Radikale bei  $\sim 308$  nm angeregt und ihre Fluoreszenz mit einem Multi-Channel-Detektor (MCP) gemessen. Vor der darauffolgenden 2. Meßzelle werden die  $\text{HO}_2$ -Radikale durch Zugabe von NO in OH-Radikale konvertiert. Die Summe aus OH und konvertierten OH-Radikalen wird mit einem weiteren MCP detektiert.

gemäß der Reaktion R1.16 innerhalb der Transportzeit von 11 msec, so daß in der zweiten Meßzelle (2. Achse) die Summe aus OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikalen gemessen wird. Verwendet wird reines NO (NO 2.5, Air Liquide), welches zuvor mittels einer Kartusche mit Ascarite®<sup>9</sup> (Sigma-Aldrich) gereinigt wird. Für die vollständige Konversion wird ein NO-Gasfluß von  $\sim 6$  sccm bei einem Meßgasfluß von 7 slm benötigt, der über eine Fritte (6 sccm bei 1 bar Differenzdruck, Firma Mott) oder über einen Massenflußregler (MKS-1179, MKS) eingestellt und über elektrische Ventile gesteuert (ES2, Clippard) wird. Während zu niedrige NO-Konzentrationen zur unvollständigen Konversion von  $\text{HO}_2$ - in OH-Radikale führen, bildet sich bei zu hohen NO-Konzentrationen salpetrige Säure (s. Reaktion R1.36). Abb. 2.14 zeigt das normierte  $\text{HO}_x$ -Signal der 2. Achse in Abhängigkeit des NO-Flusses für HORUS. Eine maximale Konversionseffizienz wird im Bereich zwischen 4 und 8 sccm erreicht.

Der Druck innerhalb der Meßzellen, der die Sensitivität  $\zeta$  des Instruments beeinflusst, kann bei konstanter Pumpenleistung durch Änderung der Düsenöffnung (0.7 bis 1.5 mm) variiert werden. Zudem ist er vom Außendruck abhängig und liegt im allgemeinen zwischen 1.8 hPa

<sup>9</sup>Natriumhydroxidüberzogenes Silica

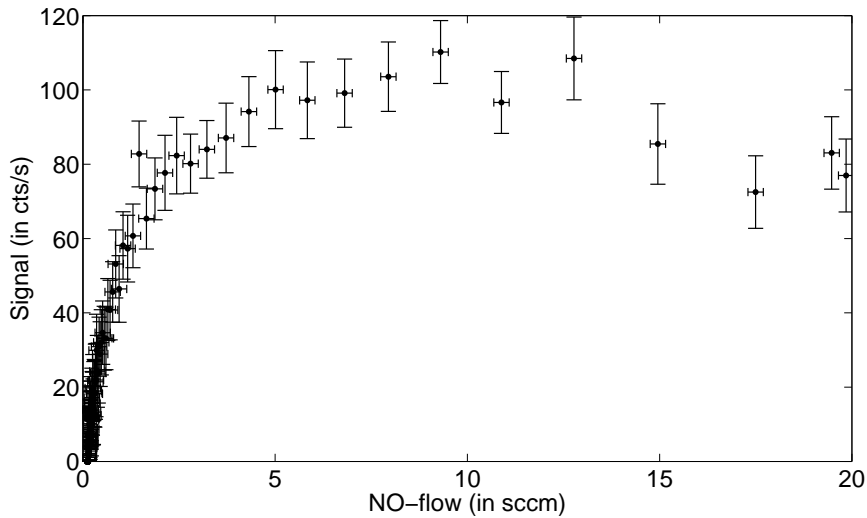


Abbildung 2.14: Abhängigkeit des normierten  $\text{HO}_x$ -Signals der 2. Achse in Abhängigkeit vom zugegebenen NO-Fluß. Maximale Konversionskoeffizienten werden im Bereich 4 und 8 sccm erreicht.

bis 8 hPa (Baratron 722A, 20 Torr, MKS). Unmittelbar hinter der Düse kühlt sich die Luft aufgrund adiabatischer Expansion ab. Vor Erreichen der Fluoreszenzmeßzelle wärmt sie sich jedoch wieder soweit auf, daß sie die Umgebungstemperatur innerhalb des Meßsystems erreicht. Die Messung der Temperatur findet direkt hinter der ersten Meßzelle mittels eines Thermistors (EC95, Thermometrics) statt. Um eine Anreicherung und Alterung der Meßluft in den Hohlräumen zu verhindern, werden die Meßzellen permanent mit synthetischer Luft oder Stickstoff (1 slm) orthogonal zur Meßluft gespült. Ferner wird einer Verschmutzung der optischen Komponenten vorgebeugt und die Meßluft im Zentrum der Zelle gehalten.

Die Einbindung des Laserlichts in die Meßzellen geschieht über zwei separate Quarzglasfasern. Diese gewährleisten eine stabile Einkopplung in die Detektionskammern und eine Flexibilität in Bezug auf die Position des Lasers und der Meßachsen. Der Nachteil in der Verwendung von Quarzglasfasern ist der Verlust an Laserlicht mit  $\sim 2\%$  pro 1 m.

Innerhalb der Meßachsen befinden sich je drei Spiegel (CVI, Beschichtung durch REO, U.S), die in einem Abstand von 300 mm gegenüberliegend angeordnet sind. Die Positionen der Spiegel entsprechen der Anordnung einer Whitezelle (White, 1942), deren schematischer Verlauf in Abbildung 2.15 dargestellt ist. Der einfallende Laserstrahl wird am Spiegel A in Richtung Spiegel B reflektiert, und erreicht nach weiterer Reflexion den Spiegel A'. Von hier wird er wieder auf den Spiegel B zurückgeworfen, der das Licht in Richtung des Spiegels A reflektiert. Dieser Vorgang führt zu Mehrfachreflexionen des einfallenden Laserstrahls. In der Anordnung bei HORUS passiert der Laserstrahl 32 mal das Meßvolumen auf einer Querschnittsfläche von etwa  $10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ , bevor er die Detektionsachse verläßt. Die Transmission der Whitezelle liegt hier bei 70 - 80 %. Die Leistung des einfallenden und ausfallenden Laserstrahls wird mit zwei Photodioden (OSD 15, Centronics, U.K.) gemessen. Die Reproduzierbarkeit ihrer Signale wird regelmäßig mit einem Laserleistungsmeßgerät (Nova, Ophir) überprüft.

Senkrecht zur Whitezelle und zum Luftstrom ist der Detektor zur Messung der OH-



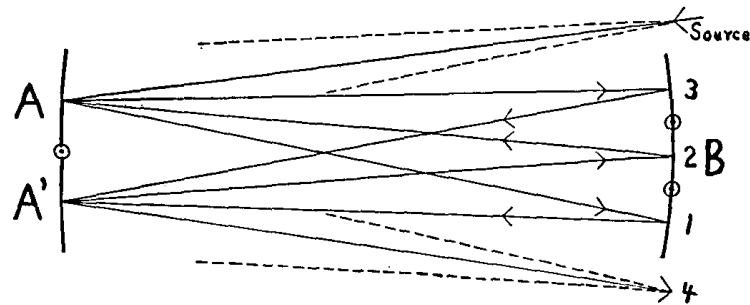


Abbildung 2.15: Schematischer Verlauf des Lichtstrahls innerhalb einer Whitezelle. Der einfallende Strahl wird an drei Spiegeln mehrfach reflektiert, bevor er die Zelle verläßt. Entnommen aus White (1942).

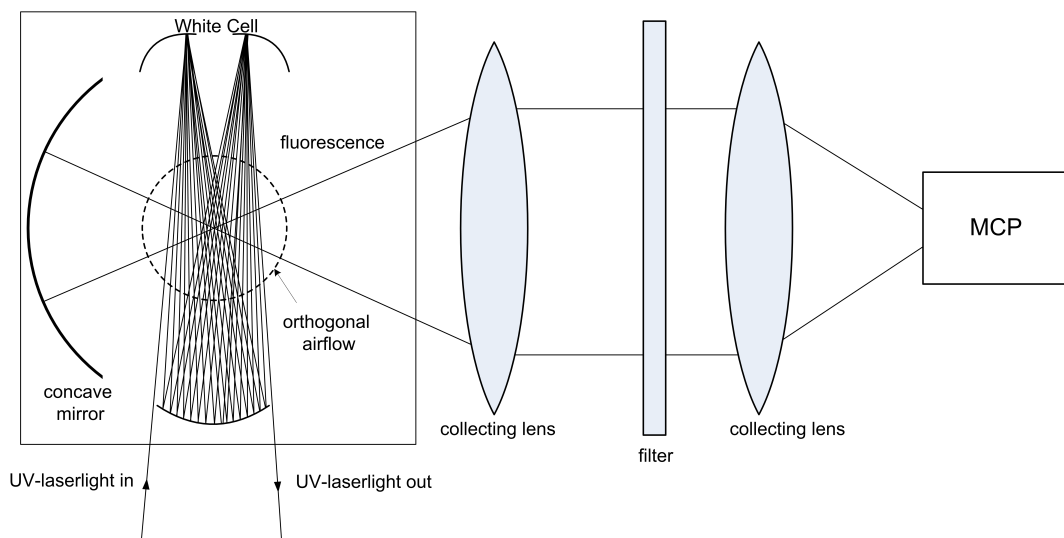


Abbildung 2.16: Schematischer Überblick der Detektionszelle.

Fluoreszenz angeordnet. Dem gegenüberliegend befindet sich ein Hohlspiegel ( $r = 60$  mm, Melles Griot), der einfallendes Fluoreszenzlicht auf das Linsensystem direkt vor dem Detektor reflektiert (s. Abb. 2.16). Dieses besteht aus zwei antireflexionsbeschichteten Sammellinsen, zwischen denen ein Farbfilter UG-11 (Schott) und zwei Bandpaßfilter (Barr, USA) angeordnet sind. Die Mitte des Luftstrahls ist zum einen der Mittelpunkt des Hohlspiegels und zum anderen der Brennpunkt der ersten Sammellinse. Das parallelisierte Licht fällt auf das Filtersystem, welches die Fluoreszenz im Wellenlängenbereich 308 nm und einer Bandbreite von 5 nm durchläßt. Mittels einer zweiten Sammellinse wird das Licht auf den Detektor gebündelt. Insgesamt wird eine Sammeleffizienz des Fluoreszenzlichts von 5 - 8 % erreicht (Brune et al., 1995).

Als Detektor dient eine zeitlich gesteuerte Mikrokanalplatte (MCP, engl. „micro channel plate detector“, R5916U-52, Hamamatsu, Japan). Die Signalpulse werden mittels eines FPGA (engl.: field programmable gate array) mit einer Zeitauflösung von 4 ns aufgezeich-

net. Dabei wird die interne Logik des FPGA's durch den Triggerausgang des Nd:YAG-Lasers synchronisiert. Die Aufzeichnung des Detektorsignals beginnt beim Eintreffen des UV-Laserpulses in die Whitezelle.

Die Zeitverzögerung zwischen Trigger- und Laserpuls wird als „Master-Delay“ bezeichnet und wird durch die Signallaufzeiten des Pumplasers und der Länge der Kabel bestimmt. Bei der derzeitigen Anordnung liegt das Master-Delay bei 450 ns. Mit Hilfe des „Shift-Delays“ können ungleiche Laufzeiten, bedingt durch unterschiedliche Faserlängen, berücksichtigt werden. Der Beginn von der Signalaufzeichnung ist über die Summe von Master- und Shift-Delay gegeben. Ein schematischer Überblick des zeitlichen Verlaufs des Detektorsignals ist in Abbildung 2.17 gegeben. Beim Austreten des Laserpulses aus der Whitezelle („Gain Delay“) wird der Verstärkungsmodus des MCP angeschaltet („gain on“) und eine Verstärkung des schwachen Fluoreszenzsignals um einen Faktor  $10^6$  erreicht. Sobald der Detektor sich stabilisiert hat, wird durch elektronisches Einblenden („Mask“) das Signal zwischen den Zeitpunkten  $t_1$  („gate on“) und  $t_2$  („gate off“) aufsummiert. Der Zeitpunkt  $t_2$  ist durch das Detektorrauschen bestimmt. Die Dauer des Verstärkungsmodus des MCP wird durch die „Gain-Width“ beschrieben.

Das Detektorsignal der ersten Meßzelle und das Referenzzellensignal sind exemplarisch für einen Meßzyklus in Abb. 2.18 wiedergegeben. Der Ursprung der Zeitskala ist hier durch den Beginn der Signalaufzeichnung gegeben. Während der ersten  $\sim 200$  ns wird das Fluoreszenzsignal von Rayleigh- und Mie-Streuung, hervorgerufen durch den Laserpuls, überlagert. Nachdem der Laserpuls die Whitezelle verläßt, wird der zeitliche Abfall des Fluores-

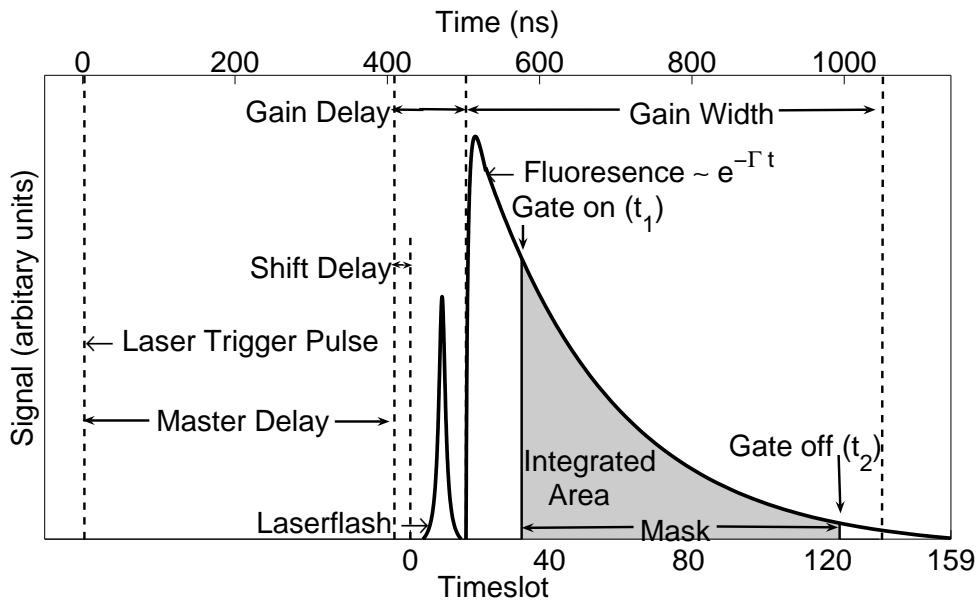


Abbildung 2.17: Schematischer Überblick des Detektorsignals in Abhängigkeit der Zeit. Sobald der Laserstrahl in die Whitezelle eintrifft, beginnt die Aufzeichnung des Signals. Beim Verlassen des Laserstrahls aus der Meßzelle wird der Verstärkungsmodus des MCP's eingeschaltet und somit das schwächere Fluoreszenzsignal um einen Faktor  $10^6$  verstärkt. Durch elektronisches Einblenden wird das Signal zwischen den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  integriert.

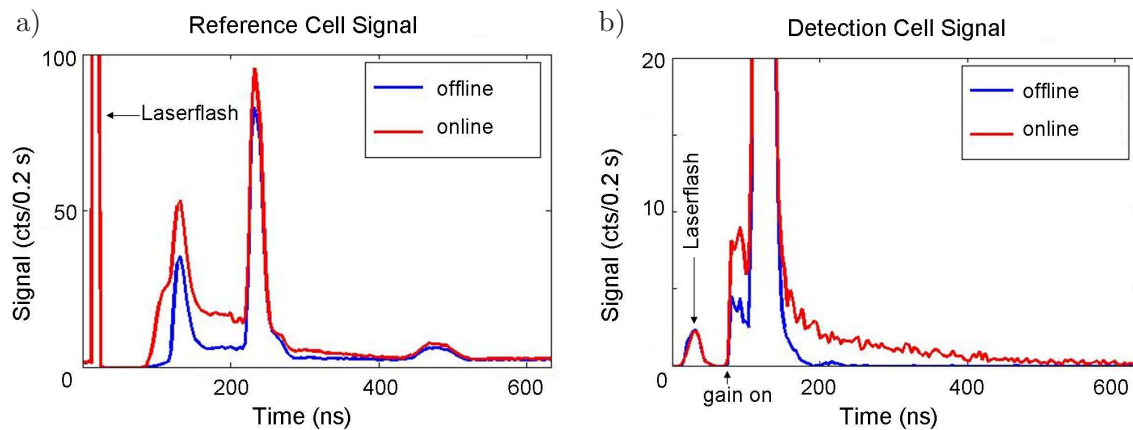


Abbildung 2.18: Fluoreszenzsignale in der Detektions- und der Referenzzelle. Der 1. Peak ist das Rayleigh-Signal des eintreffenden Laserpulses bei 308 nm. a) CPM-Signal der Referenzzelle: Nach dem Laserpuls überlagern After-Pulsing-Effekte das Fluoreszenzsignal. b) MCP-Signal der Detektionsachse: Nach Verlassen des Laserstrahls wird der Verstärkungsfaktor („gain on“) des MCP’s der Detektionszelle angeschaltet. Die Überlagerung des Fluoreszenzsignals entsteht durch Reflexionen an den Enden der Quarzglasfasern.

zenzsignals detektiert. Das CPM-Signal der Referenzzelle wird hierbei von „After-Pulsing“-Effekten überlagert, die durch die verschiedenen Laufzeiten unterschiedlich schwerer Ionen zur Kathode hervorgerufen werden. Die Überlagerung des MCP-Fluoreszenzsignals in der Detektionszelle zeigt hingegen die Rückreflexionen innerhalb der Quarzglasfasern, die in Zeitintervallen von  $\Delta t \approx 9.8 \text{ ns/m} \cdot l_G$  in Abhängigkeit der Quarzglasfaserlänge  $l_G$  auftreten. Die Schwelle der Integrationszeit  $t_1$  wird häufig nach der ersten Faserreflexion gesetzt.

## Vakuumsystem

Die Meßluft wird mit Hilfe eines Vakuumpumpensystems durch das Einlaßsystem angesaugt. Es wird ein konstanter Volumenstrom von  $\sim 1800 \text{ l/min}$  innerhalb der Meßachsen erreicht, der interne Druck liegt hierbei um 4 hPa bei einem Außendruck von 1013 hPa. Dies entspricht einem Massenfluß von etwa 71/min unter Normalbedingungen. Der konstante Volumenfluß gewährleistet eine gleichbleibende Aufenthaltszeit in den Detektionsachsen. Gleichzeitig wird eine ausreichend schnelle Geschwindigkeit innerhalb der Meßzellen erreicht, um die Luftmassen zwischen zwei Laserpulsen auszutauschen und somit der Produktion von lasergenerierten OH-Radikalen vorzubeugen. Abbildung 2.19 zeigt Modellrechnungen zur Expansion des Meßgases hinter der LIF-Düse (zur Verfügung gestellt von J. Wolters, Forschungszentrum Jülich). Die erste Meßachse ist in einem Abstand von 271 mm angeordnet, so daß die Geschwindigkeit des zentralen Luftstroms etwa 30 m/s beträgt.

Das Pumpensystem von HORUS besteht aus einer Drehschieberpumpe (TRIVAC D25B, Leybold), der ein Rootsverdichter (Rootsblower, M90, Eaton) vorgeschaltet ist. Dieser dient zu Komprimierung der Luft, so daß der Druck vor der Pumpe erhöht und deren Effizienz gesteigert wird. Diese Anordnung ermöglicht niedrige Drücke innerhalb der Meßzelle.

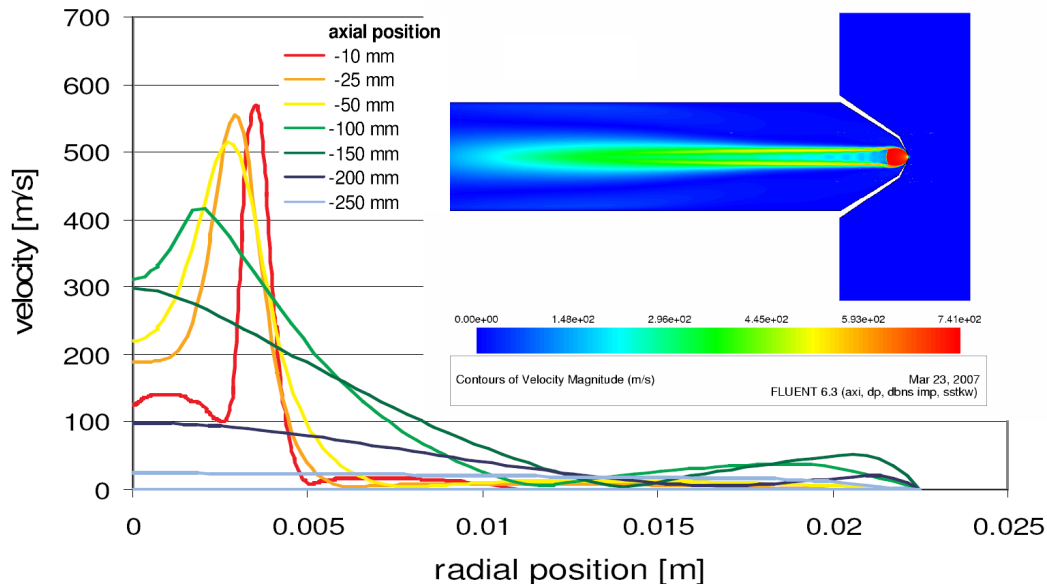


Abbildung 2.19: Modellrechnungen des Geschwindigkeitsfelds innerhalb des LIF-Einlasses bei einem Außendruck von 910 hPa und einer Temperatur von 298 K. Zur Verfügung gestellt von J. Wolters, Forschungszentrum Jülich.

### Steuerung und Aufzeichnung der Daten

Das LIF-Meßgerät wird von einem Embedded PC unter einem Debian LINUX Betriebssystem gesteuert. Die Meßdatenerfassung erfolgt über ein am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, entwickeltes modulares Steckkartensystem mit Analog-Digitalwandlern für die Istwerterfassung der Sensoren, sowie digitaler und analoger I/O für die Steuerung der Ventile und Massenflußreglern. Die Anbindung an den Embedded PC erfolgt über den ISA Bus.

Die Software des Meßinstrumentes ist in Form einer Client-Server-Architektur realisiert, wobei der Server hierbei für die Kommunikation mit der Hardware und das periodische Auslesen und Abspeichern der Meßwerte auf einer Festplatte zuständig ist. Als Programmiersprache wurde „C“ gewählt. Vom Server können über UDP Sockets Meßdaten angefragt oder Steuerkommandos (beispielsweise „Ventil schalten“) entgegengenommen werden. Ein Client ist bei HORUS unter anderem eine in Matlab<sup>TM</sup> programmierte grafische Benutzeroberfläche (GUI). Ein schematischer Überblick ist in Abbildung 2.20 gegeben. Die Trennung in Client und Server hat den Vorteil, daß die eigentliche Datenerfassung als separater Prozeß läuft und unabhängig von der grafischen Oberfläche ist. Bei einem Absturz der grafischen Oberfläche, beispielsweise durch einen Programmierfehler, läuft die Aufzeichnung der Daten im Hintergrund weiter und es gehen keine Meßdaten verloren. Weiterhin ist es möglich, die Benutzeroberfläche auf einem anderen Rechner als die Datenerfassung laufen zu lassen, solange eine Netzwerkverbindung zwischen den beteiligten Rechnern besteht. Dies wird beim Einsatz von HORUS auf dem Learjet angewendet, wo ein Großteil der Datenerfassungselektronik inklusive eines weiteren Embedded-Rechners im Außenlastbehälter (Wingpod) untergebracht ist. Über eine Glasfaser-Netzwerkverbindung in den Tragflächen des Flugzeugs wird in der Kabine des Flugzeugs von einem Rechner mit der Benutzeroberfläche die Elektronik im Wingpod gesteuert.

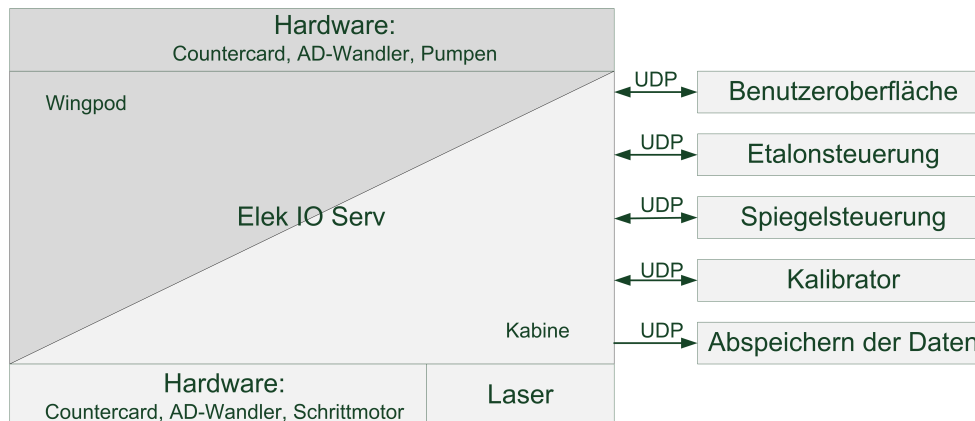


Abbildung 2.20: Struktur der Gerätesteuersoftware.

### 2.2.3 Konfiguration im Learjet

HORUS wurde sowohl für Boden- und Schiffsmessungen als auch für Anwendungen auf dem Flugzeug konzipiert. Vor allem Flugzeugmessungen stellen hohe Anforderungen an das Gerät wie beispielsweise geringes Gewicht, leichte Bedienbarkeit, wenig Stromverbrauch und Stabilität gegenüber hohen Druck- und Temperaturschwankungen. Die GABRIEL-Meßkampagne wurde mit einem Learjet 35A D-CGFD der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD), Hohn, in Kooperation mit Enviscope, Frankfurt, durchgeführt. Spezifische Umbauten für die Integration von HORUS in das Flugzeug waren hierfür notwendig.

Das Einlaßsystem wurde in einem Wingpod ( $2656 \times 506 \times 383 \text{ mm}^3$ , Leihgabe von GFD) eingebaut, welcher sich unter der rechten Tragfläche befindet (s. Abbildung 2.21). Integraler Bestandteil des Wingpodaufbaus sind die Detektionsachsen, das In-Flug-Kalibrationssystem, die Gasflaschen zur Spülung der Optik ( $\text{N}_2$ , 6 l) und zur  $\text{HO}_2$ -Messung (NO, Messer Griefheim, 2 l), das Pumpensystem und die elektronische Ansteuerung. Ein schematischer Überblick der eingebauten Komponenten ist in Abbildung 2.22 dargestellt. In der Flugzeugkabine hingegen sind das Lasersystem und die Steuerungsbox untergebracht. Das UV-Laserlicht wird mit Hilfe von 10 m langen Quarzglasfasern durch den Rumpf über die Flügel zum

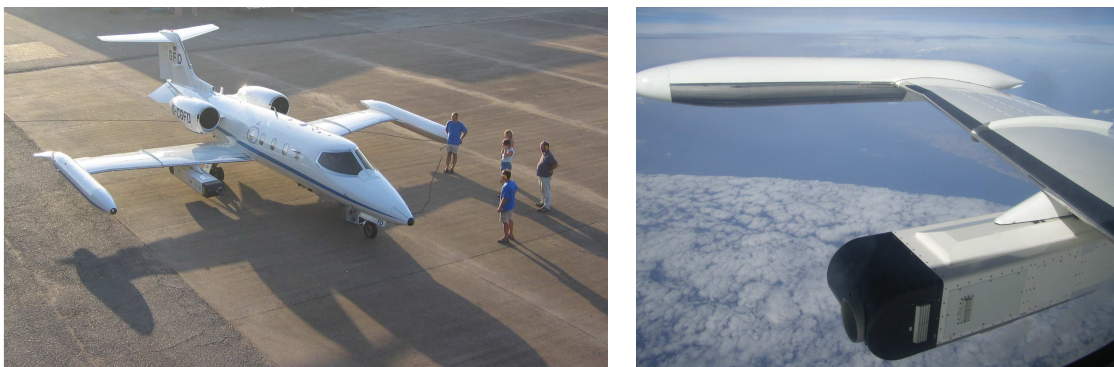


Abbildung 2.21: Learjet 35A D-CGFD mit Wingpod.

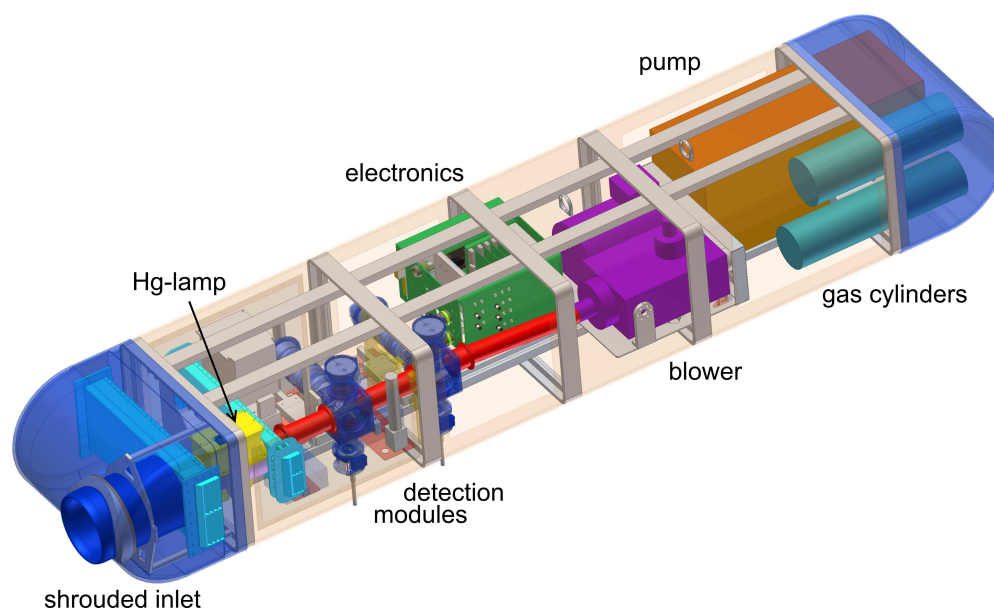


Abbildung 2.22: Schematischer Aufbau des Meßsystems im Wingpod.

Wingpod und den Detektionszellen geleitet. Bei einer typischen Ausgangsleistung von 7 bis 14 mW erreichen hierbei 4 – 6 mW die OH-Achse und 1.1 – 1.4 mW die HO<sub>2</sub>-Achse.

Bei den GABRIEL-Flügen wurde eine Düse mit dem Durchmesser von 1.25 mm verwendet, die unter Normaldruck einen inneren Meßzellendruck von etwa 4.5 hPa bedingt. Aufgrund der unterschiedlichen Außendrucke während eines Fluges stellen sich Drücke von 2 – 5 hPa innerhalb der Detektionsachsen ein, während HORUS eine maximale Sensitivität  $\zeta$  bei ungefähr 3 hPa aufweist.

Das Einlaßsystem wurde so konzipiert, daß die von der LIF-Düse angesaugte Luft nicht in Kontakt mit den Wänden des Einlaßrohrs kommt und von  $\sim 200$  m/s auf  $\sim 20$  m/s abgebremst wird. Dies ermöglicht zum einen, daß die Luftgeschwindigkeit soweit reduziert wird, um In-Flug-Kalibrationen, die auf der Photolyse von atmosphärischen Wasserdampf mittels einer UV-Quecksilberdampfampe (Hg-Lampe, Penray-Lampe) beruhen, zu ermöglichen. Bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten ist die Aufenthaltsdauer der Luft unterhalb der Lampe zu kurz, um ausreichende Konzentrationen von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen zu produzieren. Zum anderen bildet die einströmende Luft parallele gleichförmige Strömungslinien aus, welches den Einfluß von Oberflächeneffekten und Wandverlusten im zentralen Luftstrom und somit im Kalibrations- und Meßbereich minimiert.

Das Einlaßsystem basiert auf dem Design von Eisele et al. (1997) und ist in Flugrichtung ausgerichtet (s. Abbildung 2.21). Die LIF-Ansaugdüse ist von zwei Luftleitrohren umgeben. Die äußere Ummantelung sorgt für die erste Ausrichtung gleichförmiger Strömungslinien. Ein Teil der Luft ( $\sim 90\%$ ) verläßt über Lüftungsgitter, die an beiden Seiten des Wingpods montiert sind, wieder den Einlaß. Der andere Teil passiert das innere Luftleitrohr, welches mit einer Prallplatte endet und die Luftgeschwindigkeit um 90 % abbremst. Numerische Modellrechnungen der Strömungsverhältnisse im Einlaß wurden von P. Lucas, S. van Zuijlen



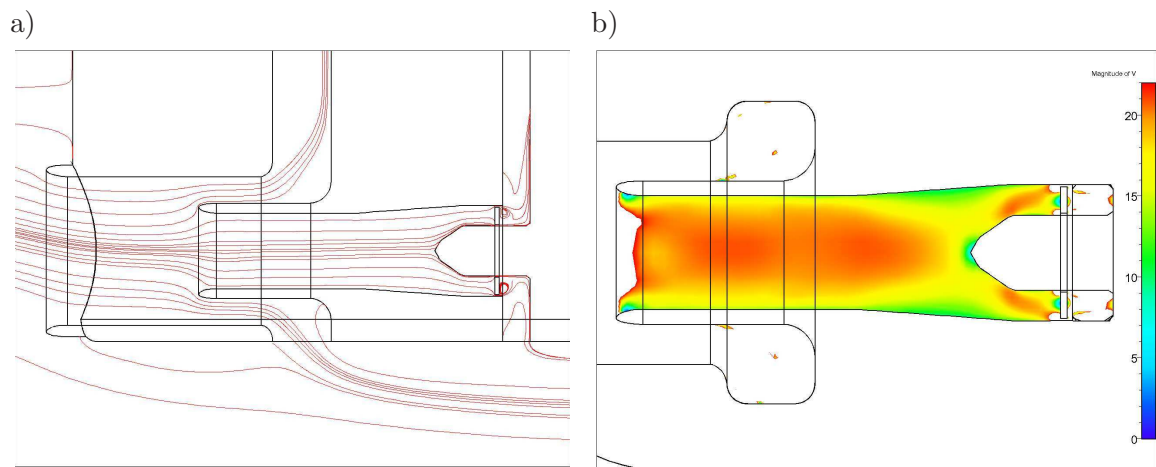
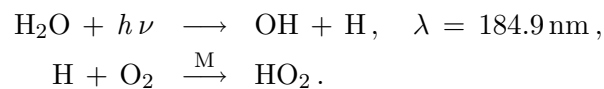


Abbildung 2.23: Strömungsverhalten im Einlaßsystem im Wingpod für einen Anstellwinkel von  $5^\circ$ . Die Berechnungen wurden für eine Höhe von 100 m und eine Geschwindigkeit von 160 m/s durchgeführt. a) Die Strömungslinien richten sich parallel zum Einlaß aus, so daß die Luftprobe im Zentrum von Wandkontakten unbeeinflusst bleibt. b) Die Luft wird vor der Einlaßdüse von HORUS auf 10 - 20 m/s abgebremst. Die Farbskala gibt die Geschwindigkeit in m/s an. Modellrechnungen von P. Lucas, S. van Zuijlen und H. Bijl (Delft University of Technology, Niederlanden).

und H. Bijl (Delft University of Technology, Niederlanden) durchgeführt (s. Abb. 2.23). Die Ergebnisse für unterschiedliche Anstellwinkel (bis  $15^\circ$ ) zeigen, daß die Geometrie des Einlasses im Wingpod den gestellten Anforderungen gerecht wird: die Geschwindigkeit des Luftpakets wird auf  $\sim 20$  m/s reduziert und gleichförmige Strömungslinien werden auch bei unterschiedlichen Anströmwinkeln erreicht.

Die In-Flug-Kalibrationen basieren auf der Photolyse von atmosphärischen Wasserdampf unter Bildung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen:



Ein Quarzglasfenster (Suprasil,  $35 \times 20 \text{ mm}^2$ ) im inneren Luftleitrohr ermöglicht, die einströmende Luft mittels einer Quecksilberdampfampe (Lot-Oriel, type: 6035 / LSP035) zu bestrahlen. Die zur Wasserphotolyse benötigte Wellenlänge von 184.9 nm wird mittels eines Interferenzspiegels (CaF<sub>2</sub>, 185 nm, Laseroptik), der in einem Winkel von  $45^\circ$  angebracht ist, aus dem Emissionsspektrum der Hg-Lampe herausgefiltert. Die benötigten Komponenten zur Kalibration, wie Hg-Lampe, Photozelle und Elektronik, befinden sich in einem Gehäuse, das an der Außenseite des inneren Luftleitrohrs angebracht ist. Um Kondensation und Ozonbildung durch Photolyse von Sauerstoffmolekülen bei 185 nm zu vermeiden, werden sie von einem stetigen Stickstofffluß ( $\sim 1$  slm) umgeben. Ein schematischer Überblick des Aufbaus der Komponenten für die In-Flug-Kalibration ist in Abb. 2.24 gegeben.

Um eine Sättigung des MCP-Detektors bei zu hohen OH-Konzentrationen zu vermeiden, wurde eine N<sub>2</sub>O-Küvette zur Abschwächung der Lampenintensität zwischen Hg-Lampe und

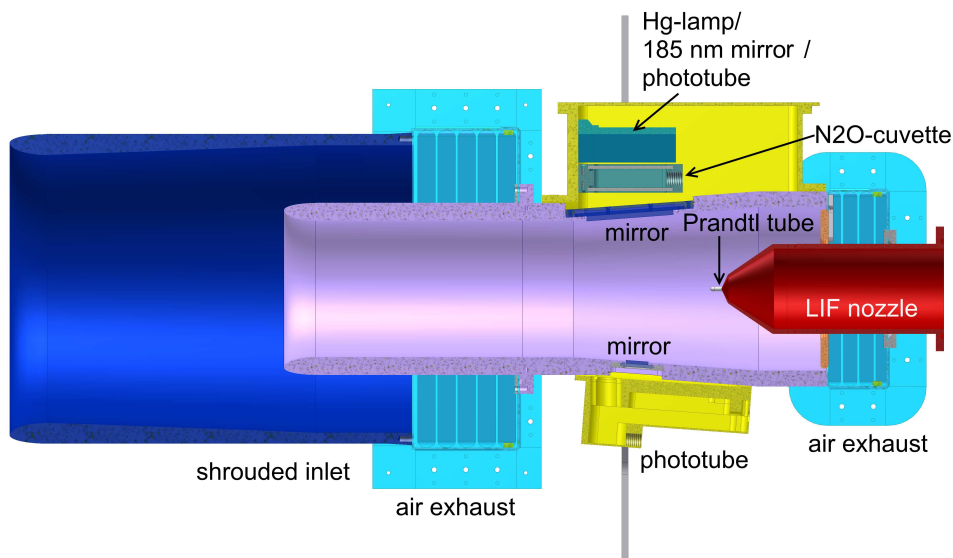


Abbildung 2.24: Schematischer Aufbau der In-Flug-Kalibration.

Fenster eingebaut. Der Absorptionsquerschnitt von  $\text{N}_2\text{O}$  bei 185 nm beträgt  $1.42 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  (Atkinson et al., 2004). Die ersten Testflüge zeigten jedoch, daß die Lampenintensität ausreichend niedrig ist, weshalb bei den weiteren Flügen auf die Küvette verzichtet wurde.

Kalibrationen während des Fluges werden durch Anschalten der Lampe für eine Zeitdauer von etwa 3 min durchgeführt. Um die Aufwärmphasen der Lampe zu verringern und um vergleichbare Bedingungen für alle Kalibrationen zu schaffen, wird die Lampe mit Hilfe eines Thermoreglers auf  $20^\circ \pm 10^\circ \text{ C}$  thermisch stabilisiert. Die Lampenintensität wird über zwei Photozellen (R5764, Hamamatsu, Japan) kontrolliert, von denen eine direkt neben der Lampe und die andere gegenüber der Luftprobe montiert ist (s. Abbildung 2.24). Aufgrund technischer Probleme waren während GABRIEL die Photozellensignale jedoch von äußeren Effekten beeinflusst. Instabile Hintergrundsignale und elektromagnetische Einstrahlung anderer Komponenten überlagerten das ohnehin schon zu geringe Signal. Durch die Erhöhung des Verstärkungsfaktors und durch die Abschirmung der elektrischen Komponenten konnte für die Nachfolgekampagnen von GABRIEL das Problem behoben werden.

Die Geschwindigkeit des Luftstroms, der die Belichtungszeit unter der Lampe und die Menge an produzierten OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikalen bestimmt, wird mit einem Prandtl-Staurohr (Paul Gothe, Bochum) ermittelt. Die Messung des Staudrucks geschieht über einen differentiellen Drucksensor (LPM 943X, GE Sensing, Bad Nauheim) und die des Drucks im Einlaßsystem des Wingpods über einen absoluten Drucksensor (PMP 317, GE Sensing, Bad Nauheim). Das Prandtl-Staurohr wurde hinter der LIF-Düse positioniert, um Störungen der Strömungslinien vor der Düse zu vermeiden. Somit fehlt zur Bestimmung der absoluten produzierten OH-Konzentration die Kenntnis der Geschwindigkeit unter der Lampe. Unter der Annahme, daß sich die Geschwindigkeiten hinter der LIF-Düse und unter der Lampe proportional für alle Flugsituationen zueinander verhalten, sind jedoch relative Aussagen möglich. Die geforderte Proportionalität wird durch die Modellrechnungen von P. Lucas, S.



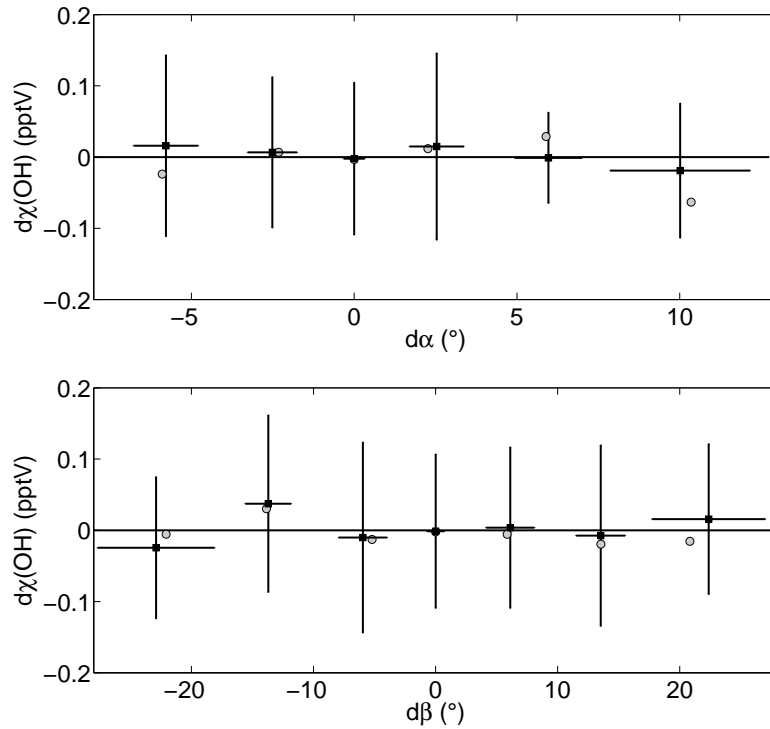


Abbildung 2.25: Änderung des OH-Mischungsverhältnisses (Zeitauflösung 10 s) als Funktion der Änderung des Anstellwinkels  $d\alpha$  und des Neigungswinkels  $d\beta$ , eingeteilt in  $3^\circ$  beziehungsweise  $7^\circ$ -Schritte. Die Mittelwerte sind als schwarze Quadrate mit Fehlerbalken ( $1\sigma$ -Standardabweichung) und die Mediane als graue Kreise gekennzeichnet. Die Abweichungen wurden auf die während GABRIEL geflogenen mittleren Steigungswinkeln von  $5^\circ \pm 3^\circ$  und Rollwinkel von  $7^\circ \pm 0^\circ$  bezogen.

van Zuijlen und H. Bijl (Delft University of Technology, Niederlande) bestätigt (s. Abbildung 2.23). Für die Auswertung der In-Flug-Kalibrationen wird hier auf das Kapitel 2.3.4 verwiesen.

Die endgültige Prüfung des Einlaßsystems zur Eignung für OH- und  $\text{HO}_2$ -Messungen wurde bei Testflügen vor der GABRIEL-Kampagne erbracht. Während GABRIEL lagen die geflogenen mittleren Steigungs- und Rollwinkel bei  $5^\circ \pm 3^\circ$  und  $0^\circ \pm 7^\circ$ . Änderungen des Steigungswinkels um  $> 10^\circ$  und des Rollwinkels um  $> 20^\circ$  führten zu keinen signifikanten Einfluß auf das OH- und  $\text{HO}_2$ -Signal (s. Abbildung 2.25).

## 2.3 Kalibration

Die zu bestimmende OH-Konzentration ist proportional zum LIF-Signal (s. Gleichung G2.6):

$$S = C' P Q f_B c(\text{OH}) = \zeta P c(\text{OH}) = \mathcal{E}_{\text{LIF}} \cdot c(\text{OH})$$

mit der normierten Sensitivität  $\zeta$  (s. Gleichung G2.7):

$$\zeta = C' \cdot Q \cdot f_B = C \cdot Q,$$

der Gesamtempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  (s. Gleichung G2.8):

$$\mathcal{E}_{\text{LIF}} = \zeta \cdot P,$$

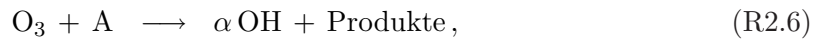
der Laserleistung  $P$ , dem Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$ , der Boltzmannkorrektur  $f_B$  und der Proportionalitätskonstanten  $C'$ . Zusammen mit dem Boltzmannkorrekturfaktor ist die Proportionalitätskonstante  $C = C' \cdot f_B$  abhängig von den Einsteinkoeffizienten des OH-Übergangs bei 308 nm, der Population der Rotationsbanden, der Überlappung der Laserlinienbreite mit der OH-Linie und der Detektoreffizienz (s. Gleichung GC.12, Anhang C). Sie wird, um zeitliche Veränderungen des Instruments zu berücksichtigen, experimentell bestimmt.

Zur Kalibration werden wohldefinierte Mengen an OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen benötigt, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität in-situ erzeugt werden müssen. Ihre Konzentrationen sind von unterschiedlichen Faktoren abhängig, von deren Charakterisierung wiederum die Genauigkeit der Kalibration abhängt.

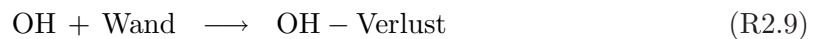
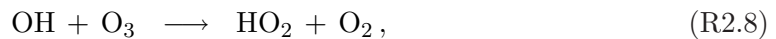
### 2.3.1 Erzeugung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen

#### Ozonolyse von Alkenen

Die Reaktion von O<sub>3</sub> mit Alkenen führt zur Produktion von OH-Radikalen (Paulson et al., 1997) und wird von einigen Forschungsgruppen zu Kalibrierung verwendet (Hard et al., 1984; Dusanter et al., 2008b). Die OH-Konzentration ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen der OH-Produktion mit der OH-Ausbeute  $\alpha$  :



und dem OH-Verlust, der über die Reaktionsrate des Alkens A und die Wandverluste innerhalb der Reaktionskammer gegeben ist:



Der Gleichgewichtszustand ist gegeben über:

$$c(\text{OH}) = \frac{k_{\text{O}_3+\text{A}} \alpha c(\text{O}_3) c(\text{A})}{k_{\text{OH}+\text{A}} c(\text{A}) + k_{\text{OH}+\text{O}_3} c(\text{O}_3) + K_w} \quad (\text{G2.18})$$

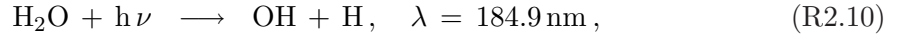
mit dem Ratenkoeffizient  $K_w$  des Wandverlusts (1. Ordnung). Messungen des OH-Signals für unterschiedliche Alken- und Ozonkonzentrationen ermöglichen eine Kalibrierung des Instruments und eine gleichzeitige Bestimmung des Wandverlusts  $K_w$ . Für hohe Konzentrationen von  $c(\text{A})$  vereinfacht sich die Gleichung G2.18 zu:

$$c(\text{OH}) = \frac{k_{\text{O}_3+\text{A}} \alpha c(\text{O}_3)}{k_{\text{OH}+\text{A}}}. \quad (\text{G2.19})$$

Die Unsicherheit ( $1\sigma$ ) dieser Kalibrationsmethode liegt bei etwa 22% (Hard et al., 2002) und wird von der Unsicherheit der kinetischen Daten sowie von der Genauigkeit der O<sub>3</sub>-Messung bestimmt.

### Photolyse von Wasser bei 184.9 nm

Die Photolyse von Wasserdampf bei einer Wellenlänge von 184.9 nm über eine UV-Quecksilberdampfampe ist eine weitere Methode zur Erzeugung von OH-Radikalen und wird zur Kalibrierung von HORUS verwendet. Diese eignet sich besonders für Instrumente, die sowohl OH- als auch HO<sub>2</sub>-Radikale messen, da in Anwesenheit von Sauerstoff zu gleichen Anteilen OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale entstehen:

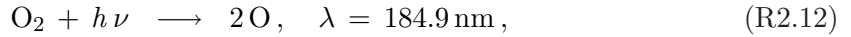


Die photolytisch gebildeten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen sind unter anderem proportional zum aktinischen Fluß  $\Phi$  der Hg-Lampe und werden bestimmt durch:

$$c(\text{OH}) = c(\text{HO}_2) = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} c(\text{H}_2\text{O}) y \Phi t L, \quad (\text{G2.20})$$

mit der Aufenthaltsdauer  $t$  des Gasgemischs unter der Lampe, dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 184.9 \text{ nm}$ , der zugehörigen Quantenausbeute  $y$  und der Konzentration  $c(\text{H}_2\text{O})$ .  $L$  bezeichnet den Radikalverlust von OH beziehungsweise HO<sub>2</sub> zwischen ihrer Erzeugung und dem Meßpunkt, hervorgerufen durch beispielsweise den Verlust an den Wänden innerhalb der Reaktionskammer.

Der effektive Photonenfluß der Hg-Lampe wird durch die Absorption von H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Molekülen reduziert. Letztere führt zur Produktion von O<sub>3</sub>:



Zu Berücksichtigung der Abschwächung des Photonenflusses werden die Absorptionsfunktionen  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $f_{\text{O}_2}$  eingeführt:

$$\Phi = \Phi_0 f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{O}_2}, \quad (\text{G2.21})$$

wobei  $\Phi_0$  den aktinischen Fluß der Hg-Lampe ohne Absorption bezeichnet.

Zur Berechnung der erzeugten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen geht neben der Wasserkonzentration, deren Messung mittels Taupunktspiegeln oder Infrarotspektroskopie durchgeführt wird, die Belichtungszeit  $t$  und der aktinischen Fluß  $\Phi$  der Hg-Lampe ein.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des aktinischen Flusses beziehungsweise des Produkts ( $\Phi \cdot t$ ) ist die chemische Aktinometrie von Sauerstoff. Gemäß den Reaktionen R2.12 und R2.13 ist die produzierte O<sub>3</sub>-Konzentration  $c(\text{O}_3)$  eine Funktion von:

$$c(\text{O}_3) = \sigma_{\text{O}_2} c(\text{O}_2) y_{\text{O}_3} \Phi t \quad (\text{G2.22})$$

mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{O}_2}$  von Sauerstoff und der Quantenausbeute  $y_{\text{O}_3}$ . Über die Messung der Ozonkonzentration ergeben sich die OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit den Gleichungen G2.20 und G2.22 zu:

$$c(\text{OH}) = c(\text{HO}_2) = \frac{c(\text{O}_3) c(\text{H}_2\text{O}) \sigma_{\text{H}_2\text{O}} y}{c(\text{O}_2) \sigma_{\text{O}_2} y_{\text{O}_3}} P_f, \quad (\text{G2.23})$$

Bei unterschiedlichen Meßpositionen des LIF-Instruments und des Ozonmeßgeräts muß der Profilkfaktor  $P_f$ :

$$P_f = \frac{c(\text{O}_3)_{\text{Ozonmessung}}}{c(\text{O}_3)_{\text{LIF-Düse}}} \quad (\text{G2.24})$$

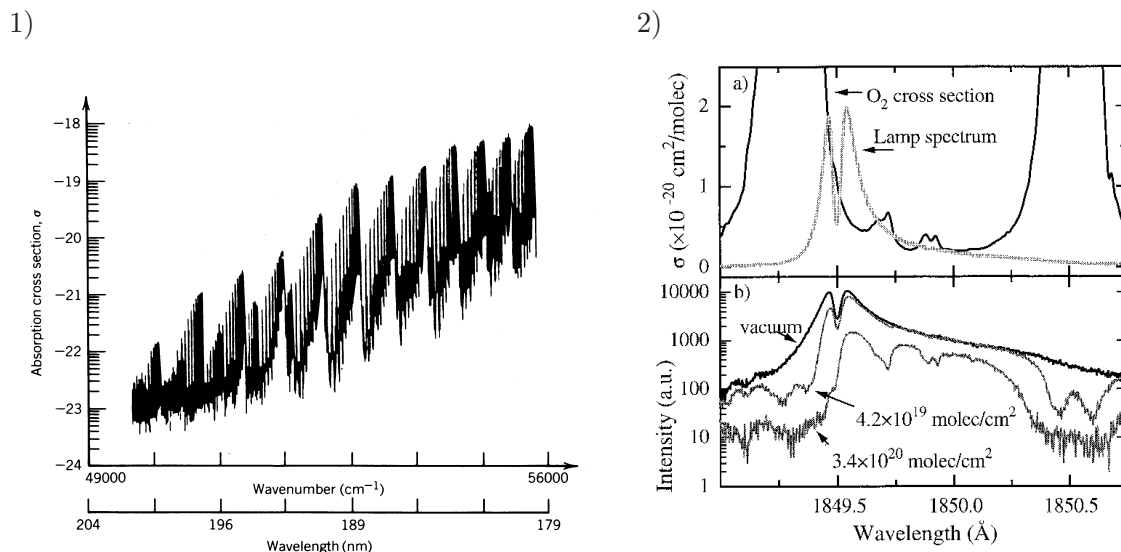


Abbildung 2.26: 1) Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{O}_2}$  (in cm<sup>2</sup>) von Sauerstoff im Bereich von 179 bis 201 nm bei 300° K. Entnommen aus Finlayson-Pitts und Pitts (1986). 2.a) Überlagerung des Spektrums der Hg-Lampe mit dem Absorptionsprofil von O<sub>2</sub> im Bereich von 185 nm. 2.b) Spektrum der Hg-Lampe nach Absorption durch drei unterschiedliche O<sub>2</sub>-Konzentrationen. Die O<sub>2</sub>-Konzentration ist über die optische Pfadlänge in molec/cm<sup>2</sup> angegeben. Entnommen aus Lanzendorf et al. (1997).

berücksichtigt werden. Für ein ideales laminares Strömungsprofil mit einer mittigen Positionierung der LIF-Düse und einer Ozonmessung am Rand der Strömung gilt  $P_f = 2$ .

Die berechneten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen sind abhängig vom Absorptionsquerschnitt des O<sub>2</sub>-Moleküls bei 185 nm. Die Absorption von Sauerstoff liegt hier im Bereich der Schumann-Runge-Bänder, die von nicht monotonen und stark variierenden Absorptionsbanden geprägt sind (s. Abbildung 2.26). Die Kenntnis der Linienbreite der Hg-Lampe ist entscheidend für die Bestimmung der OH-Konzentration. Sie hängt von den Betriebsbedingungen (beispielsweise Netzspannung oder Alterungsprozesse), sowie von der Absorptionslänge beziehungsweise der O<sub>2</sub>-Säule zwischen Lampe und Meßpunkt ab (s. Abbildung 2.26). Dies erfordert die separate Messung des effektiven Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{O}_2}$  für die jeweilige verwendete Hg-Lampe.

Weitere Methoden zur Bestimmung des aktinischen Flusses  $\Phi$  sind die Verwendung einer kalibrierten Photozelle oder die Aktinometrie von N<sub>2</sub>O, die unabhängig von der genauen Kenntnis der Absorptionslinie von O<sub>2</sub> sind. Bei der Aktinometrie photolysieren die N<sub>2</sub>O-Moleküle unter Bildung von NO-Molekülen, über deren Konzentration der Photonenfluß bestimmt wird. Die Unsicherheit des Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{O}_2}$  geht hier allein bei der Absorptionsfunktion  $f_{\text{O}_2}$  aus Gleichung G2.20 ein und liegt unter 5 % für die Kalibrationsquelle bei HORUS (siehe Kapitel 2.3.2). Die Belichtungszeit  $t$  wird aus dem bekannten Gasvolumenfluß  $F$  und dem bestrahlten Gasvolumen  $V$  ermittelt:

$$t = \frac{V}{F}. \quad (\text{G2.25})$$

### 2.3.2 Absolute Kalibration von HORUS

Die Kalibration von HORUS basiert auf der Photolyse von Wasser bei 184.9 nm (Faloona et al., 2004). Die produzierten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen sind nach Gleichung G2.20:

$$c(\text{OH}) = c(\text{HO}_2) = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} c(\text{H}_2\text{O}) y \Phi t L.$$

eine Funktion des Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  von H<sub>2</sub>O bei 184.9 nm, der H<sub>2</sub>O-Konzentration  $c(\text{H}_2\text{O})$ , der Quantenausbeute  $y$  der Wasserphotolyse bei 184.9 nm, dem effektiven aktinischen Fluß der Quecksilberdampfampe  $\Phi$ , der Belichtungszeit  $t$  und dem Radikalverlust  $L$ . Der effektive aktinische Lampenfluß beinhaltet die Schwächung des Photonенflusses  $\Phi_0$  direkt unterhalb der Lampe, hervorgerufen durch Absorption von H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Molekülen (s. Gleichung G2.21):

$$\Phi = \Phi_0 f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{O}_2}.$$

Der Kalibrationsaufbau bei HORUS ermöglicht die Einstellung unterschiedlicher Wasserkonzentrationen und somit verschiedener OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen.

#### Aufbau der Kalibration

Der schematische Aufbau der Kalibrationseinheit ist in Abbildung 2.27 wiedergegeben. Trockene synthetische Luft (Reinheit 5.0) wird über zwei Massenflußregler (50 slm, MKS) aufgeteilt. Ein Teil der trockenen Luft passiert einen mit destilliertem Wasser gefüllten

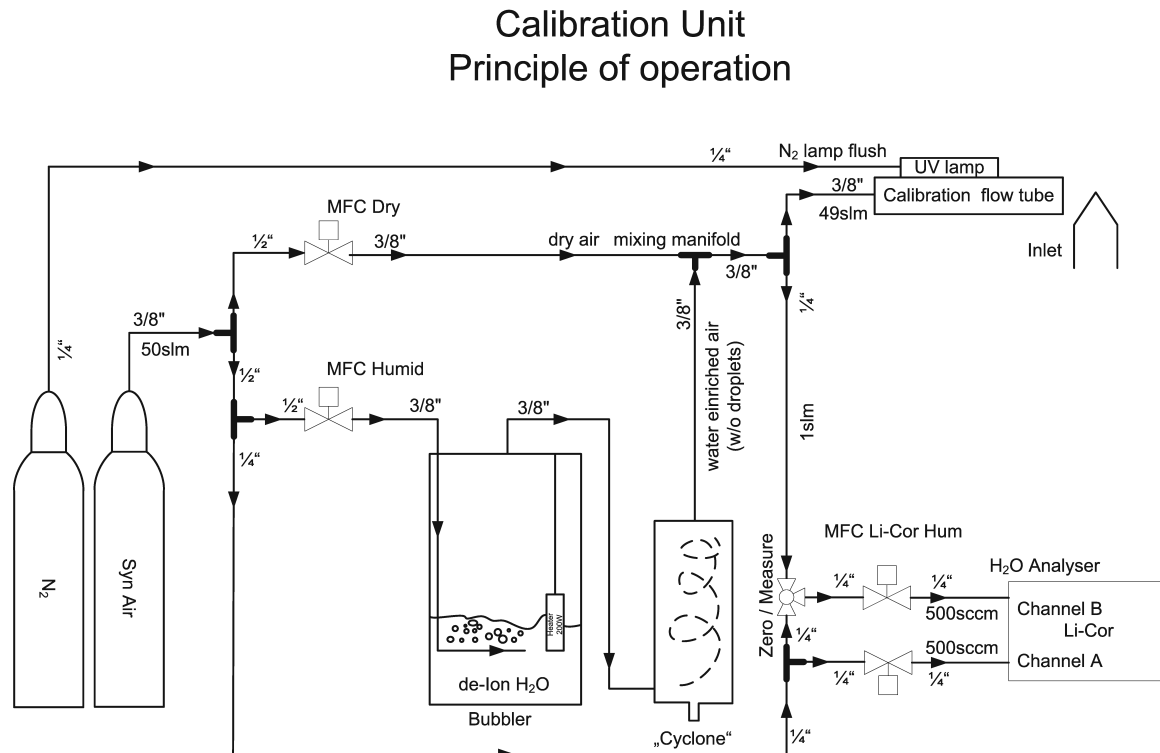


Abbildung 2.27: Schematischer Aufbau der Absolutkalibration von HORUS.

Behälter (engl.: „Bubbler“) und wird gemäß dem Dampfdruck von  $\text{H}_2\text{O}$  mit Wasserdampf angereichert. Um den Wärmeverlust durch Verdunstung zu kompensieren, wird die Temperatur des Wassers konstant gehalten. Dabei ist die Heizleistung mittels einer Heizkerze (200 W) so eingestellt, daß die Temperatur des Wassers knapp unterhalb der Umgebungstemperatur liegt, um eine Kondensation in den Schläuchen zu vermeiden. Die nun feuchte Luft wird durch einen Glasbehälter (engl.: „Cyclone“) durchgeführt, der zur Abscheidung möglicher Wassertropfen dient, und wird danach trockener synthetischer Luft beigemischt. Durch Variation der Gasflüsse von trockener und feuchter Luft mittels Massenflußreglern können unterschiedliche Wasserkonzentrationen der Luft eingestellt werden. Der Gesamtgasfluß bleibt während der Kalibration mit 50 slm konstant.

Der größte Anteil des Luftgemischs (49 slm) wird durch die Photolysezelle (engl.: „calibration flow tube“) geleitet, während ein geringer Anteil (1 slm) für die Messung des Wassergehalts der Luft verwendet wird. Der hohe Gasfluß innerhalb der Photolysezelle gewährleistet eine turbulente Strömung mit einer Reynoldszahl von etwa 3500. Abbildung 2.28 zeigt die Simulation des Geschwindigkeitsprofils mit Comsol, Femlab v3.1 (persönliche Korrespondenz K. Hens, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz). Der Vorteil eines turbulenten Strömungsprofils ist das nahezu gleichmäßige Geschwindigkeitsprofil mit  $v = 3.3 \text{ m/s}$  und damit eine gleichartige Aufenthaltsdauer der Wassermoleküle unterhalb der Lampe.

Die Hg-Lampe (Lot-Oriel, Typ: 6035 / LSP035) befindet sich innerhalb eines Aluminiumgehäuses. Über zwei separate Fenster, bestehend aus Suprasil (35 mm x 16 mm) mit einer Transmission von etwa 90% bei  $\lambda = 185 \text{ nm}$  ist das Lampengehäuse mit der Reaktionskammer verbunden. Auf der Rückseite des Lampengehäuses befindet sich ein parabolischer Reflektor. Die reflektierten sowie die direkt emittierten Strahlen durchqueren eine Streuscheibe (Suprasil) und ein geschwärztes Wabengitter (Öffnungswinkel  $< 5^\circ$ ), welches zur Parallelisierung der Strahlen dient. Um Absorption durch Sauerstoffmoleküle innerhalb des Lampengehäuses zu vermeiden, wird dieses mit 100 sccm  $\text{N}_2$  gespült. Die Reaktionskammer

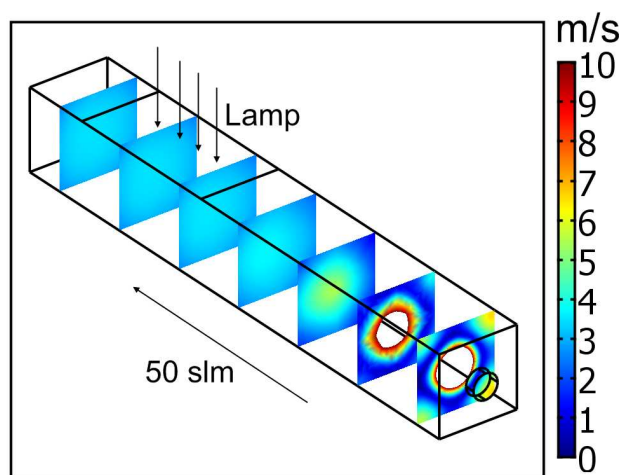


Abbildung 2.28: Strömungsverhalten innerhalb des Kalibrationsrohrs zur Kalibrierung von HORUS. Dargestellt sind die Strömungsgeschwindigkeiten für einen Gasfluß von 50 slm mit synthetischer Luft, simuliert mit Comsol, Femlab v3.1 (K. Hens).

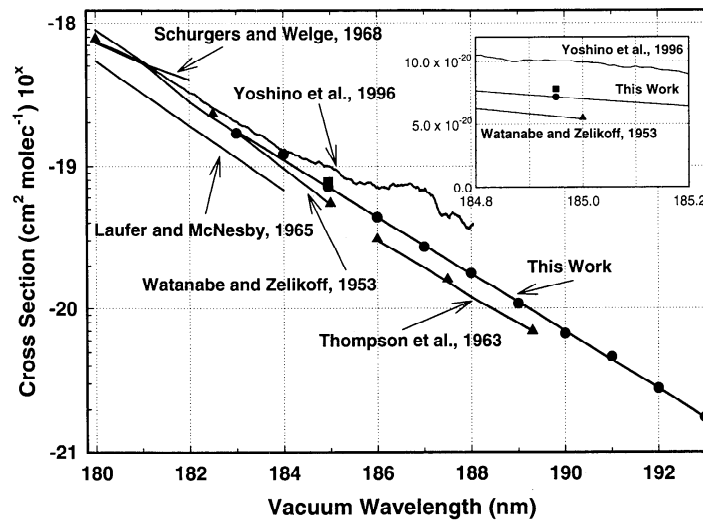


Abbildung 2.29: Messungen des Absorptionsquerschnitts von  $\text{H}_2\text{O}$ . Der von IUPAC (1997) empfohlene Wert entspricht den Labormessungen von Watanabe und Zellkoff, 1958. Cantrell et al. (1997) fanden bei ihren Labormessungen einen  $\sim 30\%$  höheren Absorptionsquerschnitt für  $\text{H}_2\text{O}$ . Entnommen aus Cantrell et al. (1997).

besteht aus einem quadratischen, geschwärzten Aluminiumrohr mit einer Kantenlänge von 16 mm. 5 mm vor Austritt des Gases befindet sich der Bestrahlungsbereich mit einer Fläche von 35 mm x 16 mm. Die Einlaßdüse von HORUS befindet sich in mittiger Position direkt hinter der Reaktionskammer.

### Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ und Quantenausbeute $\gamma$

Zur Berechnung der erzeugten OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen wird ein Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = (7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  verwendet (Heard und Pilling, 2003). Dieser liegt im Vergleich zu früheren Werten (IUPAC, 1997) etwa 30 % höher und wurde in Labormessungen von Cantrell et al. (1997) und Creasey et al. (2000) für  $\lambda = 184.9 \text{ nm}$  und einer Temperatur von 298 K bestimmt. Eine Zusammenstellung der Labormessungen ist in Abbildung 2.29 wiedergegeben.  $\text{H}_2\text{O}$  weist ein kontinuierliches Spektrum zwischen 175 - 190 nm auf. Eine Unsicherheit der Linienbreite der Lampe von 0.1 nm verursacht eine Unsicherheit von  $\sim 7\%$  auf den Wirkungsquerschnitt. Die Quantenausbeuten für die Reaktionen R2.10 und R2.11 für  $\lambda > 170 \text{ nm}$  sind  $\gamma = 1$  (DeMore et al., 1997; Atkinson et al., 2004).

### Bestimmung der Wasserkonzentration $c(\text{H}_2\text{O})$

Die Wasserkonzentration  $c(\text{H}_2\text{O})$  wird mittels Infrarotspektroskopie gemessen. Hierzu wird ein LI-COR IR (LI-7000, Licor) verwendet, der in regelmäßigen Abständen mit einem Taupunktgenerator (LI-610, Licor) kalibriert wird. Die Unsicherheit in den Wasserkonzentrationsmessungen beträgt  $< 3\%$  bei einer Zeitauflösung von 1 s.

### Belichtungszeit $t$

Die Belichtungszeit des Gases unterhalb der Lampe wird durch den Massenfluß  $F$  und dem Querschnitt des Kalibrationsrohrs  $A$ , sowie der Länge  $l$  des Lampenfensters bestimmt:

$$t = \frac{A \cdot l}{F}. \quad (\text{G2.26})$$

Bei HORUS wird ein turbulenter Massenfluß von  $F = 49 \text{ slm}$  verwendet, mit einer Rohrquerschnittsfläche  $A = 16 \times 16 \text{ mm}^2$  und einer Länge von  $l = 35 \text{ mm}$ , so daß die Aufenthaltsdauer unter der Lampe  $t = (10.97 \pm 0.15) \text{ ms}$  beträgt. Die Abmessungen des Rohrs sowie des Fensters sind auf  $0.1 \text{ mm}$  spezifiziert. Der Gasfluß wird mittels Massenflußreglern gesteuert, die regelmäßig mit einem Kolbendurchflußmesser (ML-500, DryCal, Bios) kalibriert werden, so daß der Fluß auf  $2 \%$  bekannt ist.

### Absorptionsfunktion $f_i$

Die Absorptionsfunktionen  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $f_{\text{O}_2}$ , die die Abschwächung des Photonенflusses  $\Phi_0$  in Abhängigkeit der Entfernung zur Lampe beschreiben (s. Gleichung G2.21), sind über das Lambert-Beer'sche Gesetz gegeben. Für turbulente Strömungsbedingungen lauten sie:

$$f_i = \frac{1 - e^{-\sigma_i h c(i)}}{h \sigma_i c(i)}, \quad i = \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \quad (\text{G2.27})$$

mit der Kantenlänge  $h = 16 \text{ mm}$  der Reaktionskammer und  $\sigma_{\text{O}_2} = 1.23 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Hofzumahaus et al., 1997). Die Absorption von  $\text{O}_2$  bewirkt eine Schwächung des Photonенflusses um  $5 \%$ , die Absorption von Wasser bei einem Mischungsverhältnis von  $30 \text{ ppmV}$  eine Reduktion um weitere  $5 \%$ .

### Verlust $L$

Der Wandverlust der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale innerhalb der Reaktionskammer wurde in Labormessungen bestimmt. Hierzu wurde eine Reaktionskammer benutzt, die über drei äquidistante Fenster aus Suprasil (jeweils  $16 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ ) die Variation der Lampenposition ermöglicht. Die Abhängigkeit des OH- bzw. HO<sub>2</sub>-Signals als Funktion der Lampenposition erlaubt die Quantifizierung des Wandverlusts. Die Messungen wurden für unterschiedliche Gesamtflüsse ( $45 - 55 \text{ slm}$ ) und Wasserkonzentrationen ( $1.8 - 3.3 \text{ mmol/mol}$ ) durchgeführt. Diese führen zu einem relativen Wandverlust für die OH-Radikale von  $(-2.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$  in der ersten Achse und für die HO<sub>2</sub>-Radikale zu  $(-6.6 \pm 2.8) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$  in der zweiten Achse. Abb. 2.30 zeigt den linearen Abfall des LIF-Signals der ersten Achse als Funktion der Lampenposition für  $50 \text{ slm}$  bei  $3 \text{ ppmV}$  Wasser. Für die zur Kalibration verwendete Photolysekammer führt dies zu einem relativen Verlust von  $L = 6\%$  (OH) und  $L = 2\%$  (HO<sub>2</sub>).

Wandverluste, die innerhalb des LIF-Einlasses und in den Detektionsachsen auftreten, werden bei der absoluten Kalibration von HORUS mitkalibriert.

### Interferenzen

Innerhalb der Reaktionskammer können Selbstreaktionen der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale nach den Reaktionen R1.32 und R1.33 stattfinden, die zur Herabsetzung der berechneten OH-



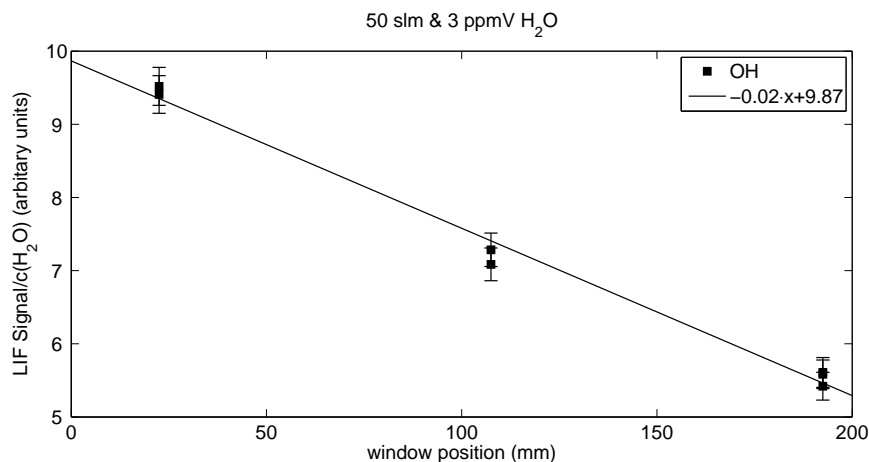


Abbildung 2.30: Verlust von OH-Radikalen im Kalibrationsrohr. Dargestellt ist das LIF-Signal der produzierten OH-Radikale durch die Hg-Lampe als Funktion der Entfernung des Belichtungsbereichs zur Einlaßdüse.

und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen gemäß der Gleichung G2.20 führen. Bei der Kalibration von HORUS liegen die erzeugten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen zwischen  $3 \cdot 10^8 \text{ molec cm}^{-3}$  und  $6.5 \cdot 10^9 \text{ molec cm}^{-3}$ , so daß die Radikalselbstreaktionen zu einem Verlust von ungefähr 0.5 % an produzierten OH-Radikale innerhalb der Reaktionskammer führen (s. Anhang D).

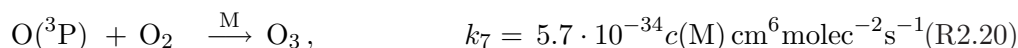
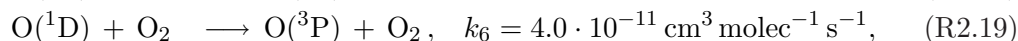
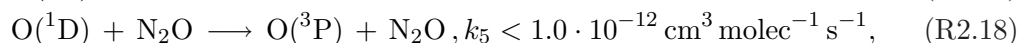
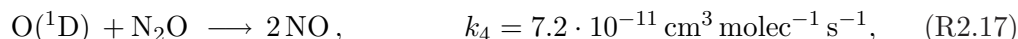
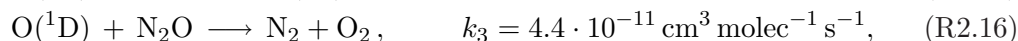
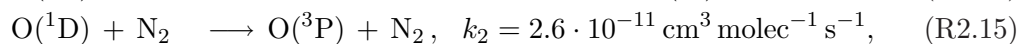
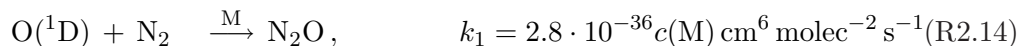
Die Photolyse von Sauerstoff bei  $\lambda = 184.9 \text{ nm}$  im Strahlungsbereich der Hg-Lampe führt zur Produktion von O<sub>3</sub> (s. Reaktionen R2.12 und R2.13). Dieses photolytisiert unter Bildung von O(<sup>1</sup>D) (s. Reaktion R1.1), welches mit Wasser OH-Radikale bilden kann (s. Reaktion R1.4). Bei den Kalibrationen von HORUS entsteht hierüber eine maximale O<sub>3</sub>-Konzentration von etwa  $10^{10} \text{ molec cm}^{-3}$  innerhalb der Belichtungszeit von 11 ms. Der über O<sub>3</sub>-Photolyse gebildete Anteil an OH-Radikalen liegt hierbei im Vergleich zur Wasserphotolyse mit 1 mmol/mol H<sub>2</sub>O bei 1 % (s. Anhang D).

### Bestimmung des aktinischen Lampenflusses

Der Photonenfluß  $\Phi_0$  der Hg-Lampe wird direkt vor und nach jeder Meßkampagne im Labor über aktinometrische Messungen von N<sub>2</sub>O bestimmt (Edwards et al. (2003)). N<sub>2</sub>O photolytisiert bei 184.9 nm unter Bildung des angeregten Sauerstoffatoms O(<sup>1</sup>D):



welches in synthetischer Luft folgende Reaktionen eingeht (Atkinson et al., 2004):



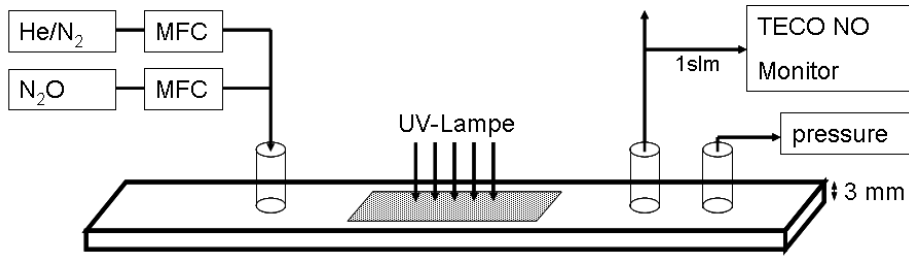


Abbildung 2.31: Schematischer Aufbau zur Messung des aktinischen Flusses der Hg-Lampe.

Der aktinische Fluß wird durch Messung der NO-Konzentration gemäß der Reaktion R2.17 bestimmt. Um die Oxidation von NO durch O<sub>3</sub> nach NO<sub>2</sub> zu vermeiden, werden die Messungen in Stickstoff mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von N<sub>2</sub>O durchgeführt. Somit ist der aktinische Fluß gegeben über:

$$\Phi_0 = \frac{[k_1 c(\text{N}_2) c(\text{M}) + k_2 c(\text{N}_2) + k_3 c(\text{N}_2\text{O}) + k_4 c(\text{N}_2\text{O})] F c(\text{NO})}{2 \sigma_{\text{N}_2\text{O}} k_4 c^2(\text{N}_2\text{O}) V f_{\text{N}_2\text{O}}}, \quad (\text{G2.29})$$

mit dem aktinischen Fluß  $\Phi_0$  direkt unterhalb der Lampe, dem Volumenfluß des Gasgemischs  $F$ , dem Volumen  $V$  der Reaktionskammer und den kinetischen Reaktionskonstanten  $k_i$  der Reaktionen R2.14 - R2.18.

Die Absorption durch die N<sub>2</sub>O-Moleküle führt zur einer Reduktion des aktinischen Flusses in Abhängigkeit ihrer Konzentration und wird durch den Absorptionsfaktor  $f_{\text{N}_2\text{O}}$  gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz wiedergegeben. Bedingt durch das Strömungsverhalten in der Reaktionskammer lautet er, analog zur Gleichung G2.27, für turbulente Strömungen in jeder Entfernung  $x$  unterhalb der Lampe:

$$f_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{1 - e^{-\sigma_{\text{N}_2\text{O}} h c(\text{N}_2\text{O})}}{h \sigma_{\text{N}_2\text{O}} c(\text{N}_2\text{O})}, \quad (\text{G2.30})$$

hingegen der Absorptionsfaktor bei laminaren Strömungen:

$$f_{\text{N}_2\text{O}} = e^{-\sigma_{\text{N}_2\text{O}} x c(\text{N}_2\text{O})} \quad (\text{G2.31})$$

beträgt. Um möglichst unabhängig von den Strömungsverhältnissen bei der Bestimmung des aktinischen Flusses zu sein, wurde eine Reaktionskammer mit einer Höhe von 3 mm verwendet (s. Abbildung 2.31). Der Unterschied zwischen den verschiedenen Strömungsverhalten für den Absorptionsweg von  $h = 3$  mm und einem Mischungsverhältnis von  $\chi_{\text{N}_2\text{O}} < 20\%$  ist damit kleiner als 12 % bei einem Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{\text{N}_2\text{O}} = 1.42 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  (Atkinson et al., 2004). Modellrechnungen mit Comsol, Femlab v3.1 (persönliche Korrespondenz K. Hens) zeigten turbulente Strömungsverhältnisse (s. Abbildung 2.32), so daß für die weitere Berechnung die Gleichung G2.27 verwendet wird. Dies führt zu einer Absorption von  $f_{\text{N}_2\text{O}} = 0.6$  bei 20 % N<sub>2</sub>O.

Um weit oberhalb der Detektionsgrenze (50 pptV) des NO-Monitors (TECO 42C, Thermo Environmental Instruments Inc.) zu liegen und damit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erlangen, wurde N<sub>2</sub>O (UHP<sup>10</sup>, Messer Griesheim) in unterschiedlichen Konzentrationen (0 - 100 %) zu N<sub>2</sub> beziehungsweise Helium zugemischt. Die Verwendung von Helium als

<sup>10</sup> „ultra high purity“

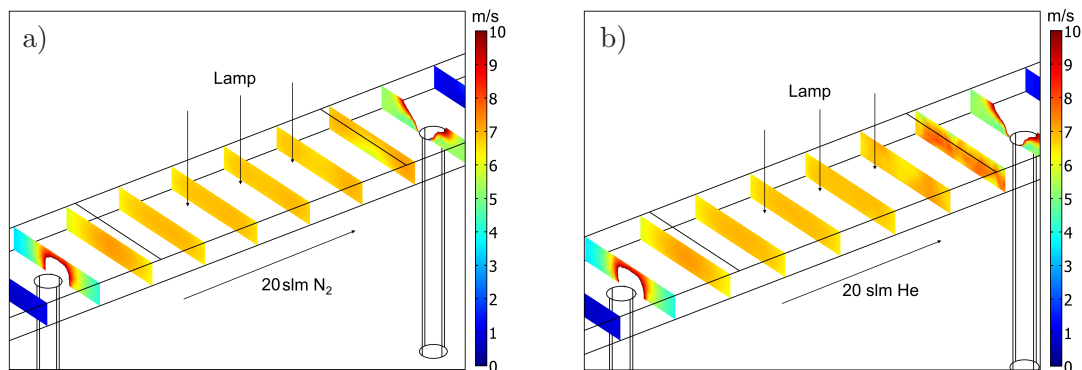


Abbildung 2.32: Strömungsverhalten innerhalb der Reaktionskammer zur Messung des aktinischen Flusses der Hg-Lampe. Dargestellt sind die Strömungsgeschwindigkeiten für einen Stickstofffluß von 20 slm (a) und einem Heliumfluß von 20 slm (b), simuliert mit Comsol, Femlab v3.1 (K. Hens).

Mischungsgas führt zu höheren NO-Konzentrationen, da die Reaktionen R2.14 und R2.15 vernachlässigbar werden (Preston und Cvetanovic, 1966). Der Druck innerhalb der Reaktionskammer ist gegenüber dem Außendruck erhöht und bewirkt eine Zunahme der Dichte der Moleküle im bestrahlten Volumen, welche bei der Berechnung des aktinischen Flusses berücksichtigt werden muß. Bei Gesamtgasflüssen von 5 bis 35 slm lagen die gemessenen NO-Mischungsverhältnisse bei  $\sim 0.3 - 5$  ppbV.

Vor und nach jeder Messung wurde der NO-Monitor mit einem NO-Primärstandard ( $5 \mu\text{mol/mol}$  NO in  $\text{N}_2$ ,  $\pm 1\%$ , NIST) kalibriert. Die Kalibrationen wurden für die einzelnen Gasgemische  $\text{NO}+\text{N}_2$ ,  $\text{NO}+\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}+\text{He}$ ,  $\text{NO}+\text{He}+\text{N}_2\text{O}$  durchgeführt. Diese sind notwendig, da sich die Sensitivität des auf dem Chemolumineszenzverfahren basierenden NO-Monitors für unterschiedliche Gasgemische, die unterschiedliche Kollisionsverhalten

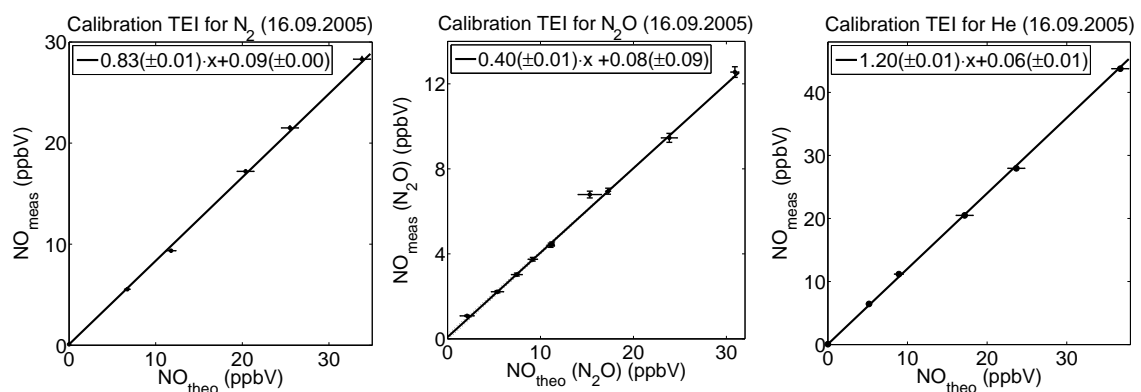


Abbildung 2.33: Kalibrationsgeraden des NO-Monitors für NO in  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und He. Die Empfindlichkeiten variieren mit der Stoßeffizienz des Trägergases. Somit ist die Sensitivität für Helium größer als für  $\text{N}_2\text{O}$ .

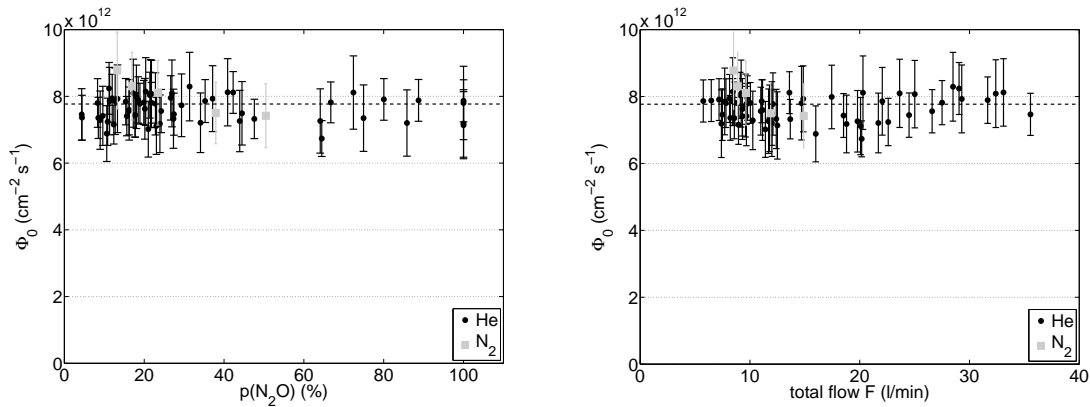


Abbildung 2.34: Dargestellt sind die Messungen des aktinischen Flusses der Hg-Lampe, für die Kalibration von HORUS während GABRIEL.

zeigen, ändert. Abb. 2.33 zeigt die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Messung, mit der höchsten Sensitivität für Helium und der geringsten für  $\text{N}_2\text{O}$ . Die Unsicherheit der NO-Kalibration beträgt  $\sim 6\%$ .

Für die GABRIEL-Meßkampagne wurde für die zur absoluten Kalibration verwendete Hg-Lampe ein Photonenfluß von  $\Phi_0 = 7.77 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ermittelt, deren Messungen in Abb. 2.34 dargestellt sind. Die Unabhängigkeit von  $\Phi$  von der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration und vom Gesamtfluß  $F$  zeigt, daß unterschiedliche Strömungsverhältnisse keinen signifikanten Einfluß haben. Die statische Unsicherheit ( $1\sigma$ ) liegt bei 5% und ergibt sich aus der Standardabweichung von allen durchgeführten Messungen. Die systematische Unsicherheit wird auf 12% bestimmt und ergibt sich aus der Gesamtheit der Unsicherheiten der zur Bestimmung des Photonenflusses eingehenden Parameter, die in Tabelle 2.2 aufgeführt werden.

Für die absolute Kalibration von HORUS ist die Kenntnis des effektiven Photonenflusses  $\Phi$  in der hierfür verwendeten Reaktionskammer bei einem Gasfluß von 50 slm notwendig. Um den über die oben beschriebenen Methode bestimmten Photonenfluß  $\Phi_0$  mit dem effektiven Photonenfluß zu vergleichen, wurden aktinometrische Messungen für die LIF-Kalibration

Instrument	syst. Unsicherheit ( $1\sigma$ )
NO Monitor (TECO)	6 %
NO Standard (NIST)	1 %
Massenflußregler (MKS)	2 %
Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{N}_2\text{O}}$	2 %
Quantenausbeute	1 %
Kinetischen Ratenkoeffizienten	12 %
Höhe der Reaktionskammer	3 %
Drucksensor (MKS)	2 %

Tabelle 2.2: Systematische Unsicherheiten bei der Bestimmung des aktinischen Flusses der Hg-Lampe.

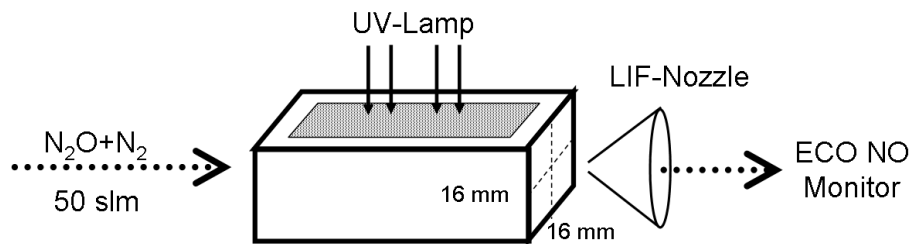


Abbildung 2.35: Schematischer Aufbau zur Messung des aktinischen Flusses der Hg-Lampe mit dem bei der Kalibration von HORUS verwendeten Reaktionsrohr und einem Gesamtfluß von 50 slm.

verwendeten Reaktionskammer bei einem Gesamtfluß von 50 slm durchgeführt. Maximal 20 %  $\text{N}_2\text{O}$  wurden zum Stickstoff zugemischt, um die Strömungseigenschaften innerhalb der Reaktionskammer im Vergleich zur synthetischen Luft nur geringfügig zu verändern. Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wurde als NO-Monitor ein CLD-780TR (Eco Physics AG) verwendet mit einer Nachweisgrenze von 27 pptV NO bei einer Zeitauflösung von 2 s. Um vergleichbare Bedingungen wie bei der  $\text{HO}_x$ -Kalibration zu erhalten, wurde an der gleichen Position des LIF-Einlasses eine modifizierte Düse mit einem Probenfluß von 8 slm verwendet (s. Abbildung 2.35). Hierzu wurde die geometrische Form der LIF-Düse beibehalten und ihre Öffnung durch ein  $1/8''$  - Teflonschlauch ersetzt. Der Gasfluß wurde mittels einer Teflonpumpe (Laboport, KNF Neuberger) erreicht, von dem 1 slm über einen Bypass zum NO-Monitor gelangte. Abbildung 2.36 zeigt den relativen Vergleich der unterschiedlichen Meßmethoden. Die Werte, die mit dem LIF-Kalibrationsrohr bestimmt worden sind, liegen teilweise 10 % höher, stimmen aber innerhalb der Unsicherheiten mit der zuvor beschriebenen Meßmethode überein.

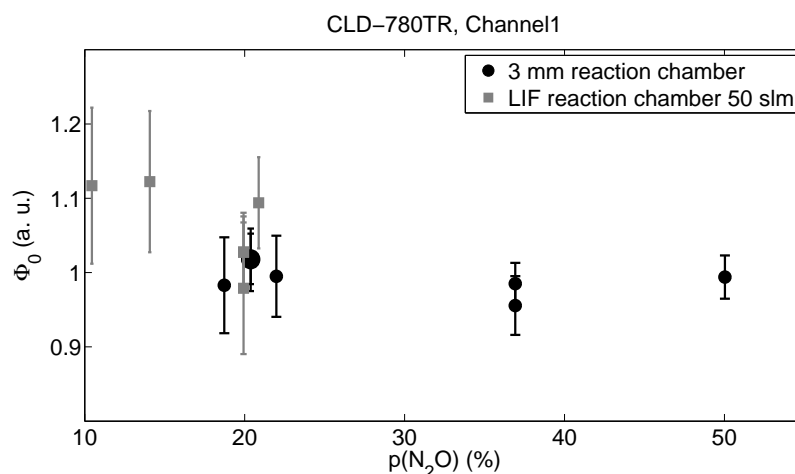


Abbildung 2.36: Messungen des aktinischen Flusses der Hg-Lampe unter verschiedenen Bedingungen. Es wurden Messungen mit der Reaktionskammer aus Abbildung 2.31 bei Gesamtgasflüssen von 7 - 20 slm und mit der Kalibrationsreaktionskammer von HORUS (s. Abbildung 2.35) bei 50 slm durchgeführt.

### 2.3.3 Bodenkalkulationen während GABRIEL

Die Gesamttempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  von HORUS ist unter anderem abhängig von dem Druck innerhalb der Fluoreszenzkammern, vom Wassergehalt der Luft und von der Laserleistung  $P$  (s. Gleichung G2.8). Bei der flugzeuggestützten Meßkampagne GABRIEL variiert der Außendruck mit den unterschiedlichen Flughöhen. Da der Volumenfluß durch die Meßzelle konstant ist, ändert sich der Innendruck in der Meßzelle und damit die Sensitivität  $\zeta$ . Die am Boden durchgeführten absoluten Kalibrationen wurden mit unterschiedlichen Düsendurchmesser (0.7 mm - 1.5 mm) durchgeführt, so daß ein Druckbereich innerhalb der Meßzellen von 1.9 hPa bis 8.2 hPa erreicht werden konnte. Die Innendrucke während der Meßflüge mit einem Düsendurchmesser von 1.25 mm lagen bei 1.5 bis 5 hPa.

Für jede Düse wurde durch Einstellung unterschiedlicher Wasserkonzentrationen verschiedene OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen erzeugt. Die Konzentration  $c(\text{OH})$  in der 1. Achse ergibt sich nach Gleichung G2.6 aus:

$$c(\text{OH}) = \frac{S(\text{OH})}{\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH})}, \quad (\text{G2.32})$$

mit dem OH-Signal  $S(\text{OH})$  in der 1. Achse und der Gesamttempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH})$ .

Durch Zugabe von NO wird in der 2. Achse die Summe aus OH und HO<sub>2</sub>-Radikalen gemessen. Das Signal  $S(\text{HO}_x)$  setzt sich zusammen aus:

$$S(\text{HO}_x) = \mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{HO}_2) \cdot c(\text{HO}_2) + \mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH}(2)) \cdot c(\text{OH}), \quad (\text{G2.33})$$

wobei  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{HO}_2)$  die Gesamttempfindlichkeit der 2. Achse bezüglich der HO<sub>2</sub>-Messung und  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH}(2))$  die Gesamttempfindlichkeit der 2. Achse bezüglich der OH-Messung beschreibt. Zur Ermittlung von  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH}(2))$  wird für jede eingestellte HO<sub>2</sub>-Konzentration die NO-Zugabe unterbrochen, so daß das Fluoreszenzsignal  $S(\text{OH}(2))$  in der 2. Achse der zugegebenen OH-Konzentration entspricht. Die HO<sub>2</sub>-Konzentration ist somit gegeben über:

$$c(\text{HO}_2) = \frac{1}{\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{HO}_2)} \left\{ S(\text{HO}_x) - \frac{\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH}(2))}{\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\text{OH})} S(\text{OH}) \right\}. \quad (\text{G2.34})$$

Verluste der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale an den Wänden des LIF-Einlaßrohrs werden durch die Kalibrationen berücksichtigt.

Die durchgeführten Bodenkalkulationen für die OH und HO<sub>2</sub>-Achse während GABRIEL sind für einen Tag in der Abbildung 2.37 wiedergegeben. Aufgetragen ist das auf Laserleistung und Zeit normierte Fluoreszenzsignal gegenüber dem Mischungsverhältnis der produzierten OH-Radikale bei vier unterschiedlichen Innendrücken. Die Menge an OH-Radikalen, die durch die Kalibrationsquelle von HORUS erzeugt werden, ist proportional zum Wassergehalt des Kalibrationsgases (siehe Gleichung G2.20). Dies führt bei hohen OH-Konzentrationen zu einer Abnahme des Fluoreszenzeffizienzfaktors  $Q$  durch H<sub>2</sub>O und somit zu einer erhöhten Abnahme des OH-Signals bei hohen Wasserkonzentrationen (siehe Gleichung G2.11). Die Beschreibung der Kalibrationsdaten gemäß der Kalibrationsgleichungen G2.13 führt zu den gestrichelten Kurven in Abbildung 2.37, die die gemessenen Werte nur unzulänglich erklären. Für die Bodenkalkulationen bei GABRIEL wurden deshalb unterschiedliche Anpassungen vorgenommen. Wie schon während der Vorgängerkampagne HOxComp2005 zeigte die Sensitivität von HORUS eine zusätzliche Abhängigkeit vom Wassergehalt der Luft (siehe Kapitel 2.2.1). Durch Hinzunahme einer Dichteabhängigkeit 2.

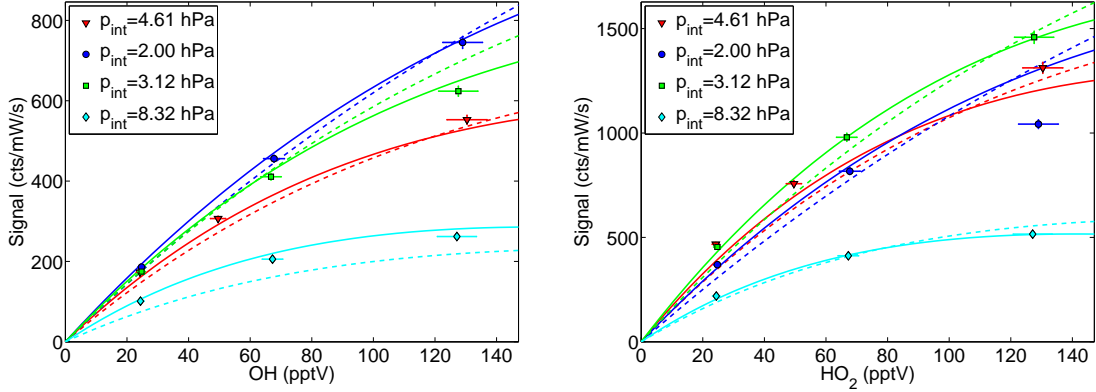


Abbildung 2.37: Absolute OH- und HO<sub>2</sub>-Kalibration von HORUS für eine Bodenkalkulation während GABRIEL. Die Menge an produzierten OH-Radikalen ist proportional zum Wassergehalt des Kalibrationsgases, welches den Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$  vermindert und zu einer erhöhten Abnahme des OH-Signals bei hohen OH-Konzentrationen führt. Die gestrichelten Kurven ergeben sich durch Anpassung gemäß der Gleichung G2.13 an die Datenpunkte. Durch eine zusätzliche Abhängigkeit des LIF-Signals mit dem Wassermischungsverhältnis und einer Druckabhängigkeit in 2. Ordnung nach Gleichung G2.35, dargestellt durch die durchgezogenen Kurven, wird die Beschreibung der Daten deutlich verbessert.

Ordnung für die Sensitivität konnte weiterhin die Beschreibung der Daten deutlich verbessert werden. So fällt die Quadratsumme der auf die Kurven normierten Residuen für die OH-Kalibrationen von 0.13 auf 0.09 und für die HO<sub>2</sub>-Kalibrationen von 0.16 auf 0.04 ab. Der Diffusionsterm von Gleichung G2.14 ist hierbei in der quadratischen Abhängigkeit der Dichte enthalten. Dies führt zur Beschreibung der Sensitivität mittels der durchgezogenen Linie in Abbildung 2.37.

Die Funktion für die Sensitivität  $\zeta_i = C'_i \cdot f_B \cdot Q = C_i \cdot Q$  aus Gleichung G2.7 erhält somit die Form:

$$C_i = c_i [a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2] [1 + a_3 (wmr - wmr_0)] \quad (\text{G2.35})$$

$i = 1, 2, \dots, \quad i : \text{Nummer der durchgeführten Bodenkalkulation}$

mit den Parametern  $c_i, a_0, a_1, a_2, a_3$  und dem Fluoreszenzeffizienzfaktors  $Q$  nach Gleichung G2.11:

$$Q(\rho, T, wmr) = \frac{e^{-\Gamma(\rho, T, wmr) t_1} - e^{-\Gamma(\rho, T, wmr) t_2}}{\Gamma(\rho, T, wmr)}, \quad (\text{G2.36})$$

$t_1, t_2$  beschreiben die Gatingzeiten,  $\Gamma$  die Zerfallsrate des angeregten Zustands nach Gleichung G2.10 und  $wmr$  das Wassermischungsverhältnis der Luftprobe. Als Referenzpunkt der Wasserkonzentration wurde  $wmr_0 = 15 \text{ mmol/mol}$  gewählt, der im mittleren Bereich der durchgeführten Kalibrationen lag.

Für den Zeitraum der GABRIEL-Meßkampagne wird die Abhängigkeit der Sensitivität mit Druck, Temperatur und Wasser als konstant betrachtet, so daß die Parameter  $a_0$  bis  $a_3$

	$a_0$	$a_1$ (molec <sup>-1</sup> cm <sup>3</sup> )	$a_2$ (molec <sup>-2</sup> cm <sup>6</sup> )	$a_3$
OH	0.062	1	1.38	-6.48
OH(2)	-0.13	1	1.15	-4.36
HO <sub>2</sub>	-0.20	1	-0.05	-8.97

Tabelle 2.3: Parameter  $a_i$  der Bodenkalibrationen für die erste und zweite Achse von HORUS während GABRIEL.

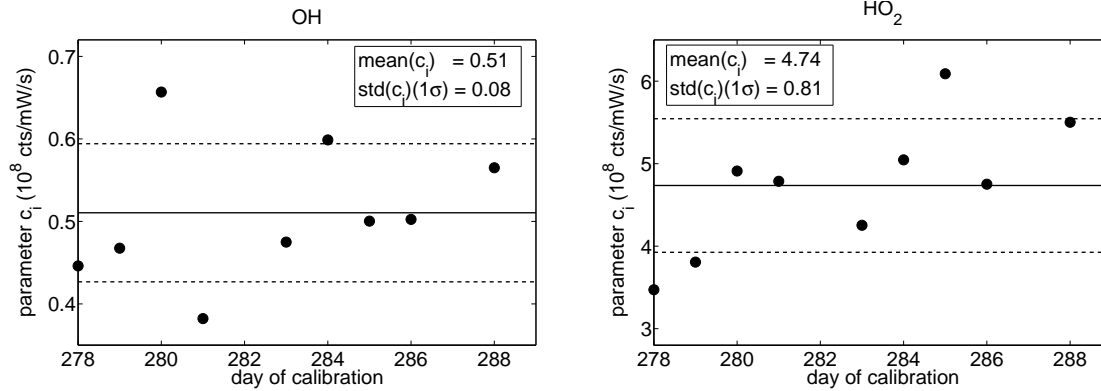


Abbildung 2.38: Fitparameter  $c_i$  der Bodenkalibrationen für die erste und zweite Achse von HORUS während GABRIEL.

aus allen Kalibrationen für die gesamte Meßzeit bestimmt werden. Die Parameter  $c_i$  hängen, die die Effizienz der optischen Komponenten beinhalten, variieren für die unterschiedlichen Tage der Kalibrationen. Dies lag an der Diffusion von Öldämpfen in die Meßzellen, die gelegentlichen beim Abschalten des Instruments, beispielsweise während eines Landeanflugs, durch die Ölpumpe verursacht wurde. Dies führte zu einer Änderung der optischen Transmission zwischen den einzelnen Flüge und den durchgeführten Kalibrationen. Abbildung 2.38 zeigt die berechneten Parameter  $c_i$  der durchgeführten Bodenkalibrationen, die eine Streuung ( $1\sigma$ ) von 16 % für die erste Achse und 17 % für die zweite Achse zeigen. Die Parameter  $a_0$  bis  $a_3$  sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben.

Die Unsicherheiten auf die Wasser- und Dichteparametrisierung werden über eine modifizierte Anpassungsfunktion analog zu Gleichung G2.35 bestimmt. Hierbei werden jedoch die Parameter  $a_i$  aus der Tabelle 2.3 als konstante Werte behandelt und die Parameter  $\tilde{c}_i^p$  für jeden einzelnen Druck und Tag separat ermittelt. Die Abweichungen ( $1\sigma$ ) der Bodenkalibrationsparameter  $c_i$  von  $\tilde{c}_i^p$  bestimmen die Unsicherheit auf die Dichteparametrisierung, die für die OH-Meßzelle bei 6 % und für die HO<sub>2</sub>-Meßzelle bei 9 % liegt. Die Unsicherheit ( $1\sigma$ ) auf die Wasserparametrisierung ist durch die Residuen der Kalibrationsdaten zur angepaßten Funktion gegeben. Sie beträgt für die OH-Achse 5 % und für die HO<sub>2</sub>-Achse 7 % (s. Abbildungen 2.39 und 2.40).

### Temperaturabhängigkeit

Die Gesamttemperaturabhängigkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  ist proportional zur Intensität des Übergangs  $X^2\Pi$  ( $v'' = 0$ )  $\rightarrow A^2\Sigma(v' = 0)$ . Diese ist abhängig von der thermischen Besetzungsdichte der Moleküle im



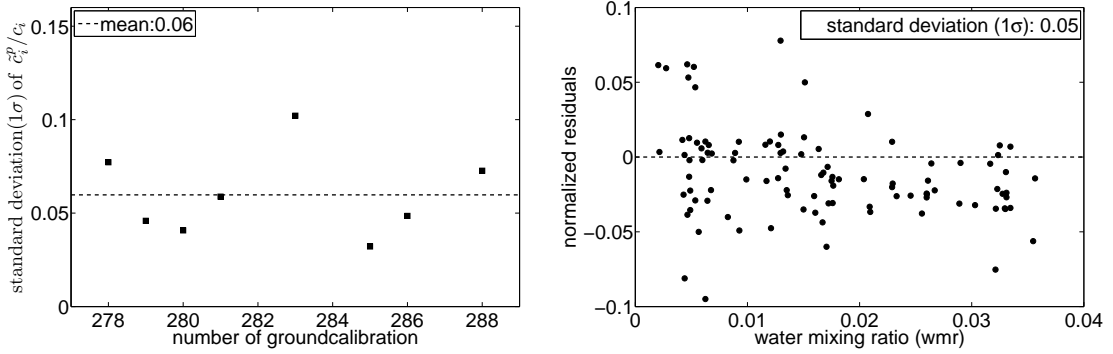


Abbildung 2.39: Unsicherheiten auf die Parametrisierung bzgl. der Abhängigkeit mit der Dichte und dem Wassermischungsverhältnis für die OH-Achse.

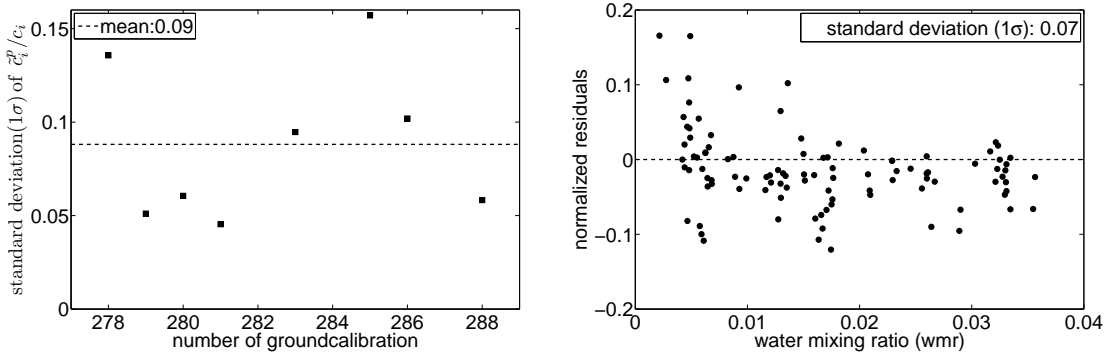


Abbildung 2.40: Unsicherheiten auf die Parametrisierung bzgl. der Abhängigkeit mit der Dichte und dem Wassermischungsverhältnis für die HO<sub>2</sub>-Achse.

Grundzustand, die über die Boltzmannverteilung gegeben ist (siehe Gleichung GC.8, Anhang C):

$$f_B = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-E_i/(k_B T)}}, \quad (\text{G2.37})$$

wobei  $g_i$  die Entartung des Zustands und  $k_B$  die Boltzmannkonstante beschreibt. Die Proportionalitätskonstante  $C_i$  aus Gleichung G2.35 wird bei einer konstanten Temperatur  $T_{\text{cal}}$ , die während der Kalibration herrscht, bestimmt. Um den Einfluß der Temperatur  $T_{\text{field}}$  während der Messung auf die Sensitivität  $\zeta$  zu berücksichtigen, wird der relative Boltzmannkorrekturfaktor  $r_B$  eingeführt. Dieser ist über das Verhältnis der Boltzmannkorrekturen der jeweiligen Temperaturen gegeben:

$$r_B = \frac{f_B(T_{\text{field}})}{f_B(T_{\text{cal}})}, \quad (\text{G2.38})$$

so daß

$$\zeta(T_{\text{field}}) = \zeta(T_{\text{cal}}) r_B = C' \cdot f_B(T_{\text{field}}) \cdot Q. \quad (\text{G2.39})$$

Der Korrekturfaktor  $r_B$  wird nach den Werten von Dieke und Crosswhite (1962) für den  $Q_1(2)$ -Übergang und für die Zustandssumme über die ersten 20 rovibronischen Zustände (siehe Gleichung G2.37) berechnet.

Der Temperaturbereich innerhalb der Detektionszelle bei den Messungen von GABRIEL lag zwischen  $7\text{ °C}$  und  $40\text{ °C}$ , während die Temperatur der Bodenkalibrationen etwa  $30\text{ °C}$  betrug. Dies führt zu relativen Boltzmannkorrekturen von 1.07 bis 0.99.

### Abhängigkeit von der Laserleistung

Die Gesamttempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  von HORUS ist nach Gleichung G2.8 unter anderen proportional zur Laserleistung  $P$ :

$$S = \mathcal{E}_{\text{LIF}} c(\text{OH}) = \zeta \cdot P \cdot c(\text{OH}),$$

solange keine Sättigung des angeregten Zustands  $\text{OH}(A^2\Sigma^+, v' = 0)$  erreicht wird. In der verwendeten Konfiguration liegt die Sättigungsleistung im Bereich von 1 W, hingegen die Anregungsleistung sich im allgemeinen unterhalb 15 mW befindet.

Die Proportionalität zwischen Laserleistung  $P$  und Fluoreszenzsignal  $S$  wird regelmäßig durch Variation der Laserleistung geprüft. Dies geschieht durch die Einsetzung von Graufiltern (Itos) oder durch leichte Dejustage der zur Einkopplung des Pumplaserstrahls auf die Farbstoffzelle verwendeten Spiegel (M1, M2, s. Abbildung 2.8). Abbildung 2.41 bestätigt die Linearität zwischen Signal und Laserleistungen im Bereich von 0.3 - 4 mW in der 1. Achse und 0.3 - 0.8 mW in der 2. Achse, in deren oberen Bereich die Werte bei GABRIEL lagen.

### Linearität des Detektors

Die Linearität des Detektors wurde durch Variation der OH-Konzentration über die Intensität der Hg-Lampe geprüft. Bei einem konstanten Wassergehalt der Luft im Strahlungsbereich der Lampe wurde ihre Intensität durch Änderung der Stromstärke  $I_L$  variiert. Dies erlaubt eine Variation der OH-Konzentration unabhängig von der Wasserkonzentration und ermöglicht OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen im Bereich von  $10^6$  bis  $10^9\text{ molec cm}^{-3}$  (0.05 - 150 pptV) zu erzeugen. Der untere Bereich ermöglicht die Überprüfung der Linearität

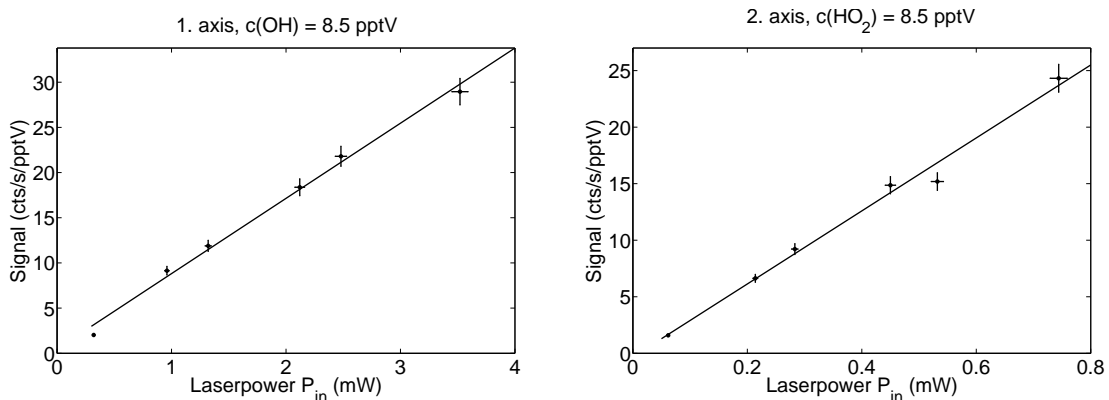


Abbildung 2.41: Detektorsignal in Abhängigkeit von der Laserleistung für die erste und zweite Achse bei einer konstanten OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentration von 8.5 pptV.

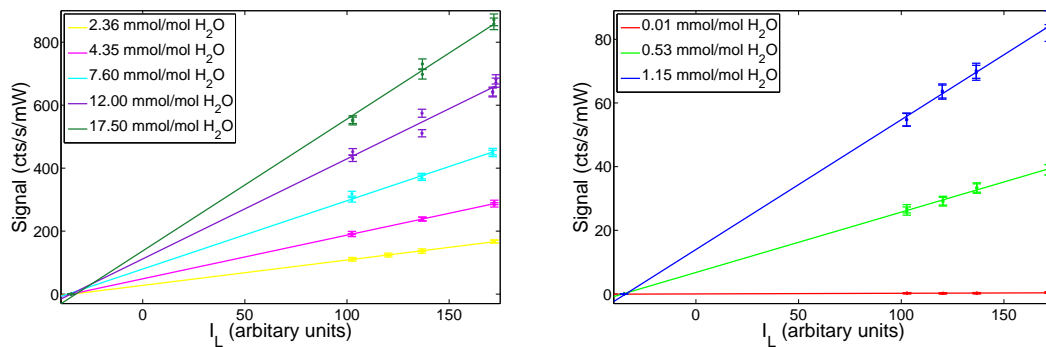


Abbildung 2.42: Abhängigkeit des LIF-Signals der OH-Achse von der Intensität der Lampe. Durch Einstellung unterschiedlicher Wasserkonzentrationen und Stromstärken  $I_L$  werden verschiedene Konzentrationen an OH-Radikalen erzeugt.

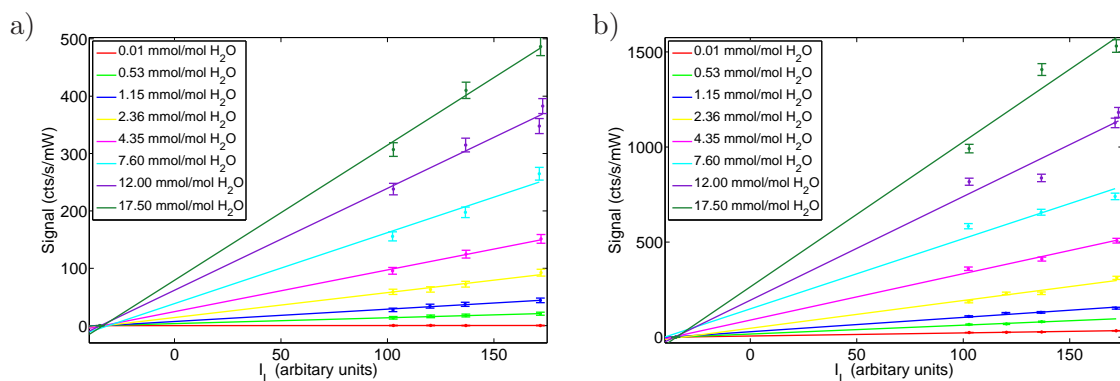


Abbildung 2.43: Abhängigkeit des LIF-Signals der  $\text{HO}_2$ -Achse von der Intensität der Lampe ohne (a) und mit (b) Zugabe an NO. Durch Einstellung unterschiedlicher Wasserkonzentrationen und Stromstärken  $I_L$  werden verschiedene Konzentrationen an OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikalen erzeugt.

des Detektors bei atmosphärischen OH-Konzentrationen beziehungsweise niedriger Zählrate (um 25 cts/mW/s). Für die Standardkalibrationen werden im allgemeinen OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen von 20 - 150 pptV verwendet.

Die Abbildungen 2.42 und 2.43 zeigen das auf Laserleistung normierte Detektorsignal in Abhängigkeit der Lampenintensität für die OH- und  $\text{HO}_2$ -Achse. Die Messungen wurden bei Wasserkonzentrationen zwischen 0.01 bis 18 mmol/mol bei jeweils 3 - 4 konstanten Stromstärken durchgeführt. Die gemessenen Signale eines Wasserwerts zeigen auch bei niedrigen Zählraten ein lineares Verhalten mit der Lampenintensität, das heißt sie sind proportional zur erzeugten OH-Konzentration bei konstanten Fluoreszenzeffizienzfaktor  $Q$ . Die Linearität ist auch bei hohen OH- bzw.  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen gegeben, so daß Radikalselbstreaktionen innerhalb der Kalibrationskammer, die zu einem quadratischen Verlauf führen sollten, ausgeschlossen werden können (s. Anhang D).

### 2.3.4 In-Flug-Kalibrationen während GABRIEL

Die Gesamtempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  von HORUS wird über die durchgeführten absoluten Bodenkalkulationen bestimmt. Um eventuelle Änderungen der Sensitivität im Flugbetrieb zu erkennen, werden zusätzlich relative Kalibrationen während eines Flugs durchgeführt. So wird beispielsweise geprüft, ob die Simulation unterschiedlicher Drücke in der Meßzelle am Boden durch die Verwendung verschiedener Düsen anwendbar ist. Bei einer vollständigen Beschreibung der Gesamtempfindlichkeit des Instruments über die Parameter der Bodenkalkulation verhalten sich die während der In-Flug-Kalibration beobachteten OH-Konzentrationen proportional zu den produzierten OH-Konzentrationen.

Die In-Flug-Kalibrationen basieren auf der Photolyse von atmosphärischem Wasserdampf durch eine Quecksilberdampfampe bei 184.9 nm (s. Abschnitt 2.2.3). Die produzierten OH-Konzentrationen sind eine Funktion des aktinischen Flusses der Lampe, der Wasserkonzentration und der Aufenthaltsdauer der Luft im Strahlungsbereich der Lampe (s. Gleichung G2.20). Da relative Aussagen hierbei ausreichend sind, ist die Kenntnis der absoluten Luftgeschwindigkeit unter der Lampe sowie des Photonenflusses der Lampe nicht notwendig. Um den Einfluß von Temperaturschwankungen auf die Lampenintensität zu vermindern, wurde das Lampengehäuse auf  $20^\circ \pm 10^\circ \text{ C}$  thermisch stabilisiert. Da die zur Beobachtung der Lampenintensität eingebauten Photozellen aufgrund technischer Probleme während GABRIEL keine zuverlässigen Werte lieferten, wird hier von einem konstanten Photonenfluß ausgegangen. Die Messung der Luftgeschwindigkeit geschah mit einem Prandtl-Staurohr direkt hinter der Düse, um die laminare Strömung im Einlaßrohr nicht zu stören. Voraussetzung ist, daß die Geschwindigkeit unter der Lampe sich proportional zur beobachteten Geschwindigkeit an der Stelle des Prandtl-Staurohrs verhält. Dies wurde durch Modellrechnungen für unterschiedliche Anströmwinkel bestätigt (s. Kapitel 2.2.3). Die Messungen des atmosphärischen Wassergehalts wurden mit dem am Max-Planck-Institut für Chemie modifizierten LI-7000 (Licor) Instrument MPI-FABLE (engl.: Fast AirBorne Licor Experiment) durchgeführt. Die Unsicherheit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Messung liegt bei ungefähr 5 %.

Die In-Flug-Kalibrationen wurden jeweils auf einer konstanten Flughöhe durch Anschalten der Hg-Lampe für eine Dauer von etwa 3 min durchgeführt. Die Fluoreszenzsignale für die OH- und  $\text{HO}_2$ -Messung während eines Flugs bei GABRIEL sind in Abbildung 2.44 dargestellt. Die Signale während einer In-Flug-Kalibration, das heißt, wenn die Quecksilberdampfampe angeschaltet ist, sind rot markiert. Hier sind die OH-Konzentrationen deutlich gegenüber den atmosphärischen OH-Konzentrationen erhöht. Für ein signifikantes  $\text{HO}_2$ -Signal ( $2\sigma$ ) gegenüber den atmosphärischen Konzentrationen war hingegen die Intensität der Lampe im allgemeinen nicht ausreichend, so daß während GABRIEL keine In-Flug-Kalibrationen für  $\text{HO}_2$  vorliegen. Für eine gültige In-Flug-Kalibration wird zusätzlich gefordert, daß sich die atmosphärische OH-Konzentration während einer Kalibration nicht signifikant ändert. Bei einer Änderung der OH-Konzentration vor und nach dem Anschalten der Lampe (2 min-Mittelwert) um mehr als  $2\sigma$  wird die Kalibration verworfen.

Die relative, erzeugte OH-Konzentration  $(\text{OH})_{\text{rel}}$  während einer In-Flug-Kalibration ist gegeben über:

$$(\text{OH})_{\text{rel}} = \frac{c(\text{H}_2\text{O}) f_{\text{O}_2} f_{\text{H}_2\text{O}}}{v} \quad (\text{G2.40})$$

mit der Wasserkonzentration  $c(\text{H}_2\text{O})$ , den Absorptionsfunktionen  $f_{\text{O}_2}$  und  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  bei 185 nm durch die  $\text{O}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle und der Geschwindigkeit  $v$ , gemessen mit dem Prandtl-Staurohr hinter dem Belichtungsvolumen. Sie wird in relativen Einheiten angegeben. Die

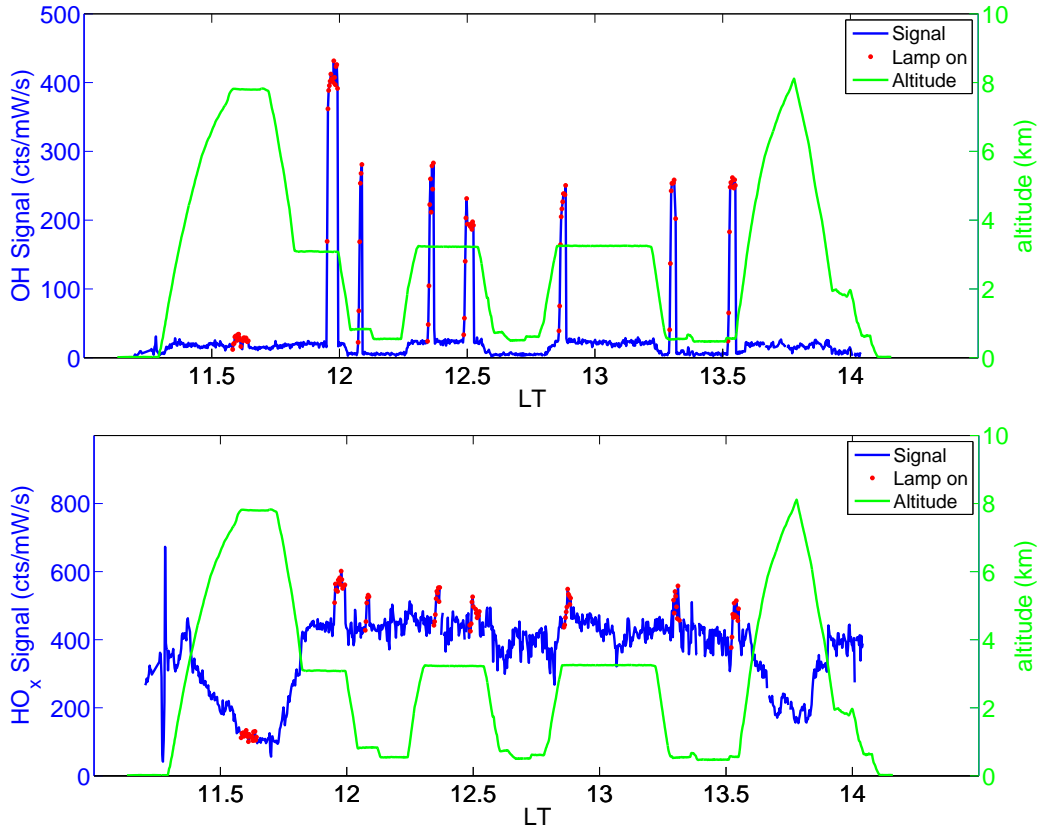


Abbildung 2.44: Beobachtetes OH- und HO<sub>2</sub>-Signal während des Fluges G05 bei GABRIEL. Die Daten, die bei eingeschalteter Hg-Lampe aufgenommen worden sind, sind rot markiert. Das OH-Signal der In-Flug-Kalibrationen ist bei ausreichend feuchter Luft signifikant gegenüber dem des atmosphärischen Hintergrunds erhöht. Das HO<sub>2</sub>-Signal hingegen zeigt meistens keine deutliche Erhöhung verglichen mit der atmosphärischen Variabilität.

Vernachlässigung des Wirkungsquerschnitts  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  und des Photonenflusses der Hg-Lampe führt bei der Berechnung zu Werten in der Größenordnung von  $10^{16}$ . Die Absorptionsfunktion lautet nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz für laminare Strömung (s. Gleichung G2.31):

$$f_i = e^{-\sigma_i h c(i)}, \quad i = \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \quad (\text{G2.41})$$

mit der Länge  $h = 91$  mm zwischen Lampe und Zentrum des Luftstroms, sowie den Wirkungsquerschnitten  $\sigma_{\text{O}_2}(185 \text{ nm}) = (1.23 \pm 0.14) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Holland et al., 1998) und  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}(185 \text{ nm}) = (7.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Heard und Pilling, 2003). Abbildung 2.45 zeigt den Anstieg des OH-Signals beim Anschalten der Hg-Lampe. Das OH-Signal zeigt eine deutliche Korrelation mit dem atmosphärischen Wasserdampf nach Gleichung G2.40.

Die Gesamtempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  von HORUS wird über die absoluten Bodenkalibrationen bestimmt. Werden darüber alle bekannten Relationen vollständig beschrieben, so verhalten sich die relativen OH-Konzentrationen aus der In-Flug-Kalibration proportional zur beobachteten OH-Konzentration, die aus den Parametern der Bodenkalibrationen ermittelt

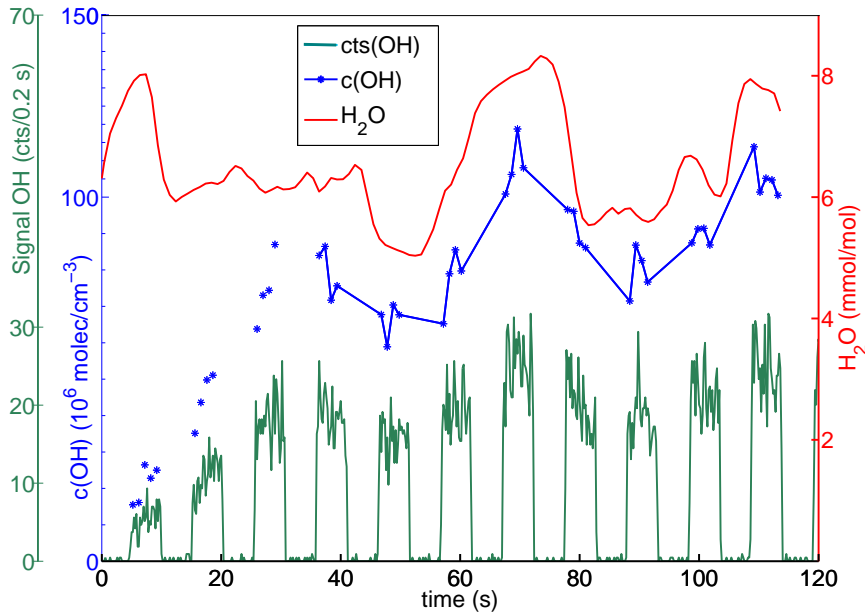


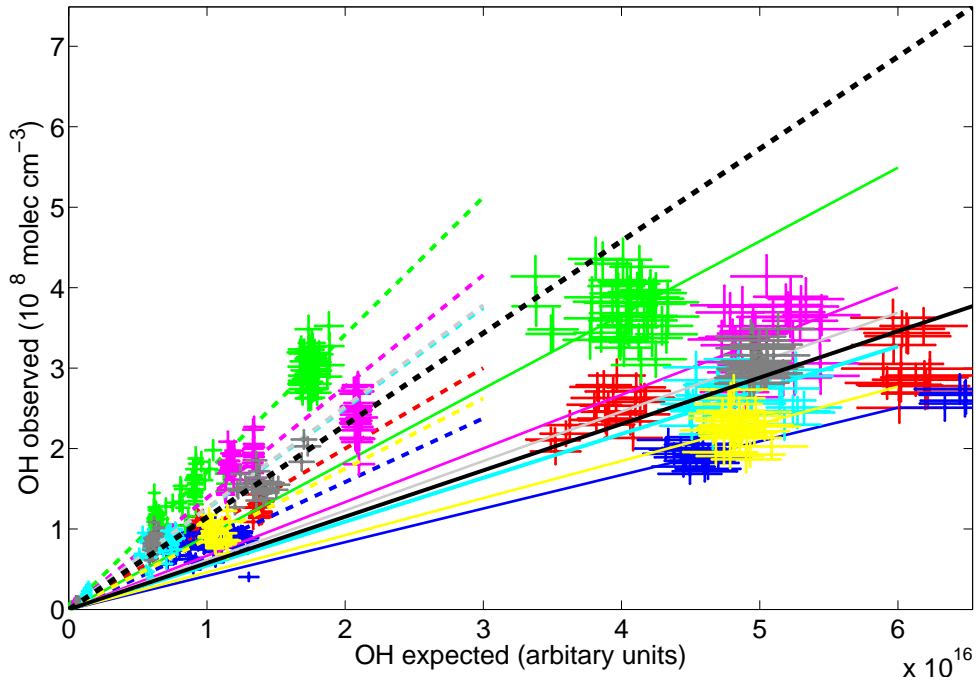
Abbildung 2.45: Signal während einer In-Flug-Kalibration. Beim Anschalten der Lampe steigt das OH-Signal an (grün) und bleibt für die Dauer der Kalibration ( $\sim 2 - 3$  min) erhöht. Die Rechteckstruktur ist durch den „online-offline“-Zyklus der Messung bedingt. Die Mittelwerte (1 s) der OH-Konzentration sind durch die blaue Linie dargestellt. Diese folgt dem atmosphärischen Wasserdampfgehalt (rot). Die zur Auswertung verwendeten Daten fangen bei der durchgezogenen blauen Linie an, nachdem die Lampe stabil ist.

wurden. Die absolute OH-Konzentration ist über die Gleichungen G2.6 und G2.35 gegeben zu:

$$c(\text{OH}) = \frac{S}{\mathcal{E}_{\text{LIF}}(\rho, T, \text{wmr})}.$$

Die während einer In-Flug-Kalibration erzeugten relativen OH-Konzentrationen gegenüber den gemäß der Bodenkalkulation ausgewerteten absoluten OH-Konzentrationen zeigt die Abbildung 2.46. Die Daten weisen zum einen für die unterschiedlichen Flüge differente Steigungen auf, zum anderen zerfallen sie in zwei Bereiche für  $(\text{OH})_{\text{rel}} <> 3 \cdot 10^{16}$ . Die Unterschiede zwischen den einzelnen Flügen könnten in den verschiedenen Sensitivitäten des Instruments während der Flüge und der danach durchgeführten Bodenkalkulationen begründet sein. Beim Abschalten des Instruments konnten Öldämpfe von der Pumpe in die Meßzellen gelangen und sich auf den optischen Komponenten niederschlagen, so daß die Bodenkalkulationen eine andere Sensitivität des Instruments als während der Flüge zeigen. Um weiterhin die Empfindlichkeit des Instruments aufrecht zu erhalten, wurde die Optik während GABRIEL häufig gereinigt.

Mit Hilfe der In-Flug-Kalibrationen wurden die über die Bodenkalkulation bestimmten Sensitivitäten für den jeweiligen Flug korrigiert, wobei die Korrektur auf die Parameter  $c_i$  erfolgt, die die Transmission der optischen Komponenten beinhaltet (s. Gleichung G2.35).



Abbildungung 2.46: In-Flug-Kalibrationen während GABRIEL. Aufgetragen sind die gemessenen OH-Konzentrationen gegen die durch die Hg-Lampe erzeugten relativen OH-Konzentrationen. Die Proportionalitätsfaktoren zwischen diesen Größen wurde in zwei Bereiche unterteilt ( $(\text{OH})_{\text{rel}} < > 3 \cdot 10^{16}$ ) und für jeden Flug einzeln bestimmt (gestrichelte farbige Linien). Die Farben markieren hierbei die Flugtage. Die schwarzen Linien stellen die jeweiligen Mittelwerte der zwei Bereiche über alle Flüge dar.

Hierfür wurden für jeden einzelnen Flug und für die beiden Regime  $(\text{OH})_{\text{rel}}$  kleiner und größer  $3 \cdot 10^{16}$  die Proportionalitätsfaktoren  $m_i$  zwischen den erwarteten relativen und gemessenen OH-Konzentrationen bestimmt. Datenpunkte, die mehr als  $3\sigma$  von der ermittelten Steigung lagen, wurden nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren  $m_i$  sind als farbig markierte Linien in der Abbildung 2.46 eingezeichnet, die dazugehörigen Mittelwerte der beiden Bereich sind schwarz gekennzeichnet. Zusammenfassend sind die Proportionalitätsfaktoren  $m_i$  und ihre gewichteten Mittelwerte  $\bar{m}((\text{OH})_{\text{rel}} < 3 \cdot 10^{16})$  und  $\bar{m}((\text{OH})_{\text{rel}} > 3 \cdot 10^{16})$  in Abb. 2.47 (a) für die einzelnen Flüge dargestellt. Die beiden Bereiche  $(\text{OH})_{\text{rel}} < > 3 \cdot 10^{16}$  weisen erwartungsgemäß dasselbe Verhalten auf, so daß der Korrekturfaktor sich aus dem gewichteten Mittelwert  $\bar{m}$  ergibt. Er wird bestimmt aus dem Verhältnis der Steigung eines Flugs zur Gesamtsteigung und führt zu der Korrektur der Parameter  $c_i$  über:

$$c_i^{\text{corr}} = \frac{m_i}{\bar{m}} c_i. \quad (\text{G2.42})$$

Abbildungung 2.47 (b) zeigt die Korrekturfaktoren  $\frac{m_i}{\bar{m}}$  für beide Bereiche, sowie die jeweiligen Mittelwerte und Abbildung 2.48 die korrigierten Parameter  $c_i^{\text{corr}}$ . Bei den Flügen G02 und G07 waren aufgrund technischer Probleme keine Wassermessungen möglich. Für die OH-

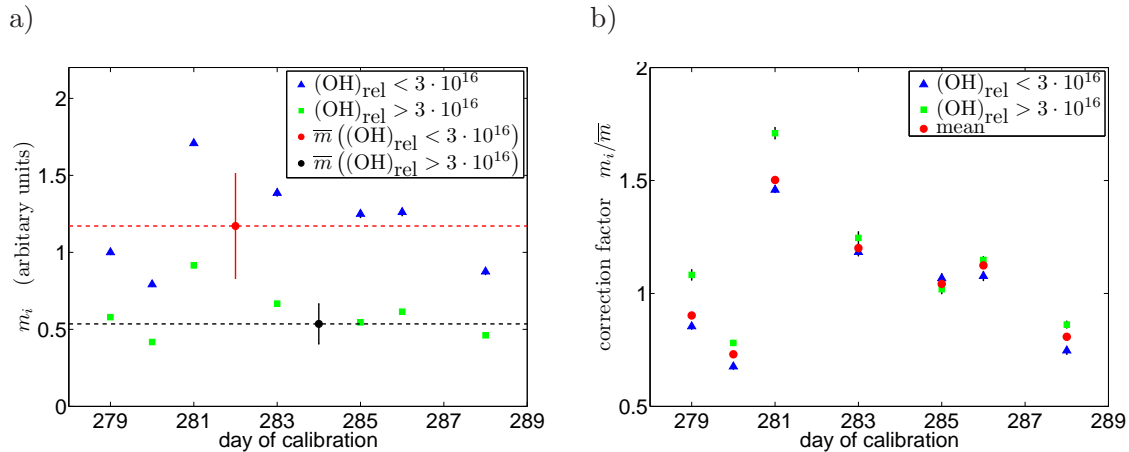


Abbildung 2.47: Proportionalitätsfaktoren der beobachteten und erwarteten Menge an OH-Radikale während der In-Flug-Kalibrationen der einzelnen Flüge bei GABRIEL. Die Proportionalitätsfaktoren wurden für die zwei Bereiche  $(\text{OH})_{\text{rel}} < > 3 \cdot 10^{16}$  separat bestimmt und zeigen ein ähnliches Verhalten für die einzelnen Flüge.

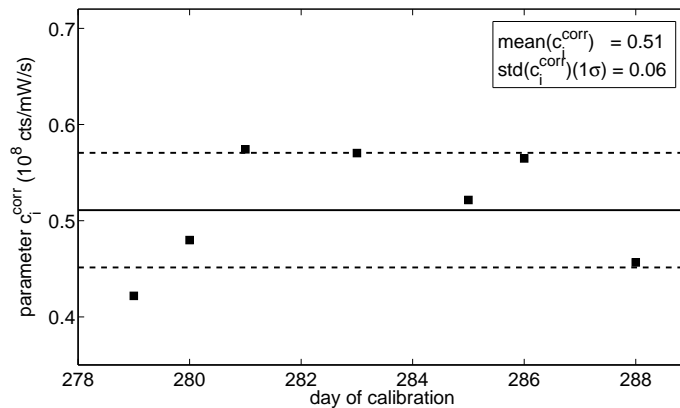


Abbildung 2.48: Korrigierte Parameter  $c_i^{\text{corr}}$  für OH-Achse bei GABRIEL.

Messungen dieser Flüge wurden die Parameter der Bodenkalkulation verwendet, die mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind. Das gleiche gilt für die  $\text{HO}_2$ -Messungen, für die keine signifikanten In-Flug-Kalibrationen möglich waren.

Abb. 2.49 zeigt die In-Flug-Kalibrationen der durchgeführten Flüge unter Berücksichtigung der korrigierten  $c_i^{\text{corr}}$ . In beiden Bereichen zeigen die erwarteten und gemessenen OH-Konzentrationen ein lineares Verhalten. Die zwei Regime können hierbei durch unterschiedliche Größen charakterisiert werden, die in der Troposphäre in engem Zusammenhang zueinander stehen. So werden die Daten durch unterschiedliche Außendrucke (kleiner und größer 1000 hPa) separiert, sowie auch durch die Flughöhe (kleiner und größer 2000 m), den Wassergehalt (kleiner und größer 1.5 %  $\text{H}_2\text{O}$ ), die Temperatur (kleiner und größer 300 K) und durch die unterschiedlichen atmosphärischen Schichten (planetare Grenzschicht



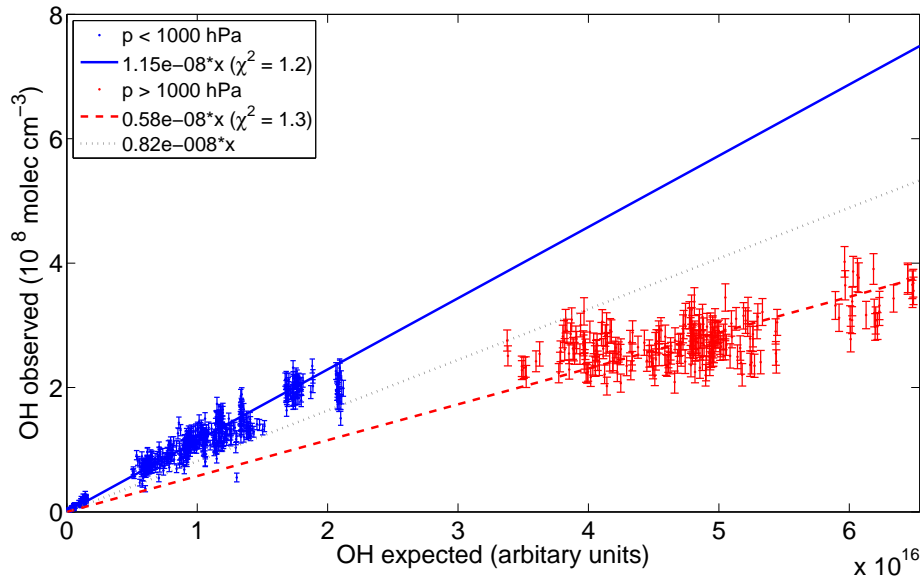


Abbildung 2.49: Vergleich der In-Flug-Kalibration mit der korrigierten Bodenkalkulation. Die Daten zeigen für die Bereiche  $p < > 1000$  hPa unterschiedliche Proportionalitätsfaktoren. Die gemeinsame mittlere Steigung  $m_{\text{all}}$  ist durch die gestrichelte Linie dargestellt.

- freie Troposphäre). Die Ursachen für das unterschiedliche Verhalten liegen entweder in Änderungen der Sensitivität des Instruments, die unvollständig durch die Kalibrationen am Boden charakterisiert worden sind, oder in unbekanntem Effekten bei der OH-Produktion während der In-Flug-Kalibrationen. Diese könnten in Veränderungen im Photonenfluß der Hg-Lampe oder im Geschwindigkeitsverhältnis der Luftgeschwindigkeit unter der Lampe zur gemessenen Geschwindigkeit hinter der Düse liegen. Zudem würde Kondensation an den Fenstern im Bestrahlungsbereich während der Sinkflüge zur Minderung des effektiven Photonenflusses der Hg-Lampe und zur Verringerung der produzierten OH-Konzentrationen führen. Die Flugprofile während GABRIEL waren so angelegt, daß zuerst immer ein Steigflug auf 7 – 8 km stattgefunden hat, bevor alternierend Flughöhen in der planetaren Grenzschicht und in der freien Troposphäre durchgeführt wurden und es hier zur Kondensation an den Fenstern kommen konnte. Messungen der Lichtintensität über die Photozellen hätten darüber Aufschluß geben sollen, waren aber aufgrund technischer Probleme nicht möglich.

Sind die unterschiedlichen Steigungen ausschließlich eine Folge von unbekanntem Effekten bei der Produktion von  $(\text{OH})_{\text{rel}}$  während der In-Flug-Kalibrationen, so werden die OH-Konzentrationen durch die korrigierten Bodenkalkulationen richtig bestimmt. Liegt jedoch eine Änderung der Sensitivität des Instruments vor, die durch die Kalibration am Boden nicht beschrieben wird, so wird die OH-Konzentration und eventuell auch die  $\text{HO}_2$ -Konzentration in der freien Troposphäre überschätzt und/oder in der planetaren Grenzschicht unterschätzt. Für den Fall, daß die Unstimmigkeiten zwischen der Bodenkalkulation und der In-Flug-Kalibration in den zwei Regime auf Veränderungen der Sensitivität von HORUS beruhen, ändert sich die berechneten OH-Konzentrationen der beiden Bereiche. In der planetaren Grenzschicht lägen unter Berücksichtigung der Sensitivität des

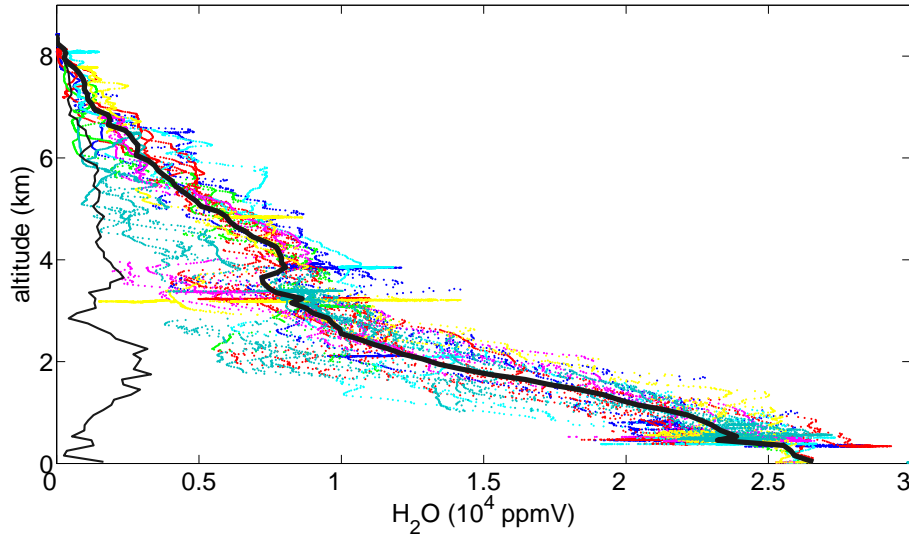


Abbildung 2.50: H<sub>2</sub>O-Messungen (1 s Zeitaufösung) als eine Funktion der Höhe während GABRIEL. Die verschiedenen Flüge sind farbig markiert. Die breite schwarze Linie gibt die Mittelwerte innerhalb 100 m Bereiche an, die dünne schwarze Linie die dazugehörige Standardabweichung.

Bereichs > 1000 hPa die berechneten OH-Konzentrationen um einen Faktor  $\sim 2$  höher. Umgekehrt gilt, daß unter Zugrundelage der Sensitivität des Bereichs < 1000 hPa die OH-Konzentrationen in der freien Troposphäre um einen Faktor  $\sim 0.5$  überschätzt würden.

Unter Vernachlässigung der Unstimmigkeit zwischen den beiden Bereichen der In-Flug- und Bodenkalibrationen ist die Gesamtunsicherheit der HO<sub>x</sub>-Messungen gegeben über:

$$\Delta_{sysC}(HO_x) = \sqrt{(\Delta c_i^{corr})^2 + (\Delta(a_0, a_1, a_2))^2 + (\Delta a_3)^2 + (\Delta \Phi_0)^2}. \quad (G2.43)$$

Die Unsicherheit ( $1\sigma$ ) der korrigierten Parameter  $c_i^{corr}$  ergibt sich aus deren Standardabweichung und liegt bei 12 %. Bei Flügen ohne In-Flug-Kalibrationen, sowie für die HO<sub>2</sub>-Messungen, ergibt sich deren Unsicherheit über die Standardabweichung der Korrekturfaktoren zu  $\sigma(\frac{m_i}{\bar{m}}) = 26\%$ .

Die Unsicherheit des Fluoreszenzeffizienzfaktors  $Q$  ist hier mit  $< 1\%$  vernachlässigbar, solange die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit den gemessenen Wasserdaten berechnet werden können. Bei einem Ausfall der Wassermessung, wie bei den Flügen G02 und G07, wird zur Berechnung der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen das mittlere Wasserprofil, welches sich aus allen Flügen während GABRIEL ergibt, verwendet (s. Abbildung 2.50). Die Unsicherheit auf die Wasserkonzentration ergibt sich hier über die Standardabweichung aller gemessenen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen innerhalb eines 300 m - Höhenniveaus. Dies führt zu einer Unsicherheit für die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen in der Größenordnung von 2.6 % (im Mittel) und zu maximalen Fehlern von 7 % ( $1\sigma$ ). Die Gesamtunsicherheiten auf die HO<sub>x</sub>-Messungen sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

1 $\sigma$ -Unsicherheit	OH	HO <sub>2</sub>
Mittlerer statistische Fehler	~ 7 %	~ 1 %
Systematischer Fehler (Daten mit In-Flug-Kalibration)	20 %	30 %
Systematischer Fehler (Daten ohne In-Flug-Kalibration)	30 %	30 %
Unsicherheit auf $Q$ , wenn keine Wasserdaten verfügbar	7 % (max)	7 % (max)
Unsicherheit zwischen Boden- und In-Flug-Kalibration (max)		
Konzentration in PBL (unterschätzt)	×2	×2
oder		
Konzentration in FT (überschätzt)	×0.5	×0.5

Tabelle 2.4: 1 $\sigma$ -Unsicherheiten auf die HO<sub>x</sub>-Messungen für die GABRIEL-Meßkampagne.

### 2.3.5 Sensitivität während GABRIEL

Die Gesamtempfindlichkeit  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  ist vom Wassergehalt der Luft, der Temperatur und dem Luftdruck abhängig und variiert somit mit der Flughöhe. Abbildung 2.51 zeigt die normierte Sensitivität während GABRIEL als Funktion der Höhe. Dargestellt ist die Gesamtheit aller Flüge, wobei die Sensitivität  $\mathcal{E}_{\text{LIF}}$  auf den zwischen unterschiedlichen Flügen variierenden Faktor  $c_i$  normiert worden ist. Die maximale Gesamtempfindlichkeit für die OH-Achse nimmt mit steigender Höhe zu, für die HO<sub>2</sub>-Achse erreicht sie ein Maximum bei ~ 6 km.

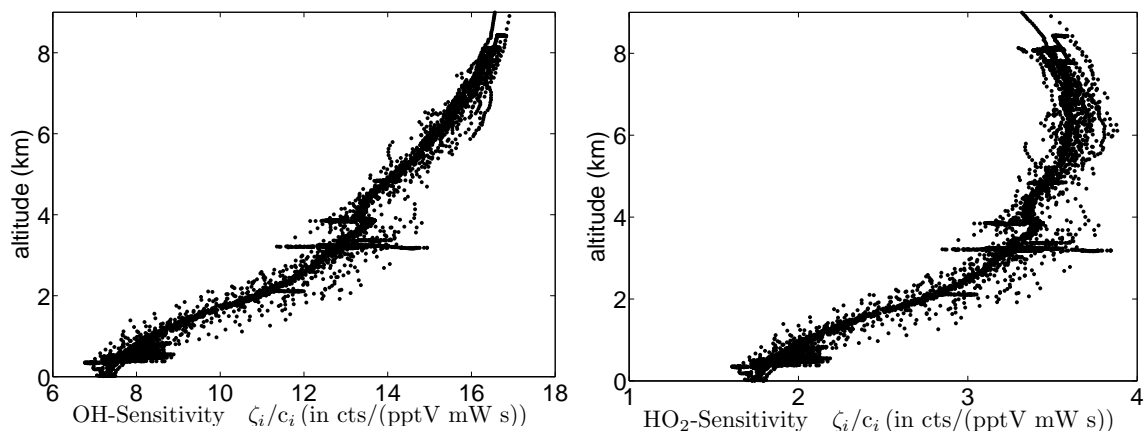


Abbildung 2.51: Abhängigkeit der normierten Sensitivität mit der Höhe während GABRIEL.

## 2.4 Interferenzen

Präzise Messungen von OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen erfordern die Kenntnis und die Vermeidung möglicher Interferenzen durch das Instrument selbst oder durch andere atmosphärische Substanzen. Lasergenerierte OH-Radikale wie auch bei derselben Wellenlänge fluoreszierende Stoffe können das Signal der atmosphärischen OH-Konzentration erhöhen und zu

Fehlinterpretationen führen. So liegen die Absorptionsspektren von Naphthalin, SO<sub>2</sub> und HCHO in der Nähe von 308 nm (Thompson et al., 1963; Speiser, 1992; Smith et al., 2006). Die Photolyse von O<sub>3</sub> durch Laserphotonen und anschließende Reaktion von O(<sup>1</sup>D) mit Wasser führt zur Produktion von OH-Radikalen. Frühere LIF-Messungen, die den elektronischen Übergang von X<sup>2</sup>Π(*v*'' = 0) → A<sup>2</sup>Σ(*v*' = 1) bei der Wellenlänge 282 nm anregten, erzeugten OH-Konzentrationen, die um Größenordnungen höher waren als die troposphärischen Konzentrationen (Ortgies, 1980; Davis et al., 1981a,b; Smith und Crosley, 1990).

Eine Vielzahl an Versuchen zur Charakterisierung möglicher Interferenzen wurde an der Pennsylvania State Universität, USA, für deren Gerät ATHOS durchgeführt (Faloona, 2000; Ren et al., 2004). Die Auswirkungen unterschiedlicher Stoffe, deren Konzentrationen deutlich über den troposphärischen Konzentrationen lagen, wurden jeweils separat untersucht. Außer für Naphthalin wurden keine Interferenzen für die Messung troposphärischer HO<sub>x</sub>-Konzentrationen gefunden. Die durchgeführten Interferenzversuche behalten ihre Gültigkeit für HORUS, welches eng am ATHOS-Design entwickelt wurde. Der Einfluß der untersuchten Substanzen wird im folgenden, gemäß Ren et al. (2004), beschrieben.

### 2.4.1 Interferenzen bei ATHOS

#### Naphthalin

Naphthalin absorbiert im Bereich von 308 nm (Neuroth et al., 1991), jedoch nicht bei der Wellenlänge des Q<sub>1</sub>(2)-Übergangs des OH-Radikals, so daß das OH-Fluoreszenzspektrum hiervon unbeeinflusst bleibt. Die Messung des Untergrundsignals geschieht aber um etwa ±37 GHz zur „online“-Wellenlänge versetzt und trifft auf die Resonanzlinie von Naphthalin in Richtung des längeren Wellenlängenspektrums (s. Abbildung 2.52). Bei hohen atmosphärischen Naphthalinkonzentrationen ist das Untergrundsignal in Richtung des längerwelligen Spektrums gegenüber dem Untergrundsignal des kurzwelligeren Spektrums erhöht, so daß durch den Vergleich der Untergrundmessungen auf die Existenz von Naphthalin geschlossen werden kann. Die Naphthalin-Interferenz auf die OH-Messungen wurde bei verschiedenen Meßkampagnen in verschmutzter Luft beobachtet und bietet die Möglichkeit zur sensitiven Messung dieser Verbindung (Martinez et al., 2004). Weitere aromatische Verbindungen mit Absorptionsspektren im Bereich von 308 nm sind nicht bekannt (Neuroth et al., 1991).

#### SO<sub>2</sub>

Schwefeldioxid absorbiert in der Umgebung von 308 nm, allerdings mit einem breiten Spektrum in der Nähe des Q<sub>1</sub>(2)-Übergangs. Durch Subtraktion des Untergrundsignals („offline“-Signal) werden die OH-Signale bei erhöhten SO<sub>2</sub>-Konzentrationen unmittelbar korrigiert. Dies wurde durch die Zugabe von SO<sub>2</sub> im Bereich von 3 - 4 ppmV zur Nullluft experimentell bestätigt.

#### HCHO

Formaldehyd photolysiert gemäß den Reaktionen R1.12 und R1.13 bei Wellenlängen  $\lambda < 330$  nm, fluoresziert aber nicht bei 308 nm und führt somit nicht zu einer spektralen Interferenz.

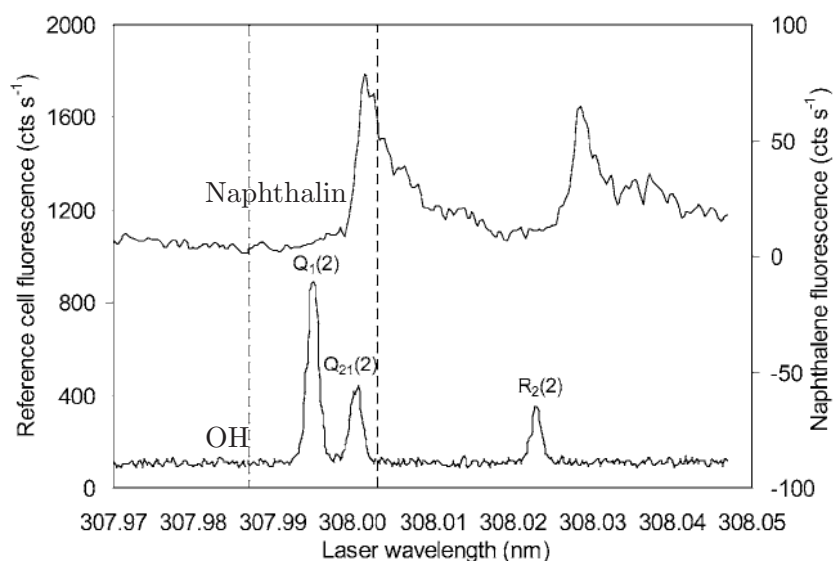
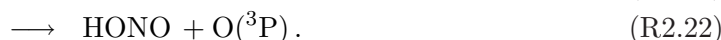


Abbildung 2.52: Fluoreszenzspektrum von Naphthalin und OH. Entnommen aus Ren et al. (2004).

### HONO, HNO<sub>3</sub>

Die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) führt zur Produktion von OH-Radikalen nach Reaktion R1.8 mit einem Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_{\text{HONO}}(308 \text{ nm}) = 1.45 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Sander et al., 2006). Die Zugabe von HONO um 1 - 7 ppbV führte jedoch zu keinem detektierbaren Signal.

Die Photolyse von HNO<sub>3</sub> erzeugt unter anderem OH-Radikale:



Mit einem Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_{\text{HNO}_3}(308 \text{ nm}) = 1.05 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  (Sander et al., 2006) liegt dieser deutlich unter dem für HONO (Atkinson et al., 2004). HNO<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse um 50 ppbV führten zu keiner meßbaren Interferenz im Instrument.

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

In der oberen Troposphäre ist die Photolyse von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine wichtige OH-Quelle und eine mögliche Interferenz durch lasergenerierter OH-Radikale bei 308 nm. Die Quantenausbeute liegt bei 2 für  $\lambda > 248 \text{ nm}$  und der Absorptionsquerschnitt beträgt  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}(308 \text{ nm}) = 4.4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Sander et al., 2006). Messungen mit 120 ppbV H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lieferten kein detektierbares Signal im Instrument.

### Kohlenwasserstoffe

Die Bildung von OH-Radikalen innerhalb der Meßzelle wurde für unterschiedliche Kohlenwasserstoffe untersucht. Die zur synthetischen Luft zugeführten Substanzen waren Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Ethen, Propen, Isopren, Methanol, Ethanol und Isopropanol in Mischungsverhältnissen von 20 ppbV bis 100 ppmV. Keiner dieser Kohlenwasserstoffe konnte ein signifikantes OH-Signal erzeugen.

### O<sub>3</sub> und Alkene

Die Ozonolyse von Alkenen führt zur Bildung von OH-Radikalen (Paulson und Orlando, 1996; Paulson et al., 1997). Für das Jülicher LIF-FAGE-Instrument wurde eine Abhängigkeit des Signals von Ozon berichtet, welches keine quadratische Abhängigkeit von der Laserleistung zeigt und damit nicht lasergenerierten Ursprungs ist (Holland et al., 1995). Als Ursache werden Reaktionen von O<sub>3</sub> an den Wänden der Detektionszelle angenommen.

Versuche von Ren et al. (2004) für das ATHOS-Instrument mit Ethen, Propylen und Isopren mit einem Mischungsverhältnis von 400 ppmV und einem Ozon-Mischungsverhältnis bis zu 600 ppbV zeigten allerdings keinen Einfluß auf das OH-Signal.

### O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O

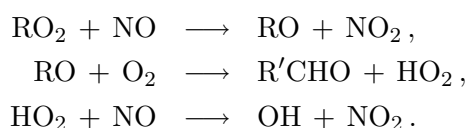
Die Photolyse von Ozon in der Detektionszelle durch die Laserphotonen führt zur Bildung von angeregten O(<sup>1</sup>D)-Atomen, die mit Wasser zu OH-Radikalen reagieren. Vor allem frühere LIF-Messungen waren von diesem Interferenzsignal beeinträchtigt (Ortgies, 1980), welches für die heutigen LIF-FAGE-Instrumente im allgemeinen unter der Detektionsgrenze liegt (Chan et al., 1990; Stevens et al., 1994; Zeng et al., 1998).

Die Messungen für ATHOS ergaben ein Interferenzsignal von  $15 \cdot 10^{-5}$  pptV pro 1 ppbV O<sub>3</sub>, welches im allgemeinen unterhalb der atmosphärischen OH-Konzentration liegt. Bei Ozonmischungsverhältnissen von 20 ppbV werden somit  $\sim 0.003$  pptV OH-Radikale erzeugt und detektiert. Stratosphärische Messungen mit  $\chi(\text{O}_3) = 900$  ppbV und  $\chi(\text{H}_2\text{O}) \approx 100$  ppmV in der Nacht lieferten kein signifikantes Signal.

### HO<sub>2</sub>-Interferenzen

Die Messung der HO<sub>2</sub>-Radikale basiert auf der Konversion zu OH-Radikalen, so daß OH-Interferenzen auch das HO<sub>2</sub>-Signal beeinflussen können. Aufgrund der um etwa 100 mal höheren atmosphärischen HO<sub>2</sub>-Konzentrationen und der im allgemeinen niedrigeren Laserleistung in der 2. Achse sind die Auswirkungen auf das HO<sub>2</sub>-Signal jedoch weniger bedeutend.

Mögliche Überlagerungen des HO<sub>2</sub>-Signals durch HO<sub>2</sub>-Radikale selbst können durch Reaktionen von Substanzen mit den zugegebenen NO-Molekülen entstehen, bei diese gebildet werden. So führt die Reaktion von Peroxyradikalen gemäß R1.24 und R1.25 zur Produktion von HO<sub>2</sub>-Radikalen, die wiederum mit NO zu OH-Radikalen reagieren:



Bei hohen NO-Konzentrationen tritt vermehrt Nitratbildung auf:



Für das Methoxyradikal  $\text{CH}_3\text{O}$  und NO-Mischungsverhältnissen von 1000 ppmV liegt das Verzweigungsverhältnis bei etwa 12 %  $\text{HO}_2$ -Radikale nach R1.25 und 88 % für das zugehörige Nitrat  $\text{CH}_3\text{ONO}$  nach R2.23 bei einem Druck von 4 hPa in der Meßzelle (Atkinson et al., 2005).

Die Reaktion von  $\text{RO} + \text{O}_2$  ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung von  $\text{HO}_2$  aus  $\text{RO}_2$ -Radikalen. Unter der Voraussetzung, daß alle  $\text{RO}_2$ -Radikale mit NO die entsprechenden Alkoxyradikale RO bilden und die Reaktivität von  $\text{CH}_3\text{O}_2$  mit NO höher liegt als die der anderen  $\text{RO}_2$ -Radikale, entstehen maximal 5 %  $\text{HO}_2$ -Radikale mit  $c(\text{CH}_3\text{O}_2) = c(\text{HO}_2)$ . Messungen für ATHOS führten für Mischungsverhältnisse von 100 pptV der Peroxyradikale von Methan, Ethan, Propan und n-Butan zu keinem signifikanten Signal.

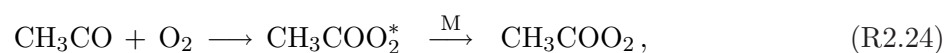
Die Photolyse von HCHO führt nach Reaktion R1.13 zur Bildung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen und kann innerhalb der Meßzelle durch Absorption von Laserphotonen stattfinden. Nach Konversion zu OH-Radikalen über NO ist ein weiterer Laserpuls notwendig, um die erzeugten OH-Radikale zur Fluoreszenz anzuregen (s. Gleichung G2.9). Die Messungen mit ATHOS zeigten Signale von lasergenerierten  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen um 0.05 pptV pro 100 ppbV HCHO. Die atmosphärischen HCHO-Mischungsverhältnisse liegen im allgemeinen unterhalb 60 ppbV (Fried et al., 2003; Dasgupta et al., 2005) und die  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse im Bereich von einigen pptV, so daß auch diese Interferenz keinen merklichen Einfluß auf die  $\text{HO}_2$ -Messung hat.

Abschließend ist zu vermerken, daß die für die Messungen verwendeten Substanzen Ozon, Wasserstoffperoxid, Formaldehyd, Schwefeldioxid, salpetrige Säure, Salpetersäure, organische Peroxyradikale und unterschiedliche Kohlenwasserstoffe einschließlich Isopren keine signifikanten Interferenzen für atmosphärische OH- und  $\text{HO}_2$ -Messungen hervorrufen. Lediglich Naphthalin führt zu einem Einfluß auf das „offline“-Signal bei der OH- und  $\text{HO}_2$ -Messung, ist aber aufgrund des erhöhten Untergrundsignals in Richtung des längerwelligen Spektrums leicht zu erkennen und kann zur sensitiven Messung von Naphthalin herangezogen werden.

## 2.4.2 Interferenzen bei HORUS

### Aceton

Aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) photolysiert in der Nähe von 308 nm und bildet unter anderen das  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Radikal. Dieses reagiert mit Sauerstoff zu dem zugehörigen Acetylperoxyradikal. Bei niedrigem Druck ist der intermolekulare Energieübertrag verringert, so daß das angeregte Acetylperoxyradikal unter Bildung von OH-Radikalen zerfällt (Tyndall et al., 1997; Blitz et al., 2002):



Wird das gebildete OH-Radikal mit einem weiteren Photon angeregt, bevor die Luft die Meßzelle verläßt, so wird das durch die Acetonphotolyse produzierte OH-Radikal detektiert.



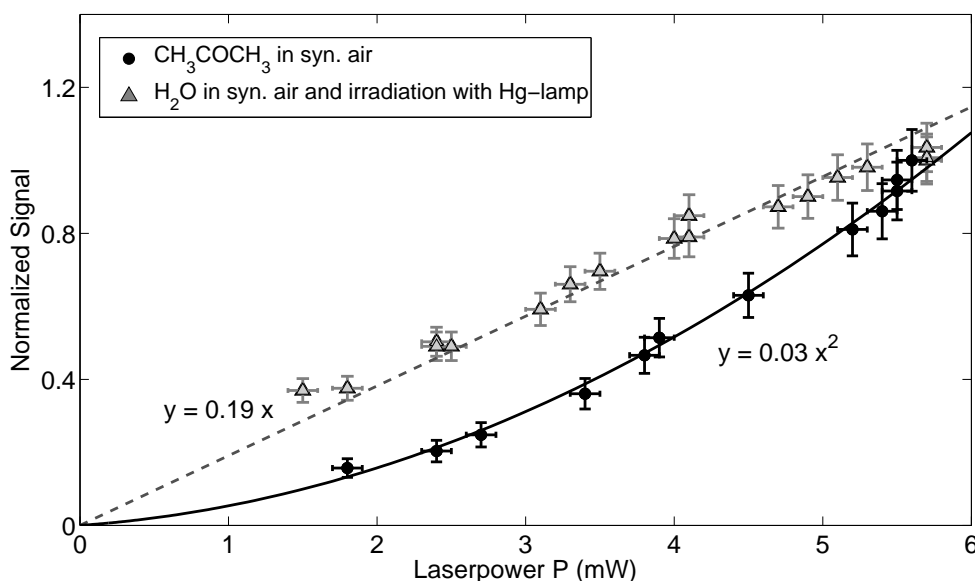


Abbildung 2.53: Quadratische Abhängigkeit des von Aceton herrührenden OH-Signals von der Laserleistung. Dargestellt ist OH-Signal, normiert auf das maximal aufgenommene Signal (Kreise). Die Linearität des Detektors wurde mit bei konstant gehaltener OH-Konzentration ohne Aceton überprüft (Dreiecke).

Lasergenerierte OH-Konzentrationen zeigen demnach eine quadratische Abhängigkeit des Signals mit der Laserleistung (s. Gleichung G2.9).

Die Abhängigkeit des Detektorsignals mit der Laserleistung bei Zugabe von Aceton zur synthetischen Luft wurde in Labormessungen explizit für HORUS durchgeführt und ist in Abb. 2.53 dargestellt. Hierbei zeigt das Detektorsignal eine quadratische Abhängigkeit mit der Laserleistung bei konstanter Acetonkonzentration. Gleichzeitig wurde die Linearität des Detektors überprüft, indem das Signal bei konstanter OH-Konzentration (ohne Aceton) als Funktion der Laserleistung aufgenommen wurde. Die Signale der Messungen mit Aceton und OH lagen mit (50 cts - 500 cts)/0.2 s unterhalb des Sättigungsbereichs des Detektors.

Die aus Aceton lasergenerierten OH-Radikale zeigen eine Abhängigkeit von der verwendeten Einlaßlänge<sup>11</sup>. Gleichzeitig steigt der Radikalverlust an den Wänden mit steigender Einlaßlänge an, so daß das OH-Signal der Meßluft ohne Aceton abnimmt. Labormessungen für HORUS zeigten, daß die Einlaßlänge das über Aceton lasergenerierte OH-Signal stärker beeinflussen als das OH-Signal der Meßluft (s. Abbildung 2.54). So wird durch die Verwendung längerer Einlaßlängen das lasergenerierte OH-Signal schneller verringert als die Sensitivität  $\zeta$  von HORUS. Der Abfall des Acetonsignals liegt bei 8 % pro 10 mm und der gleichzeitige Verlust der Sensitivität bei 2 % pro 10 mm.

Eine quantitative Messung der Acetonkonzentration wurde für HORUS nicht durchgeführt. Ren et al. (2004) untersuchten jedoch für das ATHOS-Instrument die Interferenz bezüglich Aceton. Hier betrug das Interferenzsignal 0.003 pptV bei 10 ppbV Aceton und wirkt sich somit nicht signifikant auf die atmosphärischen Messungen aus, bei denen das Acetonmischungsverhältnis im allgemeinen unter 10 ppbV liegt (Singh et al., 1994).

<sup>11</sup>Als Einlaßlänge wird die Länge zwischen Düse und erste Fluoreszenzmeßkammer bezeichnet.



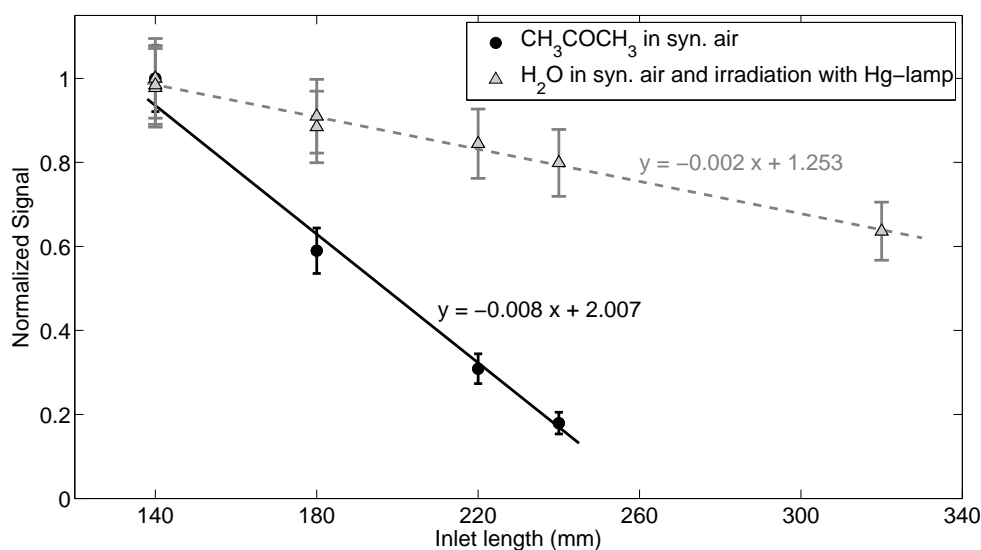


Abbildung 2.54: Abhängigkeit der Detektorsignale der lasergenerierten OH-Konzentrationen, gebildet aus Aceton, und der einer konstanten OH-Konzentration von der Einlaßlänge. Die Signale wurden jeweils auf das Signal bei 140 mm normiert. Das über Aceton lasergenerierte OH-Signal fällt stärker ab als die Sensitivität für OH in der Meßluft.

## HO<sub>2</sub>

Die HO<sub>2</sub>-Detektionszelle befindet sich entlang des Gasstroms hinter der OH-Meßzelle. Die Messung von HO<sub>2</sub>-Radikalen erfolgt über die Umwandlung in OH-Radikale durch Zugabe von NO unmittelbar hinter der ersten Meßzelle. Hierbei ist es wichtig, daß die zugegebenen NO-Moleküle die erste Achse, beispielsweise durch turbulente Wirbelströmungen, nicht erreichen und schon hier eine Konversion der HO<sub>2</sub>- in OH-Radikale stattfindet. Aufgrund der schnellen Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO und der ca. 100 mal höheren troposphärischen Konzentrationen von HO<sub>2</sub> im Vergleich zu OH, genügt hierbei eine kleine Menge an NO um die OH-Messung zu stören.

Um Interferenzen, die durch Zugabe von NO in der ersten Meßzelle hervorgerufen werden, zu überprüfen, wird während der Messungen mit HORUS der NO-Fluß gelegentlich unterbrochen und der Einfluß auf das OH-Signal beobachtet. Sowohl in Labor- als auch in Feldmessungen konnte kein signifikanter Unterschied der Signale mit und ohne NO-Zugabe beobachtet werden.

## Synthetische Luft

Die Zugabe von synthetischer Luft führt in der Regel zu detektierbaren OH- und HO<sub>2</sub>-Signalen bei HORUS, die im allgemeinen einen zeitlichen Abfall aufweisen. Während beispielsweise durch Zugabe von Nulluft anfangs ein Signal von 0.006 pptV in der ersten Achse beobachtet wurde, fällt dieses mit der Zeit stetig ab und liegt unterhalb der Detektionsgrenze (s. Abbildung 2.55). Unterschiedliche Messungen lieferten hingegen teilweise schon zu Beginn kein signifikantes Signal. Eine mögliche Ursache für das durch synthetische Luft

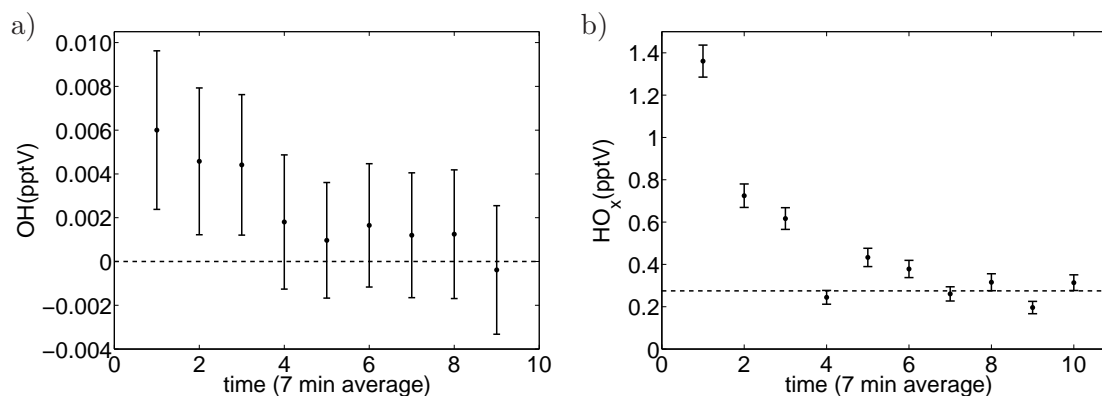


Abbildung 2.55: HO<sub>x</sub>-Signale in synthetischer Luft. Dargestellt ist der zeitliche Abfall des Signals in der OH-Meßzelle (a) und in der HO<sub>2</sub>-Meßzelle (b), hervorgerufen durch synthetische Luft. Während die OH-Konzentration sich nicht signifikant von der Nulllinie unterscheidet, liegt die HO<sub>2</sub>-Konzentration bei  $\sim 0.3$  pptV.

hervorgerufene Signal sind Oberflächeneffekte an den Wänden des Einlasses. Durch Ablagerung von Substanzen, die im Gleichgewicht mit der Meßluft stehen, kann es bei zuvor hohen OH-Konzentrationen in der Meßzelle (beispielsweise nach einer Kalibration mit  $c(\text{OH}) \approx 10^8 \text{ molec cm}^{-3}$ ) zu einer Aktivierung der Detektorwände kommen. Durch Spülen mit synthetischer Luft werden die an der Oberfläche vorhandenen Substanzen abgetragen und das OH-Signal vermindert.

In der zweiten Achse, die zur Messung von HO<sub>2</sub>-Radikalen dient, ist ebenfalls der zeitliche Abfall des Nullluftsignals zu beobachten. Jedoch stellt sich ein Signal ein, das einer Konzentration  $\sim 0.3$  pptV HO<sub>2</sub>-Radikalen entspricht und somit über der Detektionsgrenze von 0.1 pptV (bei einer Integrationszeit von 10 s) liegt. Die Ursache könnte in der Erzeugung von HO<sub>2</sub>-Radikalen innerhalb der Gasleitung oder unmittelbar im Einlaßsystem liegen. Versuche mit unterschiedlichen Materialien (Kupfer, Teflon), wie auch angefeuchteter synthetischer Luft zeigten keinen Einfluß auf das Nullluftsignal. Auch Glaswolle direkt vor dem Einlaß, die teilweise zu einer Zerstörung von Radikalen führt, bewirkte keine Änderung des Signals.

Nächtliche Messungen atmosphärischer Luft zeigten gelegentlich HO<sub>2</sub>-Signale, die unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Das Nullluftsignal ist daher nicht von dem atmosphärischen Signal abzuziehen.

### 2.4.3 „Nacht-OH“

Die Zuverlässigkeit von HORUS wurde im Vorfeld der GABRIEL-Meßkampagne bei der internationalen Vergleichsmeßkampagne HO<sub>x</sub>Comp 2005, Juni 2005, Forschungszentrum Jülich, geprüft (Schlosser et al., 2009). Unterschiedliche Instrumente und Meßtechniken zur Messung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen wurden untereinander verglichen. Teilnehmende Forschungsgruppen mit ihren Meßgeräten waren:

- LIF-FAGE (HORUS) des Max-Planck-Instituts für Chemie, Mainz (Martinez et al., 2008)
- LIF-FAGE der Universität Leeds, Großbritannien (Heard, 2006)

- LIF-FAGE der Universität Tokyo, Japan (Kanaya et al., 2001)
- LIF-FAGE (2x) des Forschungszentrums Jülich (Holland et al., 1995)
- DOAS des Forschungszentrums Jülich (Dorn et al., 1995)
- MIESR des Forschungszentrums Jülich (Mihelcic et al., 1990)
- CIMS vom Deutschen Wetterdienst, Hohenpeissenberg (Berresheim et al., 2002).

Es fanden Messung mit Außenluft sowie innerhalb der Saphirkammer des Forschungszentrums Jülich (FZJ) (Rodriguez Bares, 2003) unter unterschiedlichen Bedingungen statt. Innerhalb der Saphirkammer stand mit dem DOAS des FZJ eine absolute OH-Meßmethode zu Verfügung, deren Genauigkeit bei 7 % liegt (Brauers et al., 1996). Der Vergleich der bei Tageslicht gemessenen OH-Konzentrationen mit HORUS und DOAS ist in Abb. 2.56 dargestellt. Beide Messungen zeigen eine lineare Korrelation mit einem Proportionalitätsfaktor von 0.95 und einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0.94$ .

Da DOAS-Messungen außerhalb der Saphirkammer nicht möglich waren, dienen als Vergleich die mit dem CIMS-Instrument des Deutschen Wetterdienstes (DWD) gemessenen OH-Konzentrationen mit einer Genauigkeit von 19 % (s. Abbildung 2.57). Die tagsüber aufgenommenen OH-Konzentrationen zeigen eine ausgeprägte lineare Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0.95$ . Die Proportionalitätskonstanten von 1.5 weicht hierbei von einem 1:1-Verhalten ab, wobei die Unstimmigkeit in einem systematischen Fehler innerhalb der Kalibration einer der beiden Meßinstrumente begründet sein muß.

Keine Korrelation wurde jedoch für die gemessenen OH-Konzentrationen in der Nacht beobachtet. Während die OH-Konzentrationen bei CIMS unterhalb der Detektionsgrenze ( $3\sigma$ ) liegen ( $c_{DL}(\text{OH}) = 6.8 \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}$  bei 8s), erreichen sie bei HORUS von bis

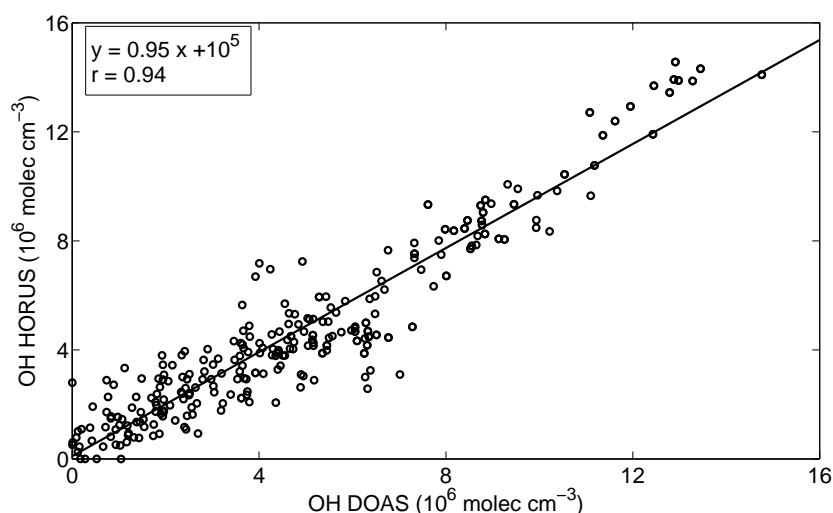


Abbildung 2.56: Vergleich der bei Tageslicht gemessenen OH-Konzentrationen mit HORUS und DOAS bei HOxComp2005.

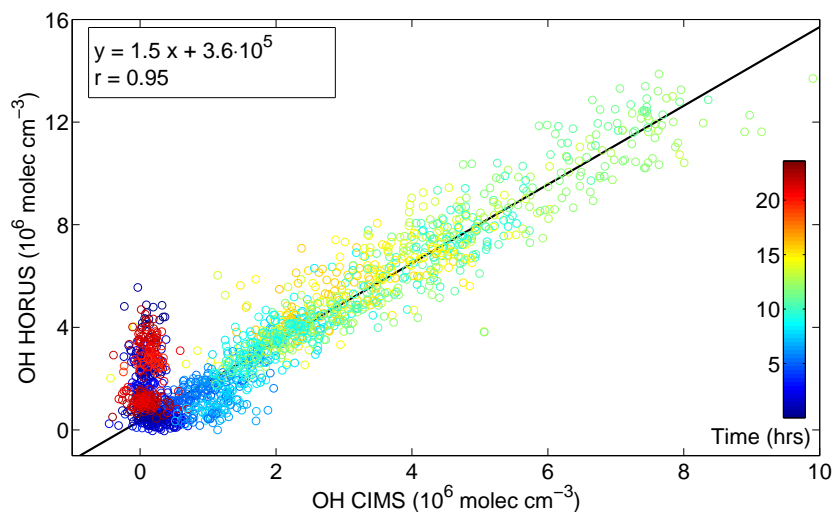


Abbildung 2.57: Vergleich zwischen HORUS und CIMS bei HOxComp2005. Die tagsüber gemessenen OH-Konzentrationen beider Meßinstrumente sind linear miteinander korreliert. Die Korrelation verschwindet für die Messungen in der Nacht (19 - 6 Uhr).

zu  $c(\text{OH}) = 5 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  ( $c_{\text{DL}}(\text{OH}) = 1.6 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  bei 10 s). Andere LIF-Meßgeräten zeigten ebenfalls keine nachweisbaren OH-Signale bei Dunkelheit.

Es wird von einer OH-Interferenz für HORUS ausgegangen, die allerdings nur bei Dunkelheit auftritt und vermutlich durch eine leicht photolysierbare Substanz verursacht wird. Der Vergleich mit CIMS und DOAS belegt, daß dagegen die tagsüber gemessenen atmosphärischen OH-Konzentrationen von diesem Effekt unbeeinflusst sind.

Die  $\text{HO}_2$ -Messungen mit HORUS zeigten keine derartige Interferenz und stimmten im Dunkeln ähnlich gut mit den Messungen der anderen LIF-Geräte überein wie bei Tageslicht.

## 3 GABRIEL-Meßkampagne

Die tropischen Regionen der Erde spielen eine wichtige Rolle für die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre (Lelieveld et al., 2002). Aufgrund ihrer hohen Luftfeuchtigkeit und ihrer hohen Strahlungsintensität sind sie eine der bedeutendsten Quellen für das Hydroxylradikal OH. Gleichzeitig sind die tropischen Regenwälder eine der wichtigsten globalen Quellen für Kohlenwasserstoffe (Fehsenfeld et al., 1992; Fuentes et al., 2000), die die OH-Konzentrationen und damit die Oxidationskapazität der Atmosphäre nach Modellrechnungen entscheidend herabsetzen sollen (Logan et al., 1981; Poisson et al., 2000; Von Kuhlmann et al., 2004; Karl et al., 2007). Die ersten HO<sub>x</sub>-Messungen über dem tropischen Regenwald, durchgeführt während der Meßkampagne GABRIEL (engl.: Guyananas Atmosphere-Biosphere Exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet), dienen zur Untersuchung des Einflusses der Regenwaldemissionen auf das HO<sub>x</sub>-Budget. Hingegen der allgemeinen Annahme globaler Modelle wurden unerwartet hohe HO<sub>x</sub>-Konzentrationen gemessen (Lelieveld et al., 2008).

### 3.1 Region Amazonien

Eine der größten zusammenhängenden Regenwaldregionen der Welt ist Amazonien (s. Abbildung 3.1). Das Gebiet umfaßt neun südamerikanische Staaten mit Brasilien im Osten, Bolivien im Süden, Peru im Westen und Venezuela im Norden und umschließt eine Fläche von ca. 8 Millionen km<sup>2</sup> (FAO, 2001). Diese Region wird zunehmend von menschlichen Einflüssen geprägt, die das Ökosystem entscheidend verändern. Große Teile des Regenwalds werden abgeholzt und die neu erschlossenen Gebiete landwirtschaftlich genutzt. Um die Bedeutung der Regenwaldregionen, sowie die Auswirkungen der unterschiedlichen Landnutzungen auf das System Erde zu studieren, wurde das internationale Forschungsprojekt LBA (engl.: Large Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia) gegründet. Forschungsgruppen aus Süd- und Nordamerika, Europa und Japan untersuchen die klimatologischen, ökologischen, biochemischen und hydrologischen Prozesse des amazonischen Regenwalds. Ihre Ergebnisse sollen helfen, das Ökosystem „Tropischer Regenwald“ zu verstehen und die Auswirkungen seines stetigen Wandels vorherzusagen.

Ein spezieller Aspekt ist hierbei die Wechselwirkung zwischen Biosphäre und Atmosphäre, auf deren Erforschung der Schwerpunkt der flugzeuggestützte Feldmeßkampagne LBA - CLAIRE (engl.: Cooperative LBA Airborne Regional Experiment, 1998“) im März 1998 in Surinam lag. Während mitunter die Spurenstoffe NO, O<sub>3</sub>, CO und VOCs mit Isopren, die Summe aus Methylvinylketon und Methacrolein, sowie Aceton gemessen wurden, sind Messungen von HO<sub>x</sub>-Radikale zu diesem Zeitpunkt nicht vorgenommen worden. Simulationen der OH-Konzentrationen über photochemische Boxmodellierungen führten zu Konzentrationen um 1 bis 3 · 10<sup>5</sup> molec cm<sup>-3</sup> (24-Stunden-Mittel) innerhalb der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald (Warneke et al., 2001). Abschätzungen der OH-Konzentration über die gemessenen Spurenstoffe MVK, MACR und Isopren während



Abbildung 3.1: Karte von Amazonien. Die gestrichelte Fläche gibt die Lage der inner-tropischen Konvergenzzone (ITCZ) im Oktober 2005 wieder. Entnommen aus: NASA Earth Observatory, [www.earthobservatory.nasa.gov](http://www.earthobservatory.nasa.gov), am 29.07.08.

der Nachfolgekampagne LBA-CLAIRE in Manaus, Brasilien, 2001, ergaben höhere Werte mit  $3 \text{ bis } 8 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  als mittlere Tageskonzentrationen (Kuhn et al., 2007).

## 3.2 Rahmenbedingungen

Die flugzeuggestützte Feldmeßkampagne GABRIEL gilt als Nachfolgeprojekt von LBA-CLAIRE. Ihr Schwerpunkt lag in der Untersuchung des Biosphären-Atmosphären-Austauschs im Bereich der Radikalchemie, unterstützt durch die ersten Messungen von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen über einem tropischen Regenwald.

Die Meßkampagne fand im äquatorialen Südamerika, in Surinam, statt. Gelegen an der Nordostküste sind 95 % der Gesamtfläche Surinams (163820 km<sup>2</sup>) mit tropischen Regenwald bedeckt. Der Großteil der Bevölkerung (ca. 500000 Einwohner) lebt in der Hauptstadt Paramaribo, so daß der Einfluß von anthropogen verunreinigter Luft niedrig ist. Ausgangsort der Meßflüge war der Internationale Johan Adolf Pengel Flughafen in Zanderij (5° N, 55° W), welcher ~ 50 km landeinwärts von Paramaribo entfernt ist. Die Flugrouten führten über den Atlantischen Ozean und über die Regenwälder von Surinam, Französisch-Guayana und Guayana (3° bis 6° N, 51° bis 59° W) hinweg.

Das Klima dieser Regionen wird von der inner-tropischen Konvergenzzone (ITCZ, engl.: Intertropical Convergence Zone) bestimmt. Zwei Regen- und zwei Trockenzeiten prägen das Gebiet. Die kurze Trockenperiode liegt zwischen Februar und April, die lange Trockenperiode beginnt im August und endet im November. In dieser Zeit sind die Nord- bzw. Südostpassatwinde vorherrschend. Diese führen maritim geprägte Luftmassen über den tro-

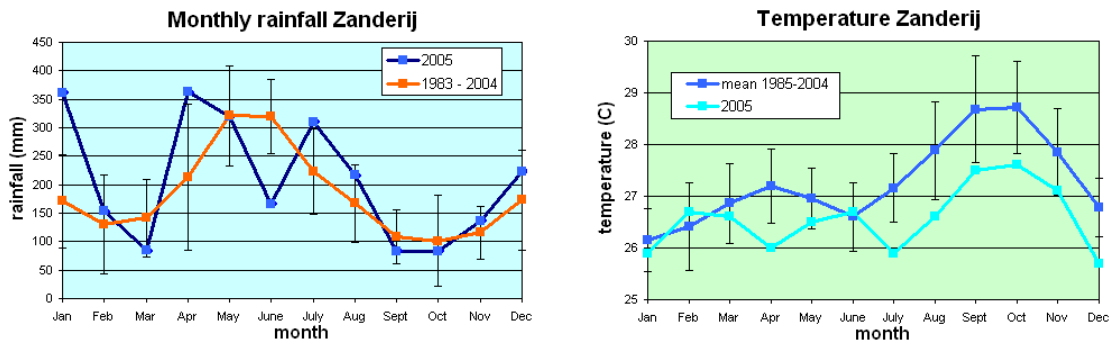


Abbildung 3.2: Monatlicher Niederschlag und Temperatur in Zanderij. Dankenswerterweise zur Verfügung gestellt von C.Becker, T. Warsodikromo, Suriname Meteorological Service (MDS) und Anton de Kom University of Suriname, Paramaribo.

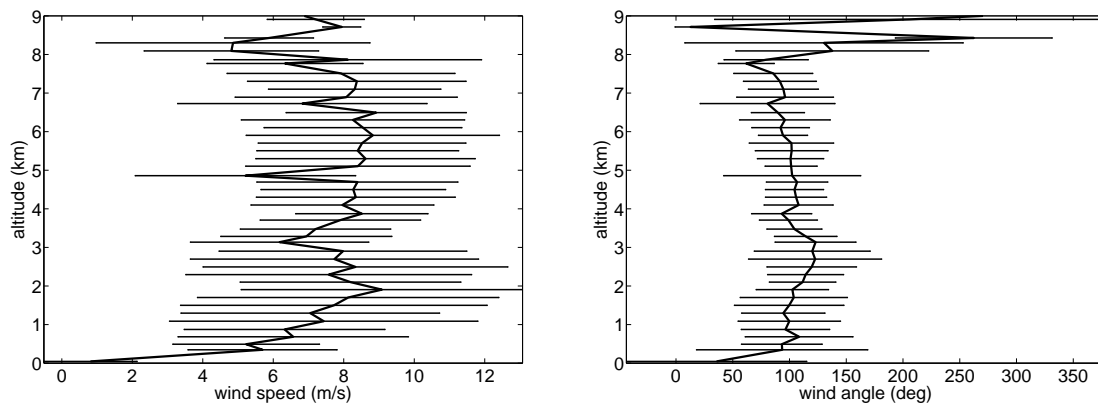


Abbildung 3.3: Windgeschwindigkeiten und -richtungen, die während den Flügen bei GABRIEL aufgenommen wurden. Die Mittelwerte werden über 200 m-Höheniveaus gebildet, die Fehlerbalken geben die Variabilität der Messungen wieder.

pischen Regenwald hinweg.

GABRIEL fand während der langen Trockenperiode im Zeitraum vom 3. bis 15. Oktober 2005 statt. Die ITCZ lag zu dieser Zeit über dem Atlantik nördlich von Surinam ( $\sim 10^\circ$  bis  $15^\circ$  N). Geringe Niederschläge ( $\sim 80$  mm) und hohe Temperaturen ( $\sim 28^\circ$  C) waren prägnant für diese Jahreszeit (s. Abb. 3.2). Die vorherrschende Windrichtung unterhalb 8 km kam aus östlicher Richtung. Der Wind transportierte maritime Luftmassen vom Atlantischen Ozean über den tropischen Regenwald hinweg, und sorgte für optimale Bedingungen, um den Einfluß der Regenwaldemissionen zu untersuchen. Oberhalb von 2 km war die durchschnittliche Windgeschwindigkeit  $\sim 8$  m/s, unterhalb davon nahm sie stetig ab und lag für Höhen  $< 1$  km unter 6 m/s (s. Abbildung 3.3).

Eine für diese Jahreszeit und für die tropischen Regionen charakteristische Bewölkung



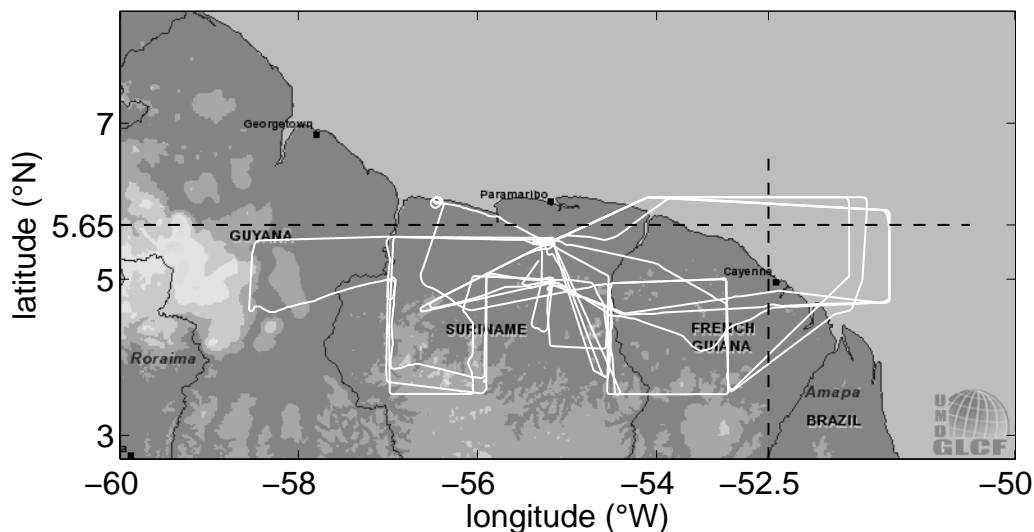


Abbildung 3.4: Durchgeführte Flugrouten über Surinam, Guayana und Französisch Guayana während GABRIEL. (Karte entnommen aus: Earth Science Data Interface (ESDI), University of Maryland.)

wurde während der Meßphase visuell beobachtet. Am morgen entwickelte sich eine leichte Bewölkung mit flachen Cumuluswolken, die sich nachmittags gelegentlich zu Cumulonimbuswolken ausbildeten und Gewitteraktivitäten am späten Nachmittag hervorriefen. Bei 1000 m wurde von einer Dunstschicht durch die Piloten und Flugoperatoren berichtet. Quantitative Aerosolmessungen waren jedoch aufgrund des begrenzten Platzangebots im Learjet nicht möglich.

Zehn Flüge mit einer Flugdauer von jeweils 3 h wurden durchgeführt. Einen Überblick der Flugrouten zeigt die Abbildung 3.4. Die Flugprofile, gestützt durch chemische Wettervorhersagen (Lawrence et al., 2003), überdecken unterschiedliche Entfernungen von der

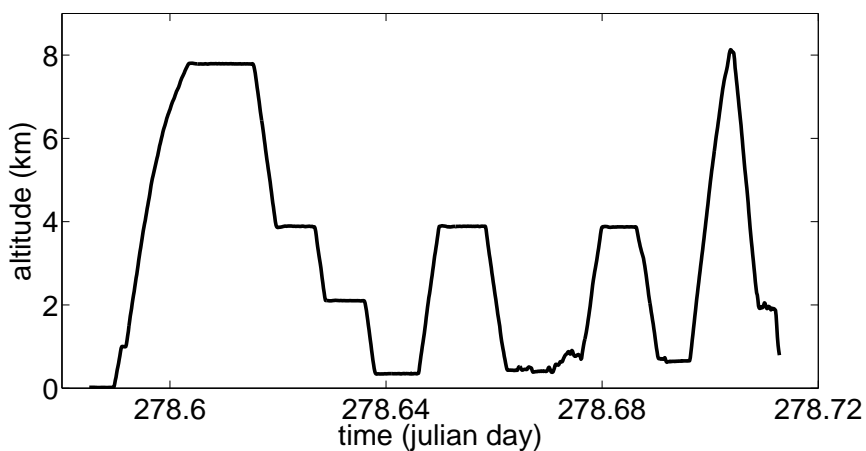


Abbildung 3.5: Typisches Flugprofil während GABRIEL, dargestellt für Flug G01.

Flug	Tag	„Julian Day“	Tageszeit
G01	03. Okt. 2005	276	nachmittags
G02	05. Okt. 2005	278	mittags
G03	06. Okt. 2005	279	nachmittags
G04	07. Okt. 2005	280	mittags
G05	08. Okt. 2005	281	mittags
G06	10. Okt. 2005	283	nachmittags
G07	11. Okt. 2005	284	morgens
G08	12. Okt. 2005	285	nachmittags
G09	13. Okt. 2005	286	nachmittags
G10	15. Okt. 2005	288	morgens

Tabelle 3.1: Überblick der durchgeführten Flüge in Verbindung mit der Tageszeit.

Küste ins Landesinnere, verschiedene Höhenniveaus (300 m - 9 km), sowie unterschiedliche Tageszeiten. Diese ermöglichen den Einfluß der Regenwaldemissionen in Bezug auf zonale und meridionale Gradienten, sowie auf Vertikalprofile in Abhängigkeit von der Tageszeit zu untersuchen. In der Regel begannen die Flugprofile mit einem Aufstieg auf eine Höhe von 6.5 bis 8 km mit anschließendem Sinkflug in die Grenzschicht auf 300 bis 600 m. Es folgten periodische Auf- und Abstiege in die freie Troposphäre ( $\sim 4$  km) und in die planetare Grenzschicht mit einer Dauer von ca. 10 min pro Höhenniveau. Ein Aufstieg auf ungefähr 8 km mit sofortigem Abstieg leitete den Landeanflug ein. Die weiteren Flugprofile zeigten nur geringfügige Abweichung zu dem oben beschriebenen Muster, welches in Abbildung 3.5 für den Flug G01 dargestellt ist. Die unterschiedlichen Tageszeiten der durchgeführten Flüge sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

### 3.3 Instrumentierung

Relevante Spurengase der Photochemie wurden in-situ an Bord des Learjet 35A D-CGFD, betrieben von der Gesellschaft für Flugzieldarstellung (GFD), Hohn, gemessen. In Abbildung 3.6 ist der schematische Aufbau der eingebauten Instrumente gezeigt. Eine Zusammenfassung der gemessenen Substanzen sowie ihre Meßmethoden sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben. Die Zeitauflösung der Messungen variierte zwischen einer und 30 Sekunden.

Ozon und NO wurden mit einem modifizierten ECO-Physics SSR790 HS Instrument gemessen, welches auf einem Chemolumineszenzverfahren basiert. Ein im Analysator erzeugtes  $O_3$ -Molekül reagiert mit einem NO-Molekül im Probegas und erzeugt ein angeregtes  $NO_2^*$ -Molekül, welches unter Emission von Photonen in den Grundzustand übergeht. Die Anzahl der detektierten Photonen ist proportional der NO-Konzentration. Ozon wird in einem separaten Kanal über Titration mit NO mit demselben Chemolumineszenzverfahren bestimmt. Die Meßwerte wurden als Mittelwert in 1 Sekunden-Intervalle angegeben.

Formaldehyd und Kohlenmonoxid wurden mittels Absorptionsspektroskopie detektiert. Hierfür stand TRISTAR (engl.: TRacer In-Situ Tunable diode laser absorption spectroscopy for Atmospheric Research), ein Spektrometer mit durchstimmbaren Quantenkaskadenlasern, zur Verfügung (Bozem, 2007). Die Umgebungsluft wurde in Intervallen von 6 Sekunden ausgetauscht, die Meßzeit betrug 2 Sekunden.

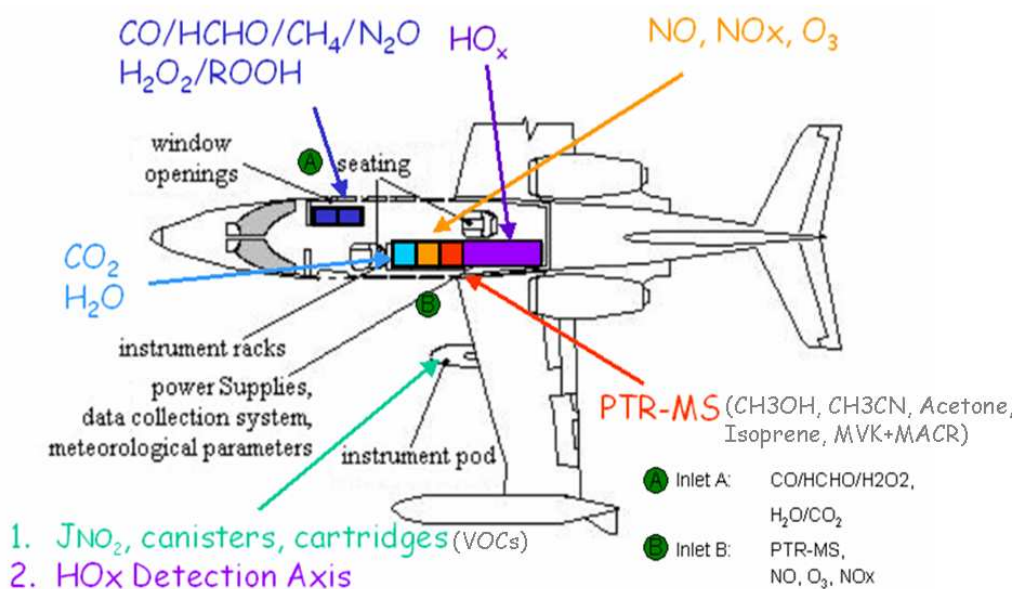


Abbildung 3.6: Instrumentierung an Board des Learjet 35A D-CGFD bei GABRIEL.

Die Peroxidmessungen, die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und die Summe der organischen Peroxide umfaßten, wurden mit einer 2-Kanal-Derivations- und Fluoreszenzmethode bestimmt (AERO-LASER AL 4021). Diese basiert auf katalytischen Reaktionen von Peroxiden in wässriger Lösung unter Bildung eines fluoreszierenden Dimers. Durch Anregung dieses Dimers mittels eines Laserstrahls und nachfolgender Detektion der emittierten Photonen wurde die Summe der im Probengas vorhandenen Peroxide quantifiziert. Im zweiten Kanal wurde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selektiv über Katalase katalytisch zerstört, so daß aus der Differenz der beiden Kanäle auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen geschlossen werden konnte. Die Peroxidmessungen konnten nur für Außendrucke > 500 hPa durchgeführt werden (Stickler et al., 2007), weswegen keine Meßwerte für Höhen > 5.5 km zur Verfügung stehen. Die Zeitauflösung der Meßwerte lag bei 30 Sekunden.

Mit Hilfe eines Protonentransferreaktions-Massenspektrometers (PTR-MS) wurden die flüchtigen Kohlenwasserstoffe Isopren, die Summe aus Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK), Methanol und Aceton gemessen, die den zugehörigen Verhältnissen von Molekularmasse  $m$  zu Kernladungszahl  $Z$  von 69, 71, 33, 59 entsprechen. Eine Beschreibung des Instruments ist in Eerdeken et al. (2008) zu finden. Das Meßintervall lag bei 30 Sekunden mit einer Verweildauer für die jeweilige Substanz von 2 Sekunden.

Der Wassergehalt der Luft wurde über Infrarotspektroskopie mit dem Instrument MPI-FABLE bestimmt, welches an die für Flugzeugmessungen erforderlichen Bedingungen angepaßt wurde (Gurk, 2003). Die Zeitauflösung der Messung lag bei einer Sekunde. Die

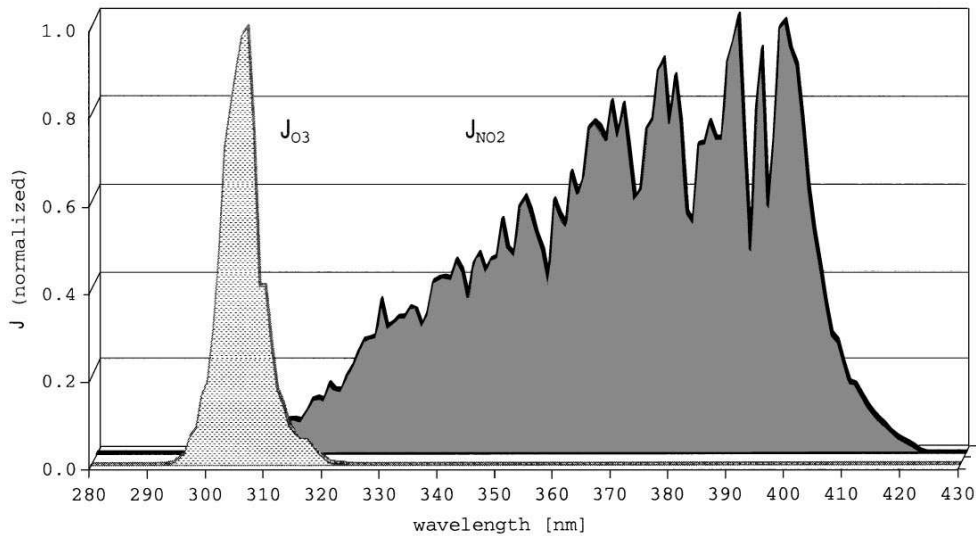


Abbildung 3.7: Spektren der Photodissoziation von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$ . Entnommen aus Pfister et al. (2000).

Photolysefrequenzen  $J(\text{NO}_2)$  sind mit modifizierten METCON Filterradiometern gemessen worden. Druck, Temperatur, Höhe und weitere Flugdaten stammen vom Flugmanagementsystem und wurden von der Firma Enviscope, Frankfurt, zur Verfügung gestellt.

### Bestimmung der Photolysefrequenzen

Die Kenntnis der Photolysefrequenzen  $J$  ist entscheidend für das Verständnis photochemischer Prozesse. Sie ist abhängig vom aktinischen Fluß  $\phi$ , dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  und der Quantenausbeute  $y$  und lautet für die Substanz X:

$$J(X) = \int \phi(\lambda) \sigma(\lambda) y(\lambda) d\lambda. \quad (\text{G3.1})$$

Aufgrund des begrenzten Platzangebots im Learjet wurde bei GABRIEL ausschließlich  $J(\text{NO}_2)$  gemessen. Zur Ermittlung der Photolysefrequenzen anderer Substanzen diente das Strahlungstransportmodell TUV v4.1 (engl.: Tropospheric Ultraviolet-Visible Model), welches am U.S. National Center for Atmospheric Research<sup>12</sup> (Boulder, Colorado) entwickelt wurde (Madronich und Flocke, 1998). Dieses berechnet die Photolysefrequenzen in einem Spektralbereich von 121 - 750 nm unter Angabe des jeweiligen Wirkungsquerschnitts und der Quantenausbeute, entnommen aus den empfohlenen Daten von Atkinson et al. (2004, 2005) und Sander et al. (2006). Das Rückstrahlvermögen der Erdoberfläche, welches sich auf den aktinischen Fluß und damit auf die Photolysefrequenz auswirkt, wurde für die GABRIEL-Meßkampagne aus Satellitendaten (GOME, unter: [www.knmi.nl](http://www.knmi.nl)) bestimmt. Hierbei wurde über dem tropischen Regenwald eine Albedokonstante von 0.1 ermittelt<sup>13</sup>. Die Ozonsäule über dem Meßort führt zu einer Verminderung der Strahlungsintensität durch Absorption

<sup>12</sup><http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>

<sup>13</sup>persönliche Korrespondenz R. Königstedt, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

Spezies	Meßtechnik	Instrumentenausfälle für die Flüge	Nachweisgrenze	Präzision	Genauigkeit der Kalibration
OH	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	G01	0.02 pptV	7 %	< 40 %
HO <sub>2</sub>	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	G01	0.07 pptV	1 %	< 60 %
J(NO <sub>2</sub> )	Filterradiometrie			1 %	10 %
NO	Chemolumineszenz	G01, G05, G10	5 pptV		12 %
O <sub>3</sub>	Chemolumineszenz	G01	2 ppbV		2 %
HCHO	Absorptionsspektroskopie <sup>a</sup>	G02	0.25 ppbV	25 %	27 %
CO	Absorptionsspektroskopie <sup>a</sup>	G02	0.2 ppbV		2.5 %
ROOH <sup>b, c</sup>	Derivatisierung und Fluorimetrie	G01, (G05, G07)	< 0.029 ppbV	< 10 %	26 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Derivatisierung und Fluorimetrie	G01, G05, G07	0.029 ppbV	10 %	15 %
Isopren <sup>d</sup>	PTR-MS <sup>e</sup>	G01, G05	0.099 ppbV	7 %	12 %
MVK + MACR <sup>f, d</sup>	PTR-MS	G01, G05	0.093 ppbV	12 %	16 %
Aceton <sup>d</sup>	PTR-MS	G01, G05	0.094 ppbV	17 %	20 %
Methanol <sup>d</sup>	PTR-MS	G01, G05	0.269 ppbV	39 %	40 %
H <sub>2</sub> O	LI-COR <sup>g</sup>	G02, G07	200 ppmV		5 %

Tabelle 3.2: Gemessene Spurengase mit ihren Meßmethoden während der GABRIEL-Meßkampagne.

<sup>a</sup>mit Quantenkaskadenlasern (QCLAS)<sup>b</sup>Summe der organischen Peroxide<sup>c</sup>beschrieben in Strickler et al. (2007)<sup>d</sup>beschrieben in Eerdeken et al. (2008)<sup>e</sup>Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie<sup>f</sup>Summe von Methylvinylketon und Methacrolein<sup>g</sup>Infrarotabsorptionsspektrometrie

der Sonneneinstrahlung. Sie wurde für jeden Flug aus den Satellitendaten (GOME) entnommen und lag bei einem mittleren Wert von 265 DU<sup>13</sup>. Lokale Einflüsse, hervorgerufen durch Wolken oder Aerosole, wurden durch Skalierung der modellierten Photolysefrequenzen berücksichtigt. Der Skalierungsfaktor  $s$  wurde aus dem Verhältnis der gemessenen Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)^{\text{obs}}$  zur berechneten Photolysefrequenz  $J(\text{NO}_2)^{\text{mod}}$  bestimmt:

$$s = \frac{J(\text{NO}_2)^{\text{obs}}}{J(\text{NO}_2)^{\text{mod}}}, \quad (\text{G3.2})$$

so daß:

$$J(X) = s \cdot J(X)^{\text{mod}}. \quad (\text{G3.3})$$

Die Absorption von NO<sub>2</sub> liegt hierbei im Bereich von 310 - 420 nm mit einem breiten Maximum in der Nähe von 400 nm. Obgleich das Absorptionsspektrum von O<sub>3</sub> zu niedrigeren Wellenlängen im Bereich von 290 - 320 nm verschoben ist, zeigten Crawford et al. (2003), daß bei geringer Bewölkung der Skalierungsfaktor in erster Näherung unabhängig von der Wellenlänge ist. Diese Voraussetzung war für die Bedingungen während der GABRIEL-Meßkampagne erfüllt, die zur Zeit der Trockenperiode stattfand. Eine stärkere Bewölkung würde zu einer Korrektur des aktinischen Flusses von etwa ±30 % zwischen den Spektren bei 320 nm und 420 nm führen.

## 3.4 HO<sub>x</sub>-Messung

### 3.4.1 OH- und HO<sub>2</sub>-Vertikalprofile

Über dem tropischen Regenwald, vor allem in der Grenzschicht, wird eine Herabsetzung der OH-Konzentration durch die emittierten Kohlenwasserstoffe erwartet. Gleichzeitig führt die Oxidation von VOCs zur Bildung von HCHO und damit zu einer Erhöhung der HO<sub>x</sub>-Quellen. Als Vergleich zu der vom tropischen Regenwald beeinflussten Luft dient die davon unberührte maritime Luft über dem Atlantischen Ozean. Die Emissionen des Regenwalds sind licht- und temperaturabhängig, so daß die Konzentrationen der emittierten Spurengase mit der Tageszeit variieren (Guenther et al., 1995). Um ihren Einfluß auf das HO<sub>x</sub>-Budget getrennt nach Tageszeit zu untersuchen, wurden die Daten in unterschiedliche Zeitbereiche eingeteilt und zwischen den Regionen über dem Ozean und dem tropischen Regenwald unterschieden. Die Daten, zugehörig zu den Zeiten 8 - 11 LT (LT<sup>14</sup> = UTC - 3), beschreiben den Zustand am Morgen. Die Gegebenheiten am Mittag und am Nachmittag werden über die Tageszeiten 11 - 14 LT und 14 - 17 LT charakterisiert. Die Grenzregionen entlang der Küste, festgelegt durch die Gebiete östlich von 52° 30' W und nördlich von 5° 39' S bis hin zur Küstenlinie, wurden hierbei nicht berücksichtigt (s. Abbildung 3.4).

Die Abbildungen 3.8 und 3.9 zeigen die gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen als 30 Sekunden-Mittelwerte für die unterschiedlichen Bereiche. In der maritimen Grenzschicht variieren die OH-Konzentrationen zwischen  $4 \cdot 10^6$  molec cm<sup>-3</sup> am Morgen und  $13 \cdot 10^6$  molec cm<sup>-3</sup> am Mittag. Maximale OH-Konzentrationen werden mittags bei Sonnenhöchststand erreicht. Hier ist die Primärproduktion der OH-Radikale über Ozonphotolyse und nachfolgender Reaktion mit Wasserdampf (s. Reaktionen R1.1 und R1.4) am größten. Mit

<sup>14</sup>Die Ortszeit LT (engl.: Local time) ist UTC (engl.: Universal Time Coordinates) minus 3 Stunden.

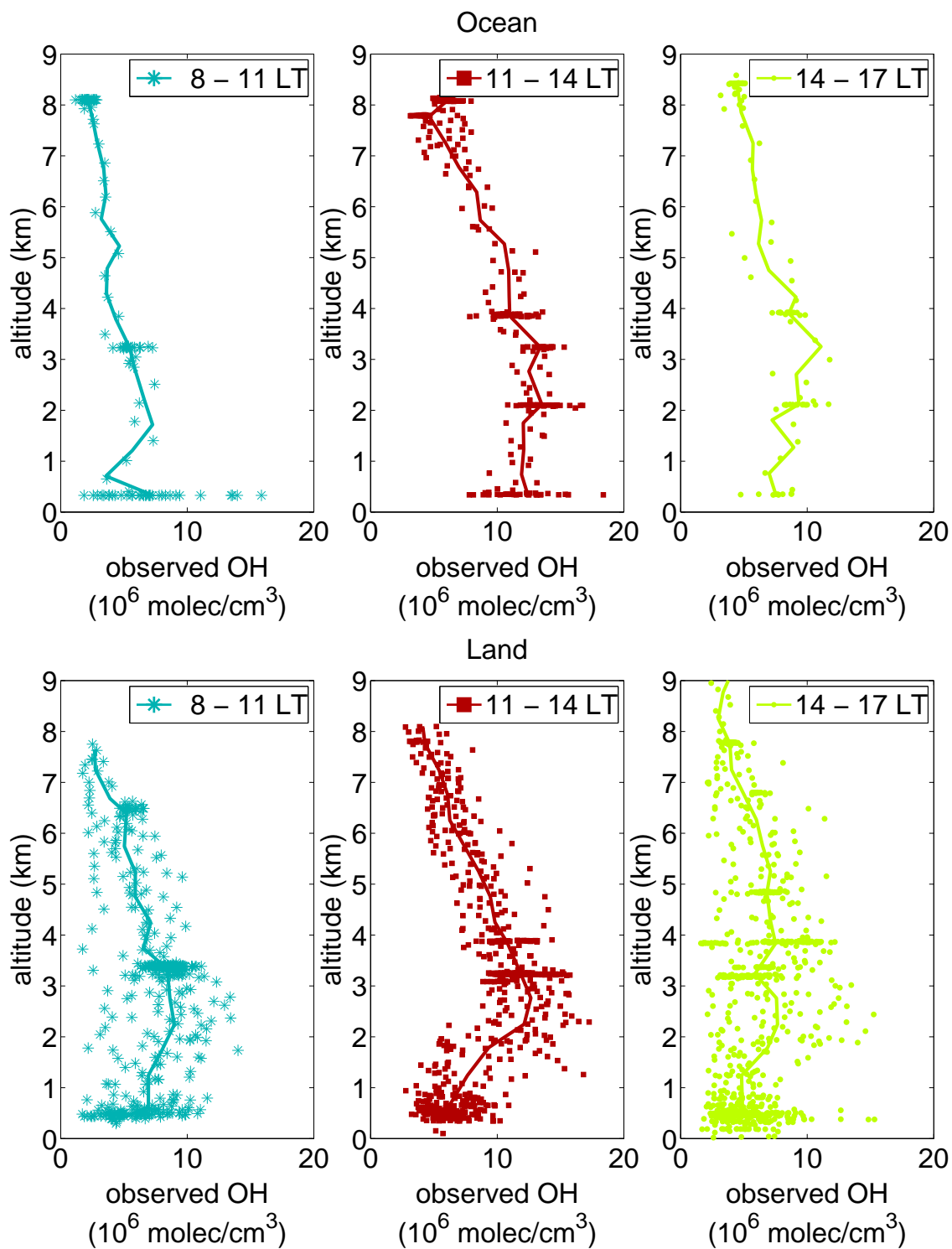


Abbildung 3.8: Gemessene OH-Konzentrationen (30 s Mittelwerte) für alle Flüge während GABRIEL. Die Linie gibt die Mittelwerte in 500 m Höhengniveaus wieder.



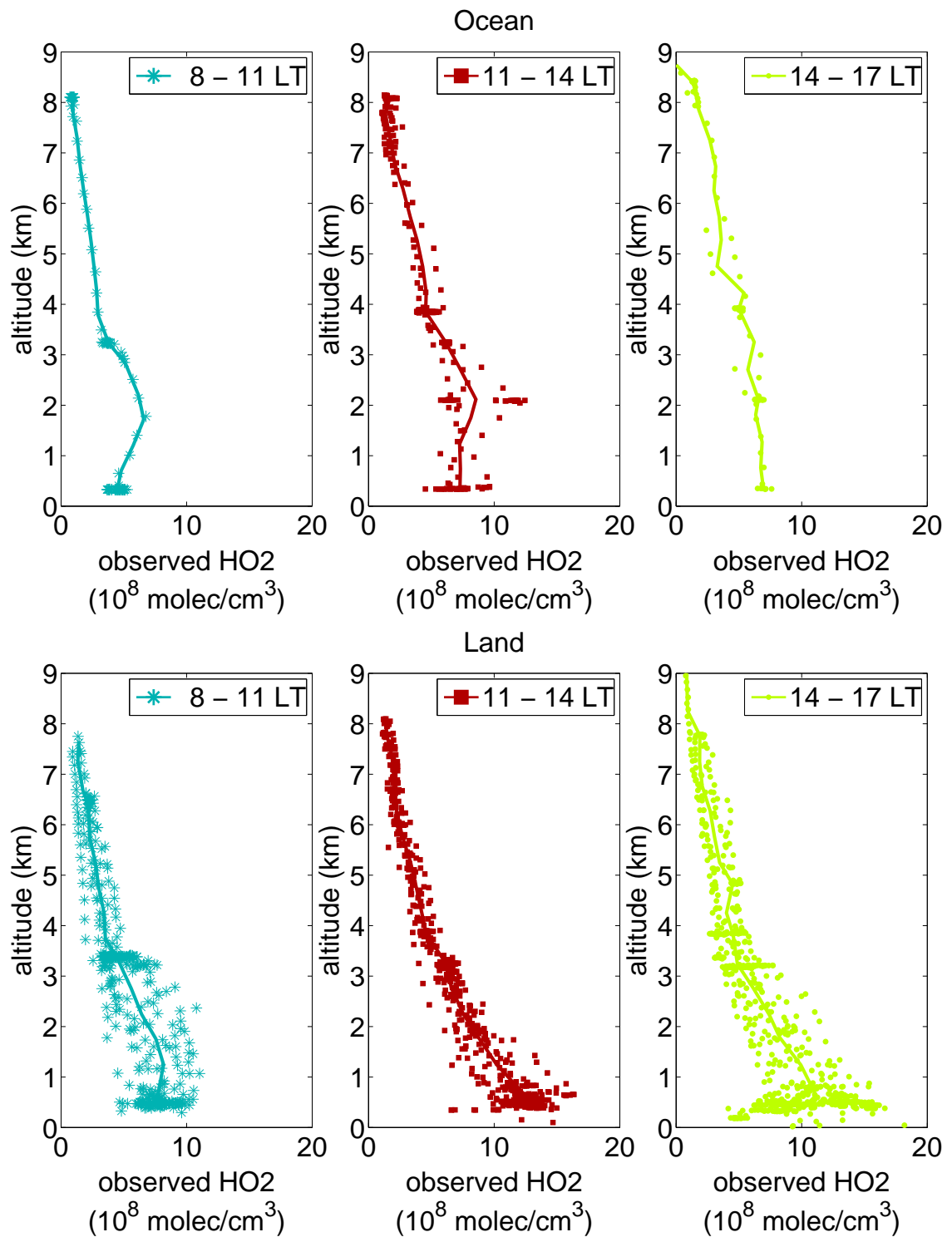


Abbildung 3.9: Gemessene HO<sub>2</sub>-Konzentrationen (30 s Mittelwerte) für alle Flüge während GABRIEL. Die Linie gibt die Mittelwerte in 500 m Höhenniveaus wieder.

steigender Höhe wird der Wassergehalt der Luft geringer, so daß weniger OH-Radikale gebildet werden und ihre Konzentration abnimmt. Über dem tropischen Regenwald sind die OH-Konzentrationen dagegen, vor allem am Mittag und am Nachmittag, deutlich geringer und zeigen eine abfallende Tendenz zu niedrigeren Höhen. Unterhalb von 1 km werden OH-Konzentrationen von  $6 \cdot 10^6$  molec cm<sup>-3</sup> beobachtet, was einer Reduzierung um einen Faktor 2 gegenüber den Luftmassen über dem Ozean entspricht. Hier ist der Einfluß der Regenwaldemissionen auf die OH-Konzentration zu fortgeschrittener Tageszeit besonders ausgeprägt.

Während die OH-Konzentrationen über dem tropischen Regenwald abnehmen, wird gleichzeitig eine Zunahme der HO<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet. Liegt sie in der Grenzschicht über dem Ozean bei ungefähr  $7 \cdot 10^8$  molec cm<sup>-3</sup>, so verdoppelt sich die Konzentration in der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald auf etwa  $12 \cdot 10^8$  molec cm<sup>-3</sup>. Für die freie Troposphäre (> 3 km) hingegen verschwindet der Unterschied zwischen maritimen und vom tropischen Regenwald geprägten Luftmassen. Mit steigender Höhe nehmen die HO<sub>2</sub>-Konzentrationen analog zu den OH-Konzentrationen ab, wobei die niedrigsten Konzentrationen am Morgen beobachtet wurden.

Die Regenwaldemissionen bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen im Vergleich zu den maritimen Luftmassen in der planetaren Grenzschicht. In Abbildung 3.10 ist das Verhältnis beider Radikalkonzentrationen dargestellt. Unterhalb 1000 m ist das Verhältnis  $c(\text{HO}_2)/c(\text{OH})$  mit etwa 200 über dem tropischen Regenwald um mehr als einen Faktor 2 höher als über dem Ozean mit 50 - 100, das heißt das Gleichgewicht ist über dem tropischen Regenwald in Richtung der HO<sub>2</sub>-Radikale verschoben. Mit steigender Höhe nimmt der Einfluß der Regenwaldemissionen ab, während

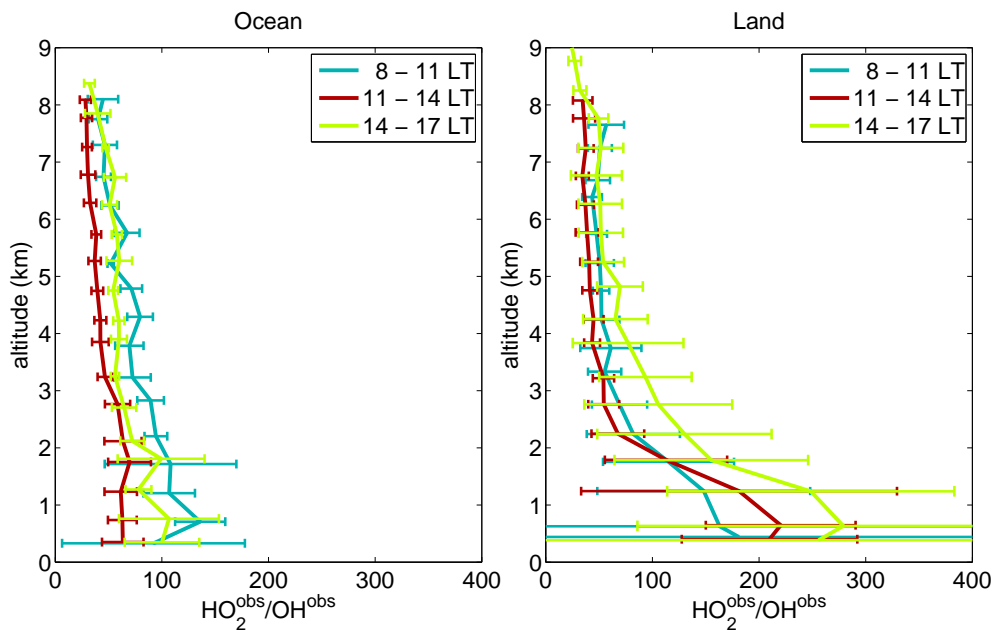


Abbildung 3.10: Gemessenes HO<sub>2</sub>/OH-Verhältnis für alle Flüge während GABRIEL. Die Linie gibt die Mittelwerte in 500 m Höhengniveaus wieder. Die Fehlerbalken repräsentieren die 1 $\sigma$ -Variabilität der Messungen.

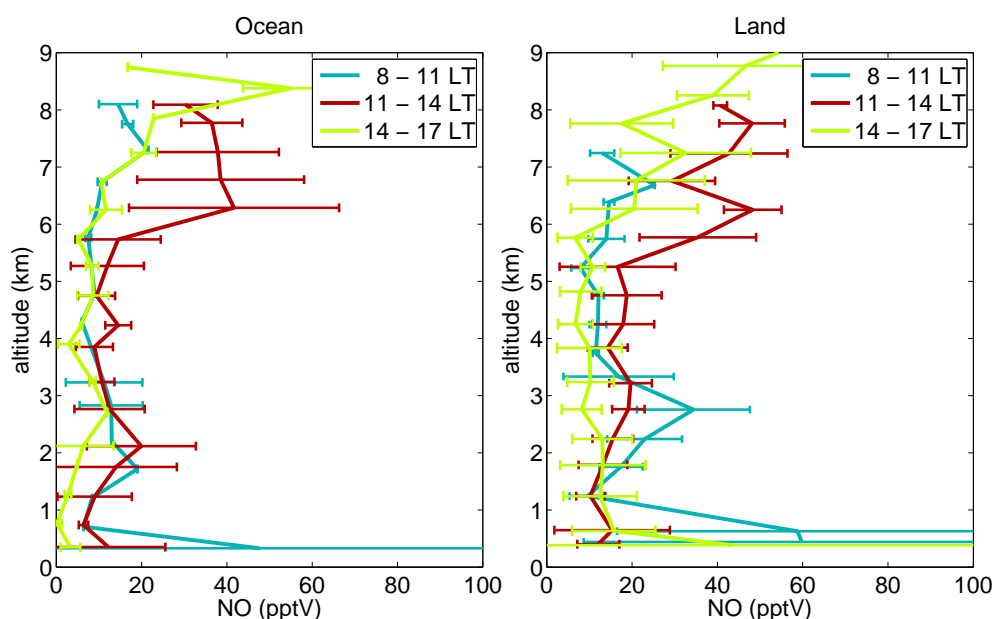


Abbildung 3.11: Gemessenes Vertikalprofil für NO, gemittelt in 500 m Höhengniveaus. Die Fehlerbalken repräsentieren die  $1\sigma$ -Variabilität der Messungen.

gleichzeitig die NO-Konzentration zunimmt (s. Abbildung 3.11). Dies führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der OH-Radikale gemäß der Rückreaktion R1.16 und führt zu einem Verhältnis von  $c(\text{HO}_2)/c(\text{OH}) \approx 50$ . Vergleichbare Werte für die obere Troposphäre von 30 bis 80 wurden bei Tan et al. (2001a) gefunden.

### 3.4.2 Vergleich der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen über dem Ozean und dem tropischen Regenwald

Der während GABRIEL vorherrschende Wind transportierte maritime Luft über den tropischen Regenwald hinweg. Dies ermöglichte die Untersuchung von Luftmassen mit unterschiedlicher Verweildauer über dem tropischen Regenwald. Bei einer Anreicherung von VOCs im Zusammenhang mit der Aufenthaltsdauer über diesem ist ein gradueller Verlauf für die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Küste zu erwarten.

Abbildung 3.12 zeigt die gemessenen OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der planetaren Grenzschicht (< 1 km) um die Mittagszeit (11 - 14 LT) als Funktion des Ortes. Sobald die maritime Luft die Küstenlinie überquert, fällt die OH-Konzentration abrupt ab, während die HO<sub>2</sub>-Konzentration ansteigt. Hierbei findet eine deutliche Trennung der beiden Regime durch die Küstenlinie statt. Mit zunehmender Entfernung der Luftmassen zur Küste ist dagegen keine weitere Änderung der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen zu beobachten. Dies bedeutet, daß entweder keine weitere Anreicherung an VOCs während des Transports der Luftmassen über dem tropischen Regenwald stattfindet oder diese keine signifikanten Auswirkungen auf die photochemischen Prozesse hat. Aufgrund von Ausfällen in den VOCs-Messungen sind jedoch nicht ausreichend Datenpunkte vorhanden, um den Verlauf ihrer Konzentrationen mit zunehmender Entfernung zur Küstenlinie zu quantifizieren. Die instantane Änderung der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen bei Überquerung der Küstenlinie und der gleichförmige Verlauf un-

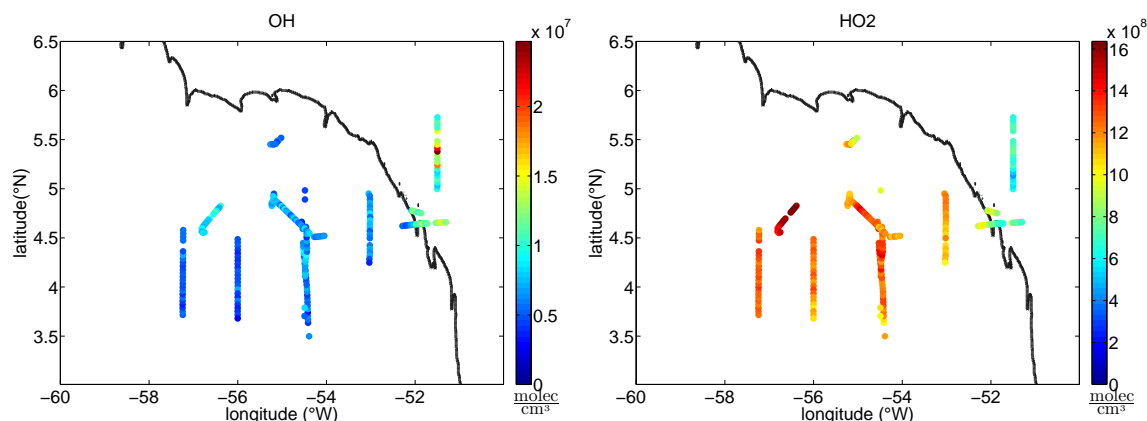


Abbildung 3.12: OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen als Funktion des Ortes. Dargestellt sind die Messungen (30 s Mittelwerte) am Mittag (11 - 14 LT). Die schwarze Linie kennzeichnet die Küstenlinie.

abhängig von der Verweildauer über dem tropischen Regenwald deuten darauf hin, daß vor allem kurzlebige Substanzen das HO<sub>x</sub>-Budget beeinflussen. Ihre Lebensdauer sollte demnach unterhalb der Mischungszeit der Grenzschicht liegen, die sich bei etwa 1 h befindet (Eerdeken et al., 2008; Ganzeveld et al., 2008).

### 3.4.3 Tagesgang der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen

In der unbeeinflussten Troposphäre ist die Photolyse von Ozon und die nachfolgende Reaktion mit Wasser (s. Reaktionen R1.1 und R1.4) der vorherrschende Produktionsmechanismus von OH-Radikalen (Levy, 1971). Ein ausgeprägter Tagesgang in Abhängigkeit der Sonneneinstrahlung ist zu erwarten, mit einem Maximum am Mittag und mit abnehmenden Konzentrationen zum Morgen und zum Abend hin.

Für die freie Troposphäre (> 3 km) zeigen die OH-Konzentrationen einen deutlichen Tagesgang (s. Abbildung 3.13). Während am Morgen die Konzentrationen bei  $3 \cdot 10^6$  molec cm<sup>-3</sup> liegen, steigen sie auf  $13 \cdot 10^6$  molec cm<sup>-3</sup> zwischen 12 - 13 LT an und nehmen zum Nachmittag wieder ab. Einen ähnlichen Verlauf der OH-Konzentrationen mit der Sonnenintensität zeigt die maritime Grenzschicht (< 1 km). Ein abweichendes Verhalten ist jedoch in der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald zu beobachten. Die gemessenen OH-Konzentrationen sind zwischen 10 - 16 LT unabhängig von der Tageszeit und streuen um 2 bis  $12 \cdot 10^6$  molec cm<sup>-3</sup>. Damit muß der Einfluß der Regenwaldemissionen auf das OH-Budget in der gleichen Größenordnung wie die OH-Primärproduktion liegen und entsprechend mit der Tageszeit variieren.

Die HO<sub>2</sub>-Konzentrationen zeigen ausgeprägte Tagesgänge für die verschiedenen Bereiche. Während sie in der freien Troposphäre dem Sonnenzenitwinkel folgen, ist ihr Maximum in der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald zum Nachmittag (14 - 16 LT) verschoben. Hier werden die Peroxyradikale (RO<sub>2</sub>) als HO<sub>2</sub>-Quelle bedeutend (s. Reaktionen R1.24 und R1.25), die bei der Oxidation der emittierten VOCs entstehen. Gleichzeitig nimmt der Einfluß der Photolyse von Formaldehyd als Abbauprodukt der Oxidationskette zu (siehe Reaktion R1.13).

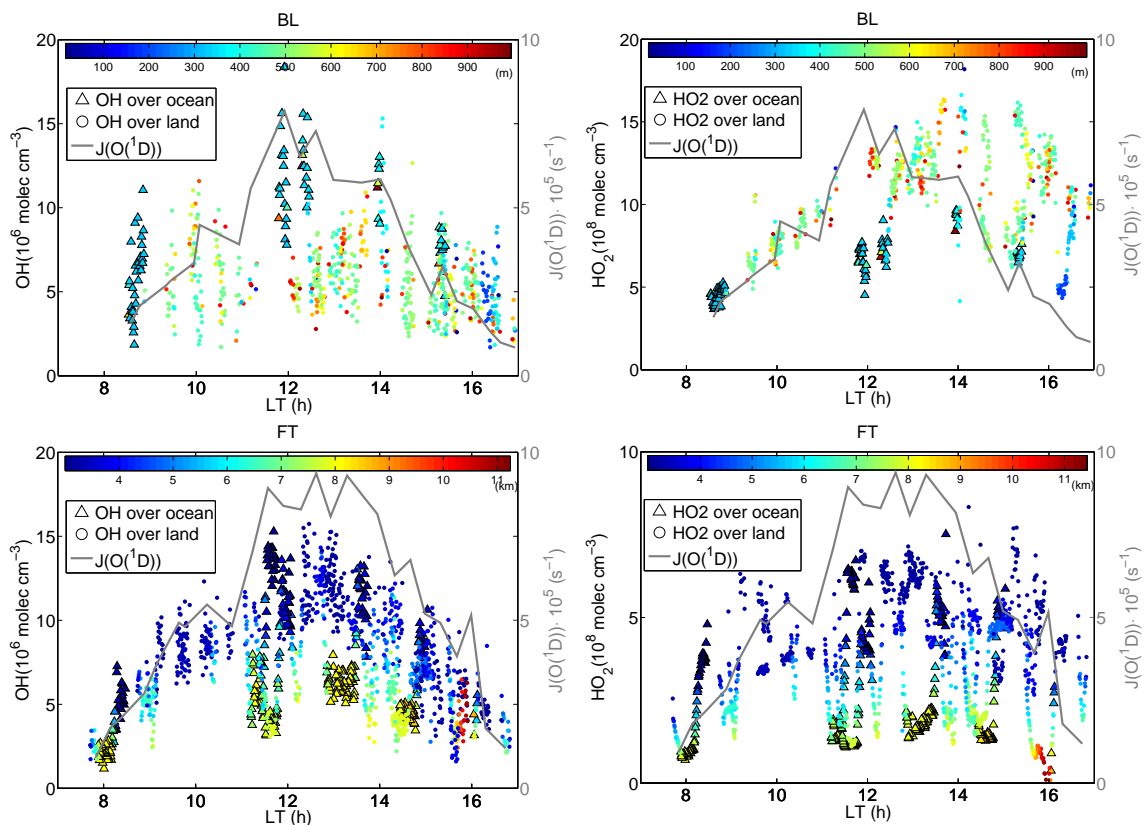


Abbildung 3.13: Tagesabhängigkeit der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen (30 s Mittelwerte), dargestellt für die unterschiedlichen Regime Ozean - Land, planetare Grenzschicht (< 1 km) - freie Troposphäre (> 3 km). Die Farbcodierung repräsentiert die Höhe, die durchgezogene Linie die Photolysefrequenz  $J(O(^1D))$ .

### 3.4.4 HO<sub>x</sub>-Produktion in Abhängigkeit von $J(O(^1D))$

Unter der Annahme, daß die Ozonphotolyse und die nachfolgende Reaktion mit Wasser (siehe Reaktionen R1.1 und R1.4) die primäre Hauptquelle für OH-Radikale ist, wirken sich minimale Änderungen der Photolysefrequenz  $J(O(^1D))$  direkt auf die OH-Konzentration aus. Im allgemeinen unterliegt die OH-Produktionsrate aufgrund von Wolken- und Aerosoleinflüssen stärkeren Variationen als die OH-Senken, die hauptsächlich über die Spurenstoffkonzentrationen bestimmt werden. Somit wird eine lineare Korrelation zwischen der OH-Konzentration mit der OH-Produktionsrate nach Gleichung G1.9 erwartet (Holland et al., 2003; Rohrer und Berresheim, 2006). Für Gegenden mit geringen NO-Konzentrationen ist die Zyklierung von HO<sub>2</sub>- nach OH-Radikale eingeschränkt und die Hauptsenke für HO<sub>2</sub>-Radikale sind die Selbstreaktionen und Reaktionen mit RO<sub>2</sub>-Radikalen (s. Reaktionen R1.32 und R1.26). Dies führt zu einer quadratischen Abhängigkeit der HO<sub>2</sub>-Konzentration mit der OH-Produktionsrate gemäß Gleichung G1.15.

Abbildung 3.14 zeigt die HO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse als Funktion der OH-Produktionsrate gemäß der Gleichung G1.2:

$$P^{O^1D}(\text{OH}) = 2 b_{O(^1D) \rightarrow \text{OH}} c(\text{O}_3) J(O(^1D)).$$

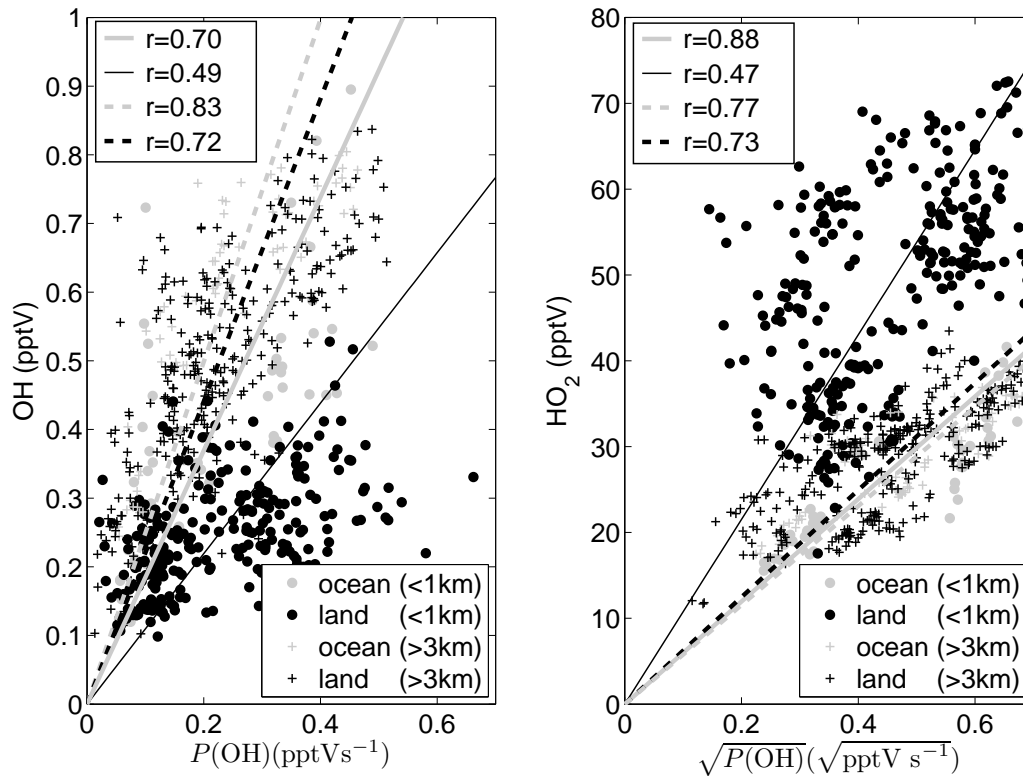


Abbildung 3.14: OH und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen (30 s Mittelwerte) in Abhängigkeit der OH-Primärproduktionsrate über Ozonolyse und Reaktion mit H<sub>2</sub>O. Der lineare Korrelationskoeffizient  $r$  ist für die unterschiedlichen Regime angegeben.

Für Luftmassen über dem Ozean und in der freien Troposphäre ist ein linearer Zusammenhang zwischen den OH-Konzentrationen und ihrer primären Produktionsrate  $P^{O^1D}(\text{OH})$ , in Analogie zum ausgeprägten Tagesgang, gegeben. Hierbei liegen die Korrelationskoeffizienten  $r$  um 0.7 bis 0.83. Der fehlende Tagesgang über dem Regenwald unterhalb 1000 m führt zu einer geringen linearen Korrelation mit  $r = 0.49$ .

Ein ähnliches Verhalten zeigt die reziprok-quadratische Abhängigkeit der HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen mit der OH-Primärproduktionsrate  $P^{O^1D}(\text{OH})$ . Während die Korrelationskoeffizienten für die freie Troposphäre und der maritimen Grenzschicht bei  $r = 0.73$  bis 0.88 liegen, nimmt die Streuung innerhalb der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald zu. Es wird nur eine schwache lineare Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = 0.47$  erreicht.

### 3.5 HO<sub>x</sub>-Quellen und -Senken

Die HO<sub>x</sub>-Produktions- und Verlustraten werden aus den für die Radikalchemie wichtigen gemessenen Spurenstoffen (s. Tabelle 3.2) ermittelt. Aufgrund fehlender Peroxidmessungen oberhalb von 6.5 km konnte die Peroxidphotolyse als OH-Quelle nicht berücksichtigt werden.

### 3.5.1 HO<sub>x</sub>-Produktionsraten

Die wichtigsten Produktionsraten der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale, die sich aus den beobachteten Konzentrationen ergeben, sind in Abb. 3.15 in Abhängigkeit der Höhe dargestellt. Unterhalb von 6 km ist die Hauptquelle der OH-Radikale die Photolyse von Ozon und die Reaktion von O(<sup>1</sup>D) mit Wasser. Mit steigender Höhe nimmt der Wassergehalt der Luft stetig ab (siehe Abbildung 2.50), so daß oberhalb von 6 km die Photolyse von Peroxiden wichtiger wird. Die Konversion von HO<sub>2</sub> nach OH über Reaktionen mit NO und O<sub>3</sub> hat ebenfalls einen wesentlichen Beitrag in der oberen Troposphäre. Auch am Morgen in der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald ist die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO eine wichtige Quelle für das OH-Radikal.

HO<sub>x</sub>-Radikale werden vorwiegend über Primärproduktion aus H<sub>2</sub>O und O<sub>3</sub> gebildet. Mit  $2 \cdot 10^7 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  ist der Anteil der OH-Bildung über Ozonphotolyse um einen Faktor 10 größer als die HO<sub>2</sub>-Produktion über die Photolyse von Formaldehyd mit  $3 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Die OH-Primärproduktion zeigt hierbei ein Maximum in 2 - 3 km Höhe analog zu einem lokalem Maximum im O<sub>3</sub>-Profil ( $\chi(\text{O}_3) \approx 40 \text{ pptV}$ , s. Abb. 3.16). Mit fallender Höhe nimmt die O<sub>3</sub>-Konzentration und somit die OH-Primärproduktion ab.

Der Vergleich der maritimen und vom tropischen Regenwald geprägten Luftmassen zeigt, daß die Quellen für die HO<sub>x</sub>-Produktion für beide Regime von ähnlicher Bedeutung sind. Einzig die Konversionsreaktion zwischen HO<sub>2</sub> und OH über NO ist über dem tropischen Regenwald erhöht und liegt an den erhöhten NO-Emissionen aus dem Boden (Ganzeveld et al., 2008). Das unterschiedliche Verhalten der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen für vom tropischen Regenwald beeinflusste und über dem Ozean unbeeinflusste Luft muß damit in unterschiedlichen Verlustreaktionen begründet sein, unter der Voraussetzung, daß alle wichtigen Produktionsprozesse erfaßt worden sind.

### 3.5.2 HO<sub>x</sub>-Verlustraten und OH-Reaktivität

Die Charakterisierung der Verlustprozesse geschieht über die OH-Reaktivität  $R(\text{OH})$ . Sie ist die inverse Funktion der OH-Lebenszeit  $\tau(\text{OH})$  und setzt sich aus den Konzentrationen  $c(\text{X})$  der Reaktanten X und ihren Reaktionskoeffizienten  $k_{\text{X}+\text{OH}}$  mit OH zusammen:

$$L(\text{OH}) = R(\text{OH}) c(\text{OH}), \quad (\text{G3.4})$$

$$R(\text{OH}) = \sum k_{\text{X}+\text{OH}} c(\text{X}), \quad (\text{G3.5})$$

$$\tau(\text{OH}) = \frac{1}{R(\text{OH})}. \quad (\text{G3.6})$$

Analog zu der Bestimmung der HO<sub>x</sub>-Quellen wird sie aus den während GABRIEL gemessenen Spurenstoffen ermittelt. Abbildung 3.17 zeigt das Höhenprofil der OH-Reaktivitäten für die zwei unterschiedlichen Regime Ozean und tropischer Regenwald. Während die HO<sub>x</sub>-Produktionsraten nur geringe Unterschiede zeigen, unterscheiden sich die OH-Reaktivitäten der verschiedenen Luftmassen deutlich voneinander. Für vom tropischen Regenwald unbeeinflusste Luftmassen (Ozean und freie Troposphäre) stellt CO mit einem Anteil > 50 % die Hauptsenke dar, gefolgt von Methan, Formaldehyd und Ozon. Geringfügig höhere Reaktivitäten dieser vier Verlustprozesse sind aufgrund von größeren Konzentrationen von CO und HCHO über dem tropischen Regenwald zu verzeichnen (Stickler et al., 2007) mit maximalen Werten von  $1.2 \text{ s}^{-1}$  in der planetaren Grenzschicht. Der bedeutendste Unterschied ist jedoch durch den Verlustprozeß mit Isopren gegeben. Während über dem Ozean Isopren, MACR



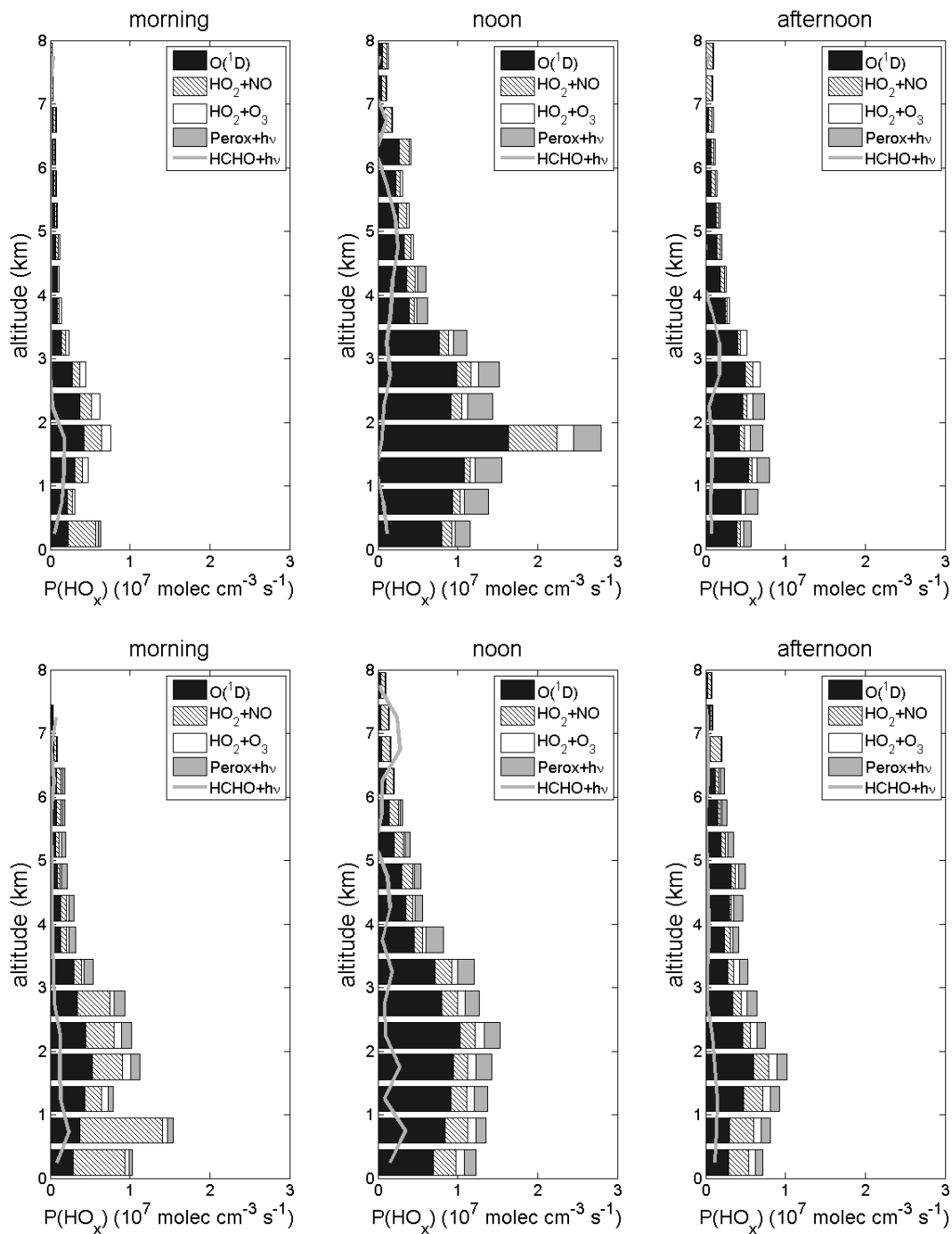


Abbildung 3.15:  $\text{HO}_x$ -Produktionsraten, unterschieden für die Luftmassen über dem Ozean (oben) und dem tropischen Regenwald (unten) zu unterschiedlichen Tageszeiten.

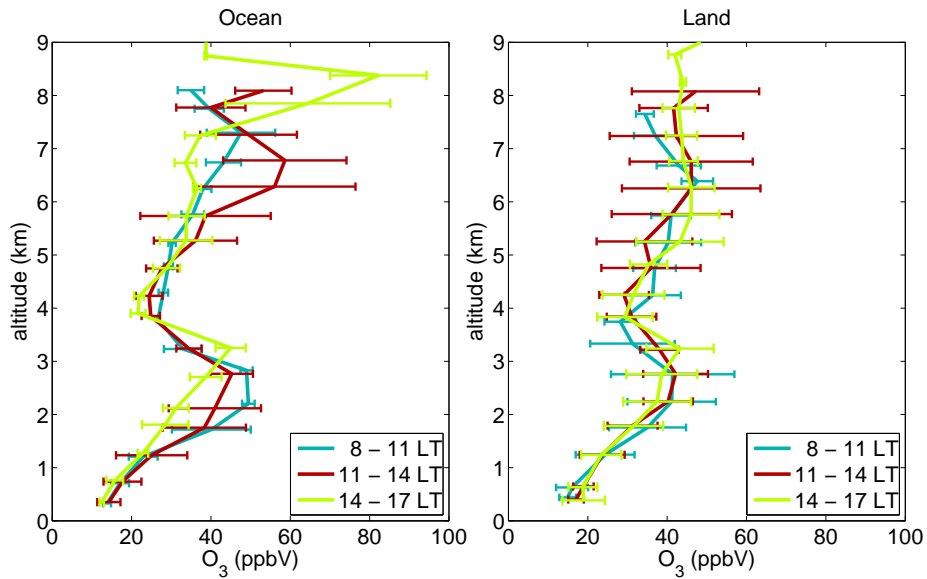


Abbildung 3.16: Gemessenes Vertikalprofil für O<sub>3</sub> gemittelt in 500 m Höhengniveaus. Die Fehlerbalken repräsentieren die 1 $\sigma$ -Variabilität der Messungen.

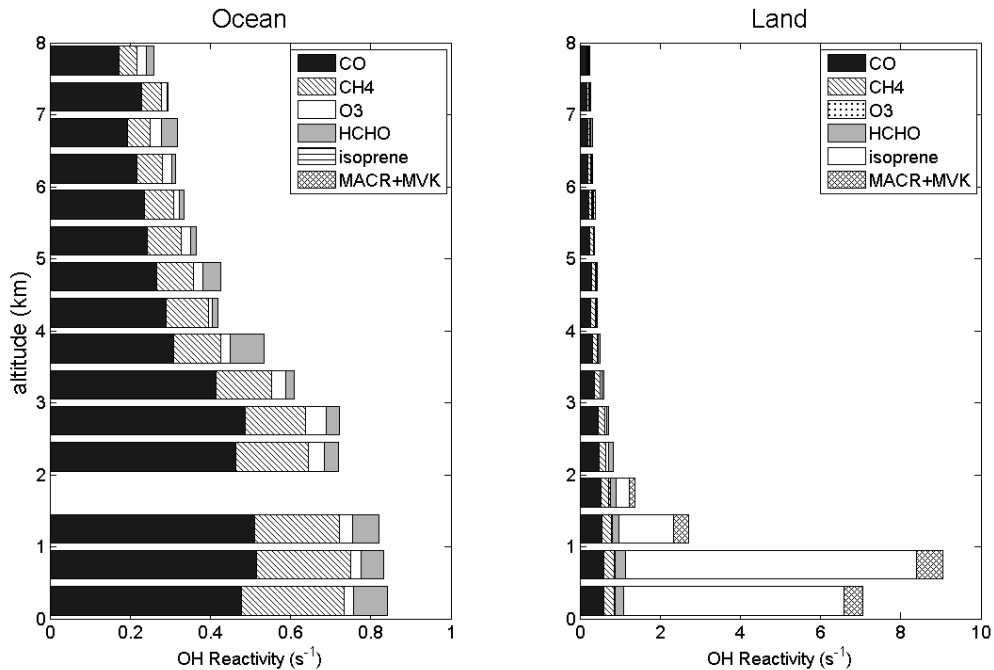


Abbildung 3.17: OH-Reaktivität für Luftmassen über dem Ozean und über dem tropischen Regenwald, bestimmt aus den während GABRIEL gemessenen Spurenstoffen.

und MVK unterhalb der Detektionsgrenze lagen und somit zu einer Reaktivität von weniger als  $1 \text{ s}^{-1}$  führen, wird die aus den gemessenen VOCs resultierende Reaktivität über dem tropischen Regenwald von Isopren dominiert. 75 % der resultierenden totalen OH-Reaktivität, die bei  $7 - 9 \text{ s}^{-1}$  liegt, werden hierüber bestimmt.

### 3.5.3 Fehlende $\text{HO}_x$ -Quellen

Die Lebensdauer von OH während GABRIEL variiert gemäß der ermittelten OH-Reaktivität zwischen 0.1 s in der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald und einigen Sekunden in der oberen Troposphäre. Diese kurzen Lebenszeiten bewirken, daß sich die OH-Konzentrationen schnell an unterschiedliche Bedingungen anpassen und in wenigen Sekunden einen Gleichgewichtszustand erreichen, in dem OH-Produktion und OH-Verlust sich ausgleichen:

$$\frac{dc(\text{OH})}{dt} = 0 = P(\text{OH}) - L(\text{OH}). \quad (\text{G3.7})$$

Die Gesamtproduktions- und Gesamtverlustraten, berechnet aus den gemessenen Substanzen während GABRIEL, ist in Abb. 3.18 gezeigt. Während die Produktions- und Verlustraten für die freie Troposphäre und für die maritime Grenzschicht innerhalb der Variabilität der Messungen übereinstimmen, ergeben sich signifikante Unterschiede für die planetare Grenzschicht über dem tropischen Regenwald. Am Morgen gleichen sich die Produktions- und Verlustraten noch aus. Während sich jedoch die Produktionsrate im Vergleich zum Morgen nur geringfügig ändert, steigt die Verlustrate um mehr als einen Faktor 3 zum Nachmittag an. Mit  $5 \cdot 10^7 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  ist der auf den Messungen basierende Verlustterm damit etwa 4 mal größer als die bekannten OH-Quellen. Da aufgrund der kurzen Lebensdauer der OH-Radikale diese sich jedoch in einem Gleichgewichtszustand befinden, müssen wichtige OH-Quellen bei der Betrachtung nicht berücksichtigt worden sein. Mögliche fehlende OH-Produktionskanäle werden im folgenden Kapitel 4 mit Hilfe eines Boxmodells untersucht.

Die hier bestimmte OH-Gesamtreaktivität wurde aus der begrenzten Anzahl der gemessenen Substanzen bestimmt. Nach dem momentanen Verständnis der troposphärischen Chemie wurden während GABRIEL die wichtigsten Spurenstoffe für die Radikalchemie gemessen. Andere nicht gemessenen Kohlenwasserstoffe, die vom tropischen Regenwald emittiert werden, blieben bei der Berechnung der OH-Gesamtreaktivität unberücksichtigt. Tragen diese zu einem signifikanten Anteil bei, führt dies zu einer Erhöhung der OH-Gesamtreaktivität (Di Carlo et al., 2004; Williams et al., 2007). Im Rahmen der GABRIEL-Kampagne wurden OH-Gesamtreaktivitätsmessungen innerhalb des Kronendachs ( $\sim 35 \text{ m}$ ) des tropischen Regenwald durchgeführt (Sinha et al., 2008). Hierbei wurde eine noch weitaus größere OH-Reaktivität beobachtet ( $\sim 100 \text{ s}^{-1}$ ), als durch die separat gemessenen Kohlenwasserstoffe erklärt werden konnte. Nur 35 % der OH-Reaktivität wird durch Isopren, MVK+MACR, Aceton, Acetaldehyd und Methan bestimmt, hingegen die verbleibenden 65 % von nicht gemessenen reaktiven Stoffe, wie beispielsweise Sesquiterpenen, hervorgerufen werden müssen. Im Vergleich zu den Flugzeugmessungen würde die höhere Reaktivität zu einer noch größeren fehlenden Quelle für die OH-Radikale führen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Sinha et al. (2008) und den hier beschriebenen Messungen liegt in den unterschiedlichen Meßorte. Die vom Regenwald emittierten hochreaktiven Substanzen, die die OH-Reaktivität innerhalb des Kronendachs signifikant beeinflussen, mögen so kurzlebig sein, daß sie die Meßhöhe

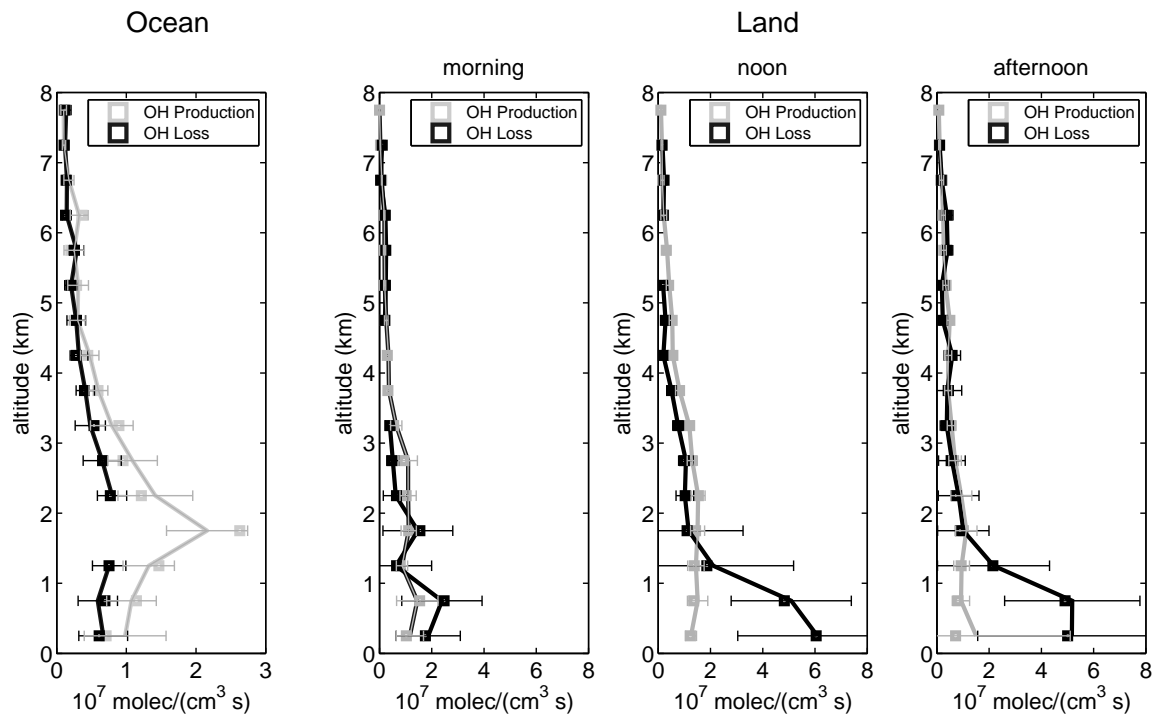


Abbildung 3.18: OH-Produktions- und Verlustraten für Luftmassen über dem Ozean und dem tropischen Regenwald für unterschiedliche Tageszeiten. Die Fehlerbalken geben die Variabilität der Messungen an. Am Mittag und am Nachmittag übersteigt der aus den Messungen berechnete Verlustterm die Produktionsrate.

des Flugzeugs oberhalb 300 m nicht erreichen. Innerhalb des Kronendachs mögen sie als eine zusätzliche OH-Senke wie auch als eine zusätzliche OH-Quelle über Ozonolyse eine wichtige Rolle für das  $\text{HO}_x$ -Budget spielen.

### 3.6 Interferenzen

Zahlreiche Laborversuche mit atmosphärischen Spurenstoffen wurden für das ATHOS-Instrument, auf dem HORUS basiert, durchgeführt (s. Kapitel 2.4). Außer für Naphthalin wurden für Ozon,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HONO}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{RO}_2$  und verschiedenartige VOCs, einschließlich Isopren, keine signifikanten Interferenzen bei atmosphärischen Konzentrationen gefunden. Dennoch besteht die Möglichkeit, daß eine nicht untersuchte unbekannte Substanz die Messungen stören kann. Die Übereinstimmung der OH-Produktions- und Verlustraten über dem Ozean und der freien Troposphäre bekräftigen jedoch die Abwesenheit von Interferenzen für diese Regionen. Gleichzeitig belegen sie die Zuverlässigkeit von HORUS für unterschiedliche Temperatur- und Druckbereiche, sowie für unterschiedliche Luftfeuchten, welche zwischen der planetaren Grenzschicht und der oberen Troposphäre stark variieren. Eine mögliche Interferenz, die für die Diskrepanz zwischen Produktions- und Verlustrate verantwortlich sein könnte, sollte demnach nur in Verbindung mit einem in der planetaren

Grenzschicht über dem tropischen Regenwald vorkommenden Spurenstoff auftreten. Es wird darauf hingewiesen, daß auch erhöhte HO<sub>2</sub>-Konzentrationen über dem Regenwald beobachtet wurden. Da die atmosphärischen HO<sub>2</sub>-Konzentrationen um etwa 100 mal höher liegen als die OH-Konzentrationen, würde eine gleichzeitige Interferenz für OH und HO<sub>2</sub> bedeuten, daß sich das HO<sub>2</sub>-Interferenzsignal nach Zugabe von NO innerhalb der Meßzelle ebenfalls um einen Faktor  $\sim 100$  verstärkt.

Während der Meßflüge wurden verschiedene Tests durchgeführt, um unterschiedliche Einflüsse auf das OH- und HO<sub>2</sub>-Signal zu untersuchen. Bei einer temporären Unterbrechung des NO-Gasflusses vor der zweiten Meßzelle wurde keine signifikante Änderung des OH-Signals in der ersten Meßzelle beobachtet und eine Konversion von HO<sub>2</sub>- in OH-Radikale über die Zugabe von NO kann dadurch ausgeschlossen werden. Gelegentliche Etalonskans des OH-Spektrums zeigten, daß das beobachtete Signal von OH-Radikalen produziert wurde. Kurzzeitige Reduzierung der Laserleistung um einen Faktor  $\sim 2$  dienten der Untersuchung von selbstgenerierten OH-Radikalen. Das OH-Signal verhielt sich proportional zu Laserleistung, so daß ein signifikanter Einfluß von lasergenerierten OH-Radikalen nicht beobachtet wurde.

## 4 Modellvergleich

Numerische Modelle dienen zur Beschreibung der komplexen, nichtlinearen chemischen und physikalischen Vorgänge in der Atmosphäre. Bei kurzlebigen Spurenstoffen, deren Lebenszeiten klein gegenüber der Zeitskala von dynamischen Vorgängen sind, können Transport- und Mischungsprozesse vernachlässigt werden. Die chemische Entwicklung eines Luftpakets unter Vernachlässigung der Kopplung zwischen Chemie und Transport wird mit Hilfe von nulldimensionalen Boxmodellen simuliert. Diese berücksichtigen im allgemeinen neben der chemischen Prozessierung auch Emissions- und Depositionsprozesse einzelner Spurenstoffe. Die Entkopplung von anderen Vorgängen vereinfacht die Analyse komplexer chemischer Systeme mit einer Vielzahl an homogenen wie auch heterogenen Reaktionen, die die Bildung und Entfernung der Spurengase in der Atmosphäre steuern.

### 4.1 Boxmodell MECCA

Die Analyse der während GABRIEL gesammelten  $\text{HO}_x$ -Daten erfolgte mit Hilfe von Boxmodellberechnungen der OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen. Hierzu wurde das photochemische Boxmodell MECCA v0.1p (engl.: Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere) verwendet, das am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, entwickelt wurde und auf der Version von Sander et al. (2005) basiert. Es enthält die für die Atmosphärenchemie wichtigen Reaktionen für Ozon, Methan,  $\text{HO}_x$  und  $\text{NO}_x$ . Die Kohlenwasserstoffchemie wird durch den MIM-Mechanismus (engl.: Mainz Isoprene Mechanism) beschrieben, der die detailliertere Isoprenchemie des chemischen Modells MCM (engl.: Master Chemical Mechanism) (Jenkin und Pilling, 1997; Saunders et al., 1997, 2003; Pinho et al., 2005) von 602 Reaktionen und 197 Spezies auf nur wenige Reaktionen reduziert (Pöschl et al., 2000). Mit insgesamt 44 Reaktionen und 16 organischen Spezies werden einzelne chemische Verbindungen nicht mehr separat behandelt, sondern in Klassen mit gleichartigen funktionellen Gruppen unterteilt (beispielsweise in Carbonylgruppen, Peroxyradikale, Peroxide und organische Nitrate). Der Vergleich von MIM und der Isoprenchemie des MCM führte zu einer Übereinstimmung innerhalb 10 – 15 % für Regime mit niedrigen  $\text{NO}$ -Mischungsverhältnissen (Pöschl et al., 2000). Insgesamt 116 chemische Verbindungen und Verbindungsklassen sowie 295 Reaktionen charakterisieren die Gasphasenchemie der Atmosphäre in MECCA. Die Multiphasenchemie, beschrieben durch heterogene Verlustraten, ist ausschließlich für die Deposition von Peroxiden berücksichtigt worden. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Reaktionsmechanismen von MIM und MCM ist im Anhang F und G zu finden.

MECCA ist in der Programmiersprache Fortran90 geschrieben. Als Präprozessor wird KPP-2.1 (engl.: Kinetic PreProcessor) verwendet, der zur Modellierung chemischer Systeme entwickelt wurde (Damian-Iordache, 1996). Zur Lösung der Gleichungssysteme werden unterschiedliche numerische Verfahren zu Verfügung gestellt, aus denen hierbei der robuste „Rosenbrock solver“ 3. Ordnung mit einer automatischen Zeitintervallanpassung verwendet wurde (Sandu et al., 1997; Sandu und Sander, 2005; Sander und Kerkweg, 2006). Dieser

zeigt eine hohe Stabilität und eignet sich zur Lösung von steifen Differentialgleichungen. Eine ausführliche Beschreibung von MECCA ist in Sander et al. (2005) gegeben. Das Modell selbst ist unter „<http://www.mpch-mainz.mpg.de/sander/messy/mecca/>“ zu finden.

Aufgrund der hohen Reaktivität von OH und HO<sub>2</sub> mit anderen Spurenstoffen erreicht die Radikalproduktion und -zerstörung schnell einen Gleichgewichtszustand, das heißt:

$$\frac{dc(\text{OH})}{dt} = 0, \quad \frac{dc(\text{HO}_2)}{dt} = 0. \quad (\text{G4.1})$$

Die folgenden Modellsimulationen wurden so durchgeführt, daß dieser Gleichgewichtszustand bezüglich HO<sub>x</sub> gegeben war. Hierzu wurden die Konzentrationsänderungen von OH und HO<sub>2</sub> zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten im Zeitintervall  $\Delta t = 1800 \text{ s}$  bestimmt. Die Simulationen wurden bei einer relativen Konzentrationsänderung von  $< 10^{-4}$  abgebrochen, wobei gleichzeitig der Gleichgewichtszustand angenommen wurde:

$$\frac{\Delta c(\text{OH})}{c(\text{OH})} = \frac{c(\text{OH}(t + \Delta t)) - c(\text{OH}(t))}{c(\text{OH}(t))} < 10^{-4}, \quad (\text{G4.2})$$

$$\frac{\Delta c(\text{HO}_2)}{c(\text{HO}_2)} = \frac{c(\text{HO}_2(t + \Delta t)) - c(\text{HO}_2(t))}{c(\text{HO}_2(t))} < 10^{-4}, \quad \Delta t = 1800 \text{ s}. \quad (\text{G4.3})$$

Wenn nach zehn Tagen interner Laufzeit des Modells die OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen das Abbruchkriterium nicht erfüllten, wurde ebenfalls die Simulation beendet und die relative Änderung der letzten zwei modellierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen bestimmt. Diese lag für alle Datenpunkte unter  $10^{-3}$  und war für die Annahme des Gleichgewichtszustands für OH und HO<sub>2</sub> in dieser Studie ausreichend.

#### 4.1.1 Vorbereitung der Datensätze

Bei den Simulationen der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen gingen die während GABRIEL gemessenen Spurenstoffe (s. Tabelle 3.2) als Randbedingungen für die numerische Integration ein. Spurenstoffe, die nicht gemessen wurden, werden entweder direkt von MECCA modelliert oder gehen als konstante Werte gemäß der Tabelle 4.1 in das Modell ein. Die mit dem Strahlungstransportmodell TUV ermittelten Photolysefrequenzen (s. Kapitel 3.3) wurden ebenfalls als feste Parameter an MECCA übergeben.

Trotz allgemein zuverlässiger Funktion der einzelnen Meßinstrumente bei GABRIEL, waren aufgrund von Kalibrationen oder Funktionsausfällen kurze Unterbrechungen unvermeidbar. Dies führt dazu, daß nicht alle unterschiedlichen Bedingungen (beispielsweise verschiedene Tageszeiten und Flughöhen) durch simultan aufgezeichnete Datensätze (2 min-Mittelwerte) charakterisiert werden können. Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch den aufgenommenen Datensatz während des Flugs G03. Da NO ein wesentlicher Parameter der HO<sub>x</sub>-Zyklisierung (s. Reaktion R1.16) ist, konnten Datensätze ohne vorhandene NO-Daten (Flüge G01, G05 & G10) nicht zur Modellanalyse verwendet werden.

Bei kurzen Unterbrechungen der Wasser- und Kohlenmonoxidmessungen auf gleicher Flughöhe wurden die fehlenden Werte innerhalb von 2 min Intervallen interpoliert. Bei längeren Ausfällen und bei Flügen, an denen kein H<sub>2</sub>O gemessen werden konnte (G02, G07), wurde das mittlere vertikale Wasserprofil der verbleibenden Flüge für die fehlenden Datenpunkte verwendet (s. Abbildung 2.50). Die Variabilität ihrer Messungen geht hierbei als Unsicherheit ein. Ihre Auswirkung auf die simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen liegen dabei unter 10 %.



Spezies	Mischungsverhältnis		Referenz
	$\leq 2$ km	$> 2$ km	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(650 / 0) pptV		GTE ABLE 2A, Manaus, Brasilien, Zimmermann et al. (1988)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(794 / 0) pptV		LBA-CLAIRE98, IMAU (Univ. Utrecht, The Netherlands)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(83 / 0) pptV		LBA-CLAIRE98, IMAU (Univ. Utrecht, The Netherlands)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(83 / 0) pptV		LBA-CLAIRE98, IMAU (Univ. Utrecht, The Netherlands)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(28 / 0) pptV		LBA-CLAIRE98, IMAU (Univ. Utrecht, The Netherlands)
CH <sub>4</sub>	1.7 ppmV		NOAA CMDL Global Trends, ESRL Global Monitoring Division
CO <sub>2</sub>	377 ppmV		NOAA CMDL Global Trends, ESRL Global Monitoring Division
H <sub>2</sub>	563 ppbV		Schmidt (1974, 1978)
HNO <sub>3</sub>	0		

Tabelle 4.1: Festgehaltene Substanzen für die HO<sub>x</sub>-Simulationen, die nicht bei GABRIEL gemessen wurden, und ihre angenommenen Mischungsverhältnisse. Die Mischungsverhältnisse der Alkane und Alkene, außer Methan, sind für eine Höhe  $> 2$  km vernachlässigt worden.

Fehlende Peroxidkonzentrationen, hervorgerufen durch Ausfälle in den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und organischen Peroxidmessungen, wurden mit einer höhenabhängigen heterogenen Verlustrate mit MECCA modelliert. Zur Bestimmung der Verlustrate wurden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Simulationen bei vorhandenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Messungen durchgeführt, indem die Verlustrate jeweils so angepaßt wurde, daß die modellierten mit den gemessenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen übereinstimmten. Der höhenabhängige Verlauf der modellierten Verlustraten wird durch einen exponentiellen Abfall beschrieben (siehe Abbildung 4.2). Durch Anpassung an die Daten ergab sich

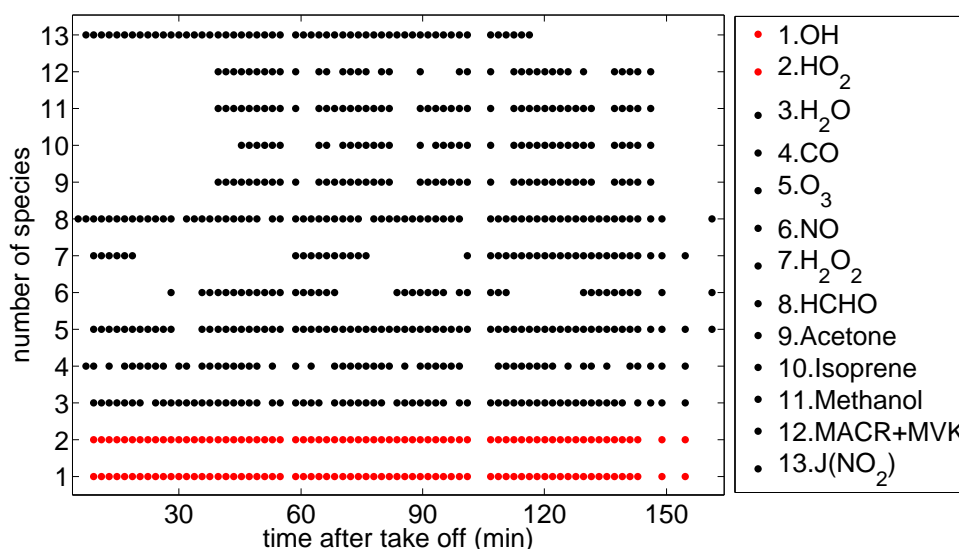


Abbildung 4.1: Datensatz des Flugs G03 als 2 min-Mittelwerte. Die Daten wurden an die HO<sub>x</sub>-Messungen angepaßt, das heißt wenn keine atmosphärischen HO<sub>x</sub>-Konzentrationen aufgrund beispielsweise einer In-Flug-Kalibration vorhanden sind, wurden die Messungen der anderen Spurengase nicht berücksichtigt.

die Funktion  $k_{het} = \exp(-0.005 \cdot h - 8.84)$ , die aber aufgrund der großen Streuung nicht alle Punkte beschreiben kann. Unter Anwendung von  $k_{het}$  zeigt ein Vergleich von gemessenen und simulierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen eine Unterschätzung durch das Modell (siehe Abbildung 4.3). Die Unsicherheit auf die simulierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen wird über das  $1\sigma$ -Konfidenzintervall bestimmt und liegt bei 30 % bis 230 %. Damit liegt die Unsicherheit auf die simulierten  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen unter 45 %. Die hier bestimmten heterogenen Verlustraten stimmen innerhalb ihrer Streuung mit der Studie von Stickler et al. (2007) überein, in der die Depositionsraten für die GABRIEL-Meßkampagne detailliert behandelt wurden. Für Höhenbereiche größer als 6.5 km (500 hPa) konnten aus technischen Gründen keine Peroxidmessungen durchgeführt werden. In diesem Bereich wurde eine heterogene Verlustrate von Null angenommen (Jackson und Hewitt, 1999).

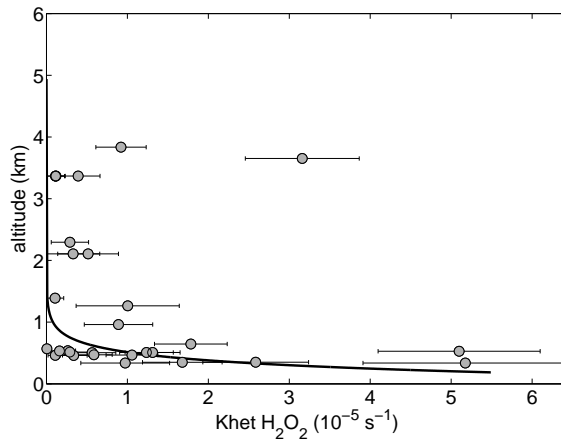


Abbildung 4.2: Heterogene Verlustrate  $k_{het} = e^{-0.005 \cdot h - 8.84}$  von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als eine Funktion der Höhe, verursacht durch trockene und nasse Depositionsprozesse.

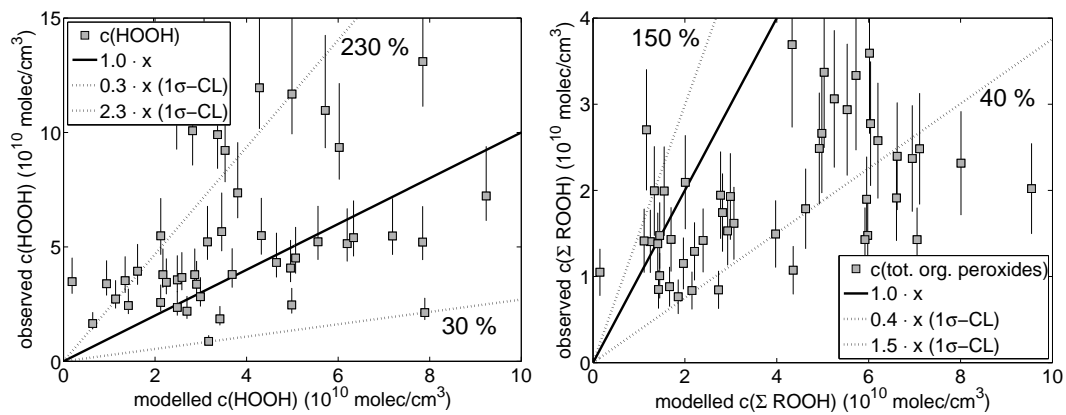


Abbildung 4.3: Vergleich zwischen modellierten und gemessenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen ( $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HOOH}$ ) und der Summe der organischen Peroxide ( $\sum \text{ROOH}$ ). Die durchgezogene Linie stellt das 1:1-Verhältnis dar, die gestrichelte Linie grenzt das  $1\sigma$ -Konfidenz-Intervall ein.

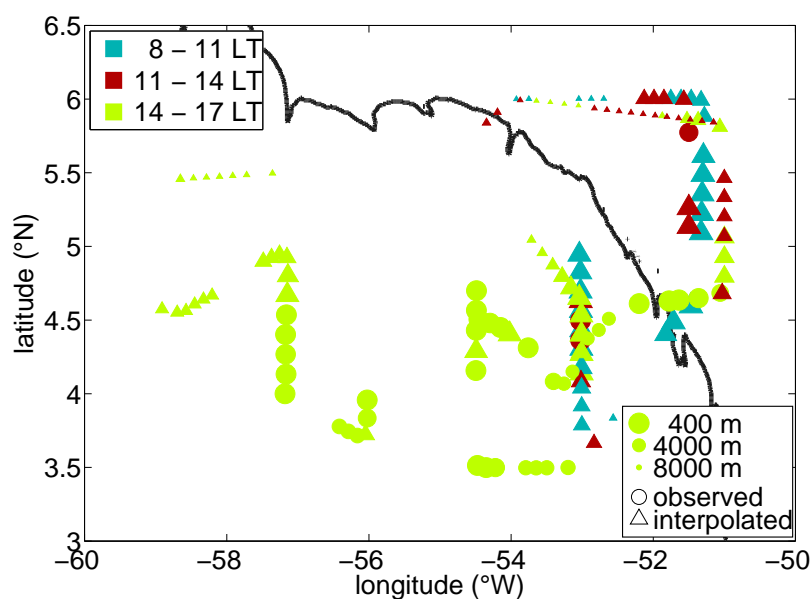


Abbildung 4.4: Verwendete Datensätze zur Simulation von OH und HO<sub>2</sub> als eine Funktion des Ortes. Die schwarze Linie kennzeichnet die Küstenlinie. Die Größe der Datenpunkte ist proportional zur Höhe.

Fehlende Meßdaten der organischen Peroxide (ROOH) wurden mit der Verlustrate von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modelliert. Die Simulation der Peroxide zeigt im Vergleich zu den gemessenen Daten eine Überschätzung der organischen Peroxide durch MECCA (s. Abb. 4.3). Die Unsicherheit für die Peroxidkonzentrationen wird analog zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 40 % bis 150 % bestimmt und führt zu einer Unsicherheit für die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen unter 20 %.

Insgesamt steht mit den oben genannten Annahmen ein Datensatz von 140 Datenpunkten beziehungsweise 280 min zur Verfügung, die als Randbedingungen für die HO<sub>x</sub>-Simulation verwendet werden. Hierbei wird der Datensatz in zwei Teile untergliedert: ein Teil besteht aus den simultan gemessenen Spurenstoffkonzentrationen, die überwiegend die Bereiche über dem tropischen Regenwald am Nachmittag bei niedrigen Höhen abdecken (s. Abbildung 4.4). Der andere Teil beinhaltet die Simulationen, bei denen einige Spurenstoffkonzentrationen über die beschriebenen Annahmen gewonnen wurden. Hierbei handelt es sich vor allem um die Bereiche für Flughöhen > 6 km aufgrund fehlender Peroxidmessungen und für die Daten am Morgen infolge fehlender Wasserdaten. Für die Simulation des HO<sub>x</sub>-Budgets wird der gesamte Datensatz verwendet. Die Simulationen, die sich aus dem zweiten Datensatz ergeben, sind mit einer größeren Unsicherheit behaftet und werden in den betreffenden Abbildungen durch Dreiecke gekennzeichnet. Dabei beträgt die Gesamtunsicherheit auf die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen < 50 %.

## 4.2 HO<sub>x</sub>-Simulationen mit MECCA

Die während der GABRIEL Kampagne geflogenen Profile ermöglichen eine Charakterisierung der photochemischen Vorgänge über dem tropischen Regenwald und dem Ozean. Luftmassen unterschiedlicher Herkunft (Höhe, Ozean, Land) und zu verschiedenen Tageszeiten

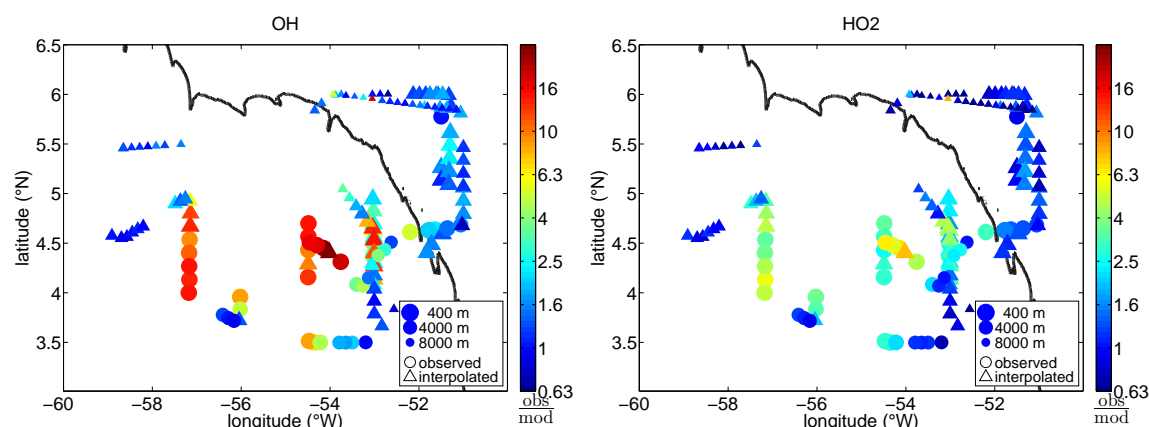


Abbildung 4.5: Verhältnis zwischen gemessenem und simuliertem OH und HO<sub>2</sub> als Funktion des Ortes. Die schwarze Linie kennzeichnet die Küstenlinie.

werden analysiert. Der vorherrschende Wind aus westlicher Richtung transportierte maritime Luft vom Ozean über den tropischen Regenwald hinweg, so daß zwischen Hintergrundbedingungen über dem Ozean und der vom Regenwaldemissionen beeinflussten Luftmassen unterschieden werden konnte (s. Kapitel 3).

Die Reproduzierbarkeit der OH- und HO<sub>2</sub>-Meßwerte durch Simulationen mit MECCA ist abhängig von der Zusammensetzung der Luftmassen. Das Verhältnis zwischen gemessenen und simulierten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen als Funktion des Ortes ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Messung und Modell stimmen über dem Ozean und für große Flughöhen (> 3 km) überein. Für diese Bereiche tritt lediglich eine leichte Unterschätzung für OH ( $\text{OH}^{\text{obs}}/\text{OH}^{\text{mod}} = 1.34 \pm 0.37$ ) und eine leichte Überschätzung von HO<sub>2</sub> ( $\text{HO}_2^{\text{obs}}/\text{HO}_2^{\text{mod}} = 0.80 \pm 0.38$ ) durch das Modell auf. Signifikante Diskrepanzen sind jedoch über dem tropischen Regenwald für niedrige Höhen zu verzeichnen. Diese Abweichungen sind für das OH-Radikal stärker ausgeprägt (bis zu maximalen Faktoren von  $\text{OH}^{\text{obs}}/\text{OH}^{\text{mod}} \approx 15$ ) als für HO<sub>2</sub> (bis zu maximalen Faktoren von  $\text{HO}_2^{\text{obs}}/\text{HO}_2^{\text{mod}} \approx 5$ ). Der Vergleich der unterschiedlichen Regime (Land - Ozean, planetare Grenzschicht (<1 km) - freie Troposphäre (> 3 km)) zeigt, daß vom tropischen Regenwald weitgehend unbeeinflusste Luftmassen gut durch das chemische Modell beschrieben werden. Die vom tropischen Regenwald emittierten, biogenen Kohlenwasserstoffe und ihre chemischen Reaktionen werden durch das Modell hingegen nur unzureichend berücksichtigt.

#### 4.2.1 Fehlerbetrachtung und Signifikanz

Um die Signifikanz der Abweichungen zwischen Messung und Modell zu verifizieren, müssen die Unsicherheiten auf die Werte berücksichtigt werden. Die Unsicherheiten der HO<sub>x</sub>-Messungen sind in der Tabelle 2.4 aufgeführt, die Unsicherheit auf die modellierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen ergeben sich aus den einzelnen Meßfehlern der festgehaltenen Spurengase. Dabei wurden die Meßwerte innerhalb ihrer Fehler in Richtung maximaler beziehungsweise minimaler OH- und HO<sub>2</sub>-Produktion variiert, um die untere und obere Grenze für die simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen zu bestimmen. Innerhalb der Abbaumechanismen der Kohlenwasserstoffe entstehen Zwischenprodukte, wie beispielsweise Hydroxyaceton, Acetaldehyd, Methyl-

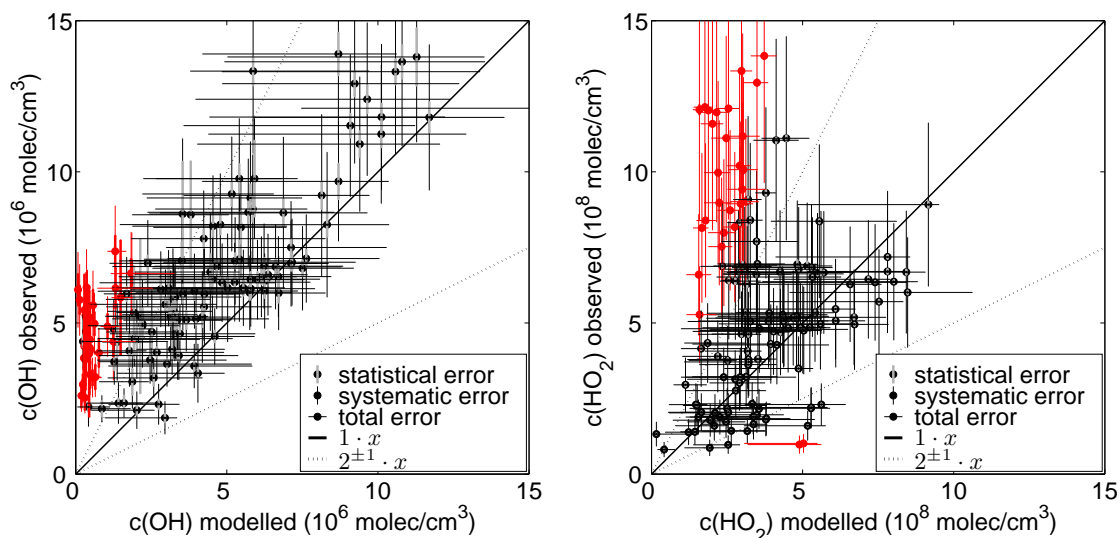


Abbildung 4.6: Fehlerbetrachtung der HO<sub>x</sub>-Simulationen in Bezug auf Meßgenauigkeiten. Die durchgezogene Linie zeigt das 1:1-Verhältnis, die gestrichelte Linie entspricht Verhältnissen von 1:2 und 2:1. Die mehr als ein Faktor  $2^{\pm 1}$  außerhalb der Unsicherheiten abweichenden Punkte sind farbig (rot) markiert.

glyoxal, die während der GABRIEL nicht gemessen worden sind. Ihre Unsicherheiten sind abhängig von der Unsicherheit der Anfangsstoffe, die die Konzentration der Zwischenprodukte bestimmen. Die Unsicherheiten zusätzlicher Quellen oder Senken dieser Substanzen, die nicht durch das Modell beschrieben werden, können nicht berücksichtigt werden. Abbildung 4.6 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen und modellierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit ihren  $1\sigma$ -Unsicherheiten. Während einige Daten innerhalb ihrer Unsicherheiten keine Abweichung zwischen Messung und Simulation zeigen, beziehungsweise innerhalb eines Faktors 2 übereinstimmen, bleibt die Unterschätzung des Modells um Faktoren größer als 2 für einen Teil der Daten signifikant.

Zur Bestimmung der Unsicherheit in Bezug auf die Reaktionskoeffizienten wurden Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Hierbei wurden die Ratenkoeffizienten innerhalb von 15 % variiert. Daraus ergibt sich eine Unsicherheit auf die simulierten OH-Konzentrationen von 15 % und für die HO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 10 % (s. Abbildung 4.7). Separate Variation der Reaktionskonstanten zeigt einen signifikanten Einfluß auf die OH-Konzentrationen vor allem von den Reaktionen  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$  mit  $\sim 9\%$ ,  $\text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$  mit  $\sim 6\%$  und  $\text{ISOP} + \text{OH}$  mit  $\sim 10\%$ , in Abhängigkeit mit den vorherrschenden Meßbedingungen. Die Version MECCA v0.1p verwendet unter anderem die Reaktionskoeffizienten von Sander et al. (2003). Aktuelle Labormessungen der Ratenkoeffizienten für die oben genannten Reaktionen zeigen modifizierte Werte um 1 % bis 20 % (Sander et al., 2006). Die Unsicherheiten der Ratenkoeffizienten werden hierbei mit  $< 20\%$  angegeben. Simulationen unter Verwendung der aktuellen Ratenkoeffizienten ergeben etwa 13 % niedrigere OH-Konzentrationen und ungefähr 5 % weniger HO<sub>2</sub>-Radikale. Die simulierten HO<sub>2</sub>-Konzentrationen werden hauptsächlich durch die Reaktionen  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$  mit 6% und durch  $\text{ISO}_2 + \text{HO}_2$  mit 8% beeinflusst.

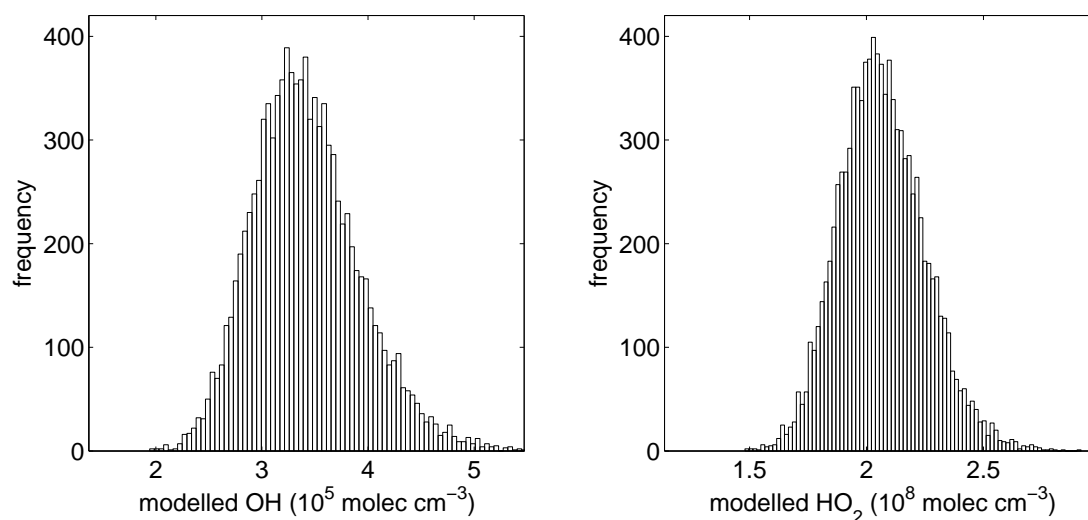


Abbildung 4.7: Histogramm der Monte-Carlo-Simulation ( $N = 10000$ ) für die Reaktionsraten bei einer Variation von 15 %, anhand eines Datenpunkts für die planetare Grenzschicht ( $<1 \text{ km}$ ) über dem tropischen Regenwald am Nachmittag.

#### 4.2.2 Sensitivitätsstudien

Die troposphärische Chemie ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl an Substanzen, die chemisch miteinander interagieren. Ihre Reaktionen untereinander werden in photochemischen Boxmodellen durch gekoppelte Gleichungssysteme beschrieben. Zur Bestimmung der Einflüsse von einzelnen Parametern werden Sensitivitätsstudien durchgeführt, das heißt durch Variation einzelner Größen wird deren Auswirkung auf das Modellergebnis untersucht. Für die HO<sub>x</sub>-Simulationen wurden Sensitivitätsstudien bezüglich der gemessenen Spurenstoffe durchgeführt, die als Randbedingungen in das Modell eingingen. Ihre Konzentrationen wurden um einen Faktor zwischen 0 und 2 variiert. Die Peroxidkonzentrationen wurden dabei um einen Faktor 3 erhöht, um die größere Unsicherheit der von MECCA modellierten Peroxidkonzentrationen zu berücksichtigen.

Die Auswirkungen auf die HO<sub>x</sub>-Konzentration sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Es werden stellvertretend die Konzentrationen gezeigt, die den Nachmittag über dem tropischen Regenwald unterhalb von 1 km charakterisieren. Den größten Einfluß auf die OH-Konzentrationen haben die Substanzen, die für die OH-Primärproduktion (s. Reaktionen R1.1 und R1.4) verantwortlich sind. Die Photolyse von Ozon mit der nachfolgenden Reaktion mit Wasserdampf liefert bei einer Konzentrationsverdopplung von Ozon oder einer Erhöhung der Photolysefrequenz  $J(\text{O}(^1\text{D}))$  um einen Faktor 2 etwa 63 % mehr OH. Eine Verdopplung der Wasserkonzentration bewirkt einen Anstieg um 45 % zur ursprünglichen OH-Konzentration. Herabsetzung der Isoprenkonzentration um einen Faktor 0.5 ändert die modellierte OH-Konzentration um 50 %. Die simulierten HO<sub>2</sub>-Konzentrationen werden vor allem durch Formaldehyd, welches zu einer Erhöhung um 36 % führt, beeinflusst und sind im allgemeinen weniger empfindlich auf die angewandten Konzentrationsänderungen. Die durchgeführten Sensitivitätsstudien zeigen, daß eine Variation der Eingangsparameter mit

	OH (molec/cm <sup>3</sup> )	1σ (%)	OH obs/mod	HO <sub>2</sub> (molec/cm <sup>3</sup> )	1σ (%)	HO <sub>2</sub> obs/mod
Messung	43.9 · 10 <sup>5</sup>	21		10.2 · 10 <sup>8</sup>	19	
Standardsimulation	3.84 · 10 <sup>5</sup>	32	12.2 ± 3.5	2.63 · 10 <sup>8</sup>	24	4.1 ± 1.4
0.5 Isopren	5.75 · 10 <sup>5</sup>	31	8.1 ± 2.2	2.78 · 10 <sup>8</sup>	24	3.9 ± 1.3
0.5 (MACR + MVK)	3.98 · 10 <sup>5</sup>	31	11.8 ± 3.4	2.64 · 10 <sup>8</sup>	23	4.1 ± 1.4
2 O <sub>3</sub>	6.24 · 10 <sup>5</sup>	33	7.5 ± 2.1	2.79 · 10 <sup>8</sup>	24	3.9 ± 1.4
2 NO	4.42 · 10 <sup>5</sup>	32	10.7 ± 3.4	2.90 · 10 <sup>8</sup>	23	3.7 ± 1.3
2 H <sub>2</sub> O	5.55 · 10 <sup>5</sup>	33	8.4 ± 2.3	2.53 · 10 <sup>8</sup>	24	4.3 ± 1.5
0.5 CO	3.84 · 10 <sup>5</sup>	33	12.2 ± 3.5	2.58 · 10 <sup>8</sup>	24	4.2 ± 1.4
3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.60 · 10 <sup>5</sup>	37	10.5 ± 3.2	2.73 · 10 <sup>8</sup>	25	4.0 ± 1.4
2 HCHO	3.96 · 10 <sup>5</sup>	30	11.8 ± 3.5	3.57 · 10 <sup>8</sup>	25	3.1 ± 1.1
0 Alkane	3.92 · 10 <sup>5</sup>	32	11.9 ± 3.4	2.63 · 10 <sup>8</sup>	23	4.1 ± 1.4
0.3 ROOH	3.74 · 10 <sup>5</sup>	32	12.6 ± 3.6	2.60 · 10 <sup>8</sup>	23	4.2 ± 1.4
2 · J(O( <sup>1</sup> D))	6.24 · 10 <sup>5</sup>	33	7.5 ± 2.1	2.76 · 10 <sup>8</sup>	25	4.0 ± 1.5
10 · J(O( <sup>1</sup> D))	24.7 · 10 <sup>5</sup>	37	1.9 ± 0.5	3.83 · 10 <sup>8</sup>	25	2.9 ± 1.3
10 · J(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	9.53 · 10 <sup>5</sup>	37	5.5 ± 2.3	3.07 · 10 <sup>8</sup>	27	3.8 ± 1.6
10 · J(HCHO) <sup>a</sup>	3.90 · 10 <sup>5</sup>	32	12.0 ± 3.4	2.81 · 10 <sup>8</sup>	22	3.8 ± 1.3
10 · J(HCHO) <sup>b</sup>	5.79 · 10 <sup>5</sup>	30	8.2 ± 3.0	8.66 · 10 <sup>8</sup>	27	1.3 ± 0.5
10 · J(ISOOH) <sup>c</sup>	4.55 · 10 <sup>5</sup>	30	10.2 ± 2.9	3.07 · 10 <sup>8</sup>	21	3.5 ± 1.2

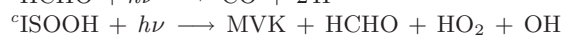
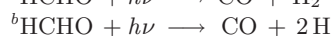
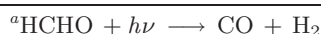


Tabelle 4.2: Sensitivitätsstudien bezüglich der Konzentrationsänderungen der festgehaltenen Spezies in MECCA. Die Angaben beziehen sich auf die mittleren simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen für den Bereich der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald (< 1 km) am Nachmittag (14 - 17 LT).

einem Faktor 2 bis 3 nicht ausreichend sind, die Diskrepanz zwischen Modell und Messung zu erklären. Meßfehler, die innerhalb des variierten Konzentrationsintervalls liegen, können daher nicht die Ursache für die Abweichung von MECCA von den gemessenen HO<sub>x</sub>-Konzentrationen sein.

Simulationen, bei denen gleichzeitig mit den HO<sub>x</sub>-Konzentrationen auch die Formaldehyd-Konzentrationen modelliert worden sind, zeigen im Vergleich zum Standardlauf mit an den Messungen festgehaltenen HCHO-Konzentrationen keinen wesentlichen Unterschied. Für die planetare Grenzschicht unterhalb 1 km über dem tropischen Regenwald liegen im Mittel die OH-Konzentrationen um 1 % höher als in der Standardsimulation und etwa 4 % mehr HO<sub>2</sub>-Radikale werden produziert.

### 4.3 Korrelation mit Isopren

Die größten Abweichungen zwischen Modell und Messung wurden in niedrigen Höhen über dem tropischen Regenwald gefunden (s. Abbildung 4.5), hier ist der Einfluß der Regenwaldemissionen auf die beobachteten Luftmassen am größten. Biogene Emissionen sind stark tageszeitabhängig, da Licht und Temperatur einen großen Einfluß auf die physiologische Pflanzenaktivität haben (Guenther et al., 1995; Granier et al., 2000). Ihre Auswirkung auf die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen zeigen folglich eine Abhängigkeit mit der Tageszeit.

Die Unterschätzung der gemessenen HO<sub>x</sub>-Konzentrationen durch MECCA als Funktion



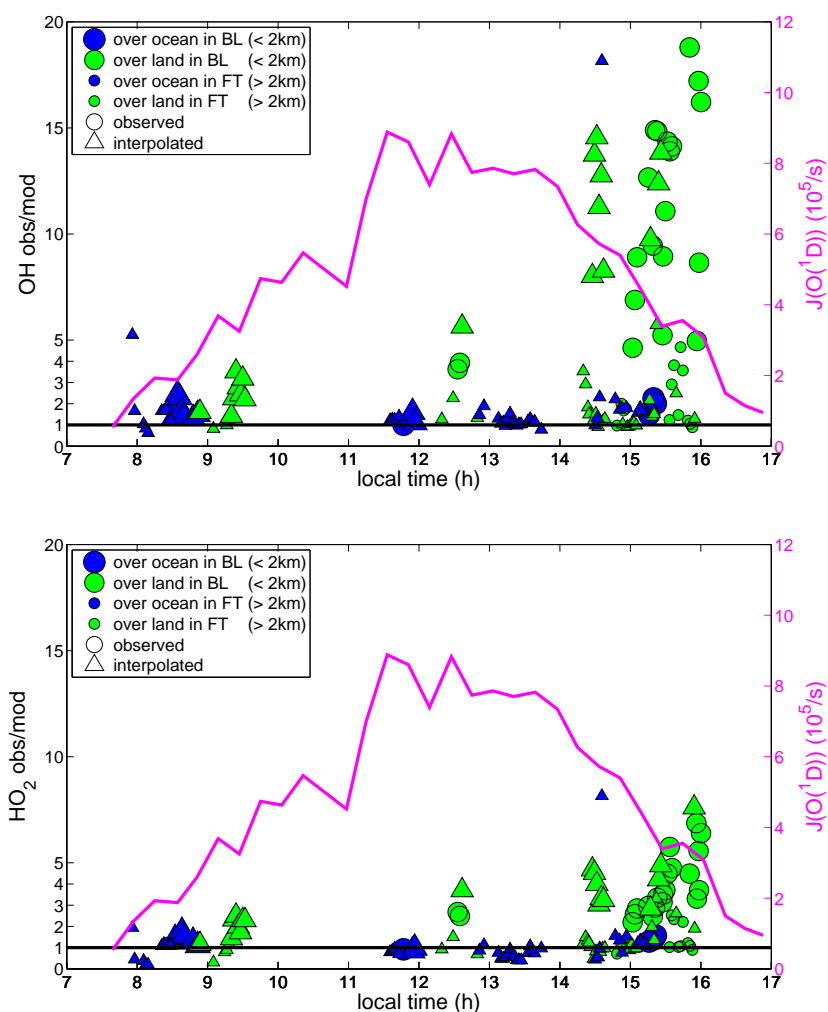


Abbildung 4.8: Vergleich der  $\text{HO}_x$ -Messungen mit Boxmodellsimulationen als Funktion der Tageszeit, eingeteilt in zwei Höhenbereiche: Grenzschicht (BL)  $< 2$  km und freie Troposphäre (FT)  $> 2$  km.

der Tageszeit ist in Abbildung 4.8 wiedergegeben. Die Simulationen zeigen morgens (8 - 11 LT) eine Abweichung um einen Faktor  $2.7 \pm 0.5$  von der gemessenen OH-Konzentration, die bis zum Nachmittag stetig zunimmt. Eines der vorwiegend emittierten VOCs ist Isopren (Guenther et al., 1991), dessen gemessene Konzentration während GABRIEL im Laufe des Tages angestiegen ist (s. Abbildung 4.9) (Eerdeken et al., 2008; Warneke et al., 2001). Zudem ist Isopren eine der wichtigsten gemessenen Senken für OH (s. Kapitel 3). Die ersten Oxidationsschritte von Isopren mit OH in MECCA sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation ist in Abbildung 4.10 als Funktion des Isoprenmischungsverhältnisses aufgetragen und korreliert mit der Isoprenmenge. Für Isoprenmischungsverhältnisse kleiner als 200 pptV schwankt das Verhältnis um einen mittleren Faktor von  $1.37 \pm 0.38$ . Bei Mischungsverhältnissen größer als 200 pptV nimmt die Abweichung zwischen Messung und Modell stetig zu, bis zu einer Unterschätzung des Mo-

ISOP + O <sub>3</sub>	→	0.28 HCOOH + 0.65 MVK + 0.1 MVK <sub>2</sub> O + 0.1 PA + 0.14 CO + 0.58 HCHO + 0.09 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.08 CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.25 OH + 0.25 HO <sub>2</sub> ,	$k = 7.86 \cdot 10^{-15} e^{-\frac{1913}{T}}$
ISOP + OH	→	ISO <sub>2</sub> ,	$k = 2.54 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{410}{T}}$
ISOP + NO <sub>3</sub>	→	ISON,	$k = 3.03 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{446}{T}}$
ISO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	ISOOH,	$k = 2.22 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{1300}{T}}$
ISO <sub>2</sub> + NO	→	0.956 NO <sub>2</sub> + 0.956 MVK + 0.956 HCHO + 0.956 HO <sub>2</sub> + 0.044 ISON,	$k = 2.54 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{369}{T}}$
ISO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	0.5 MVK + 1.25 HCHO + HO <sub>2</sub> + 0.25 MGLO + 0.25 ACETOL + 0.25 CH <sub>3</sub> OH,	$k = 2.0 \cdot 10^{-12}$
ISO <sub>2</sub> + ISO <sub>2</sub>	→	2 MVK + HCHO + HO <sub>2</sub> ,	$k = 2.0 \cdot 10^{-12}$
ISOOH + OH	→	MVK + OH,	$k = 1.0 \cdot 10^{-10}$
ISON + OH	→	ACETOL + NACA,	$k = 1.3 \cdot 10^{-11}$
ISOOH + hν	→	MVK + HCHO + HO <sub>2</sub> + OH,	$J = J_{\text{CH}_3\text{OOH}}$
ISON + hν	→	MVK + HCHO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> ,	$J = 3.7 J_{\text{PAN}}$
MVK + O <sub>3</sub>	→	0.45 HCOOH + 0.9 MGLO + 0.1 PA + 0.19 OH + 0.22 CO + 0.32 HO <sub>2</sub> ,	$k = 0.5 (1.36 \cdot 10^{-15} e^{-\frac{2112}{T}} + 7.51 \cdot 10^{-16} e^{-\frac{1521}{T}})$
MVK + OH	→	MVKO <sub>2</sub> ,	$k = 0.5 (4.1 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{452}{T}} + 1.9 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{175}{T}})$
MVKO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→	MVKOOH,	$k = 1.82 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{1300}{T}}$
MVKO <sub>2</sub> + NO	→	NO <sub>2</sub> + 0.25 PA + 0.25 ACETOL + 0.75 HCHO + 0.25 CO + 0.75 HO <sub>2</sub> + 0.5 MGLO,	$k = 2.54 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{369}{T}}$
MVKO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	→	MPAN,	$k = 0.25 k_{3rd}(T, M, 9.7 \cdot 10^{-29}, 5.6, 9.3 \cdot 10^{-12}, 1.5, 0.6)$
MVKO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	→	0.5 MGLO + 0.375 ACETOL + 0.125 PA + 1.125 HCHO + 0.875 HO <sub>2</sub> + 0.125 CO + 0.25 CH <sub>3</sub> OH,	
MVKO <sub>2</sub> + MVK <sub>2</sub> O	→	ACETOL + MGLO + 0.5 CO + 0.5 HCHO + HO <sub>2</sub> ,	$k = 2.0 \cdot 10^{-12}$
MVKOOH + OH	→	MVKO <sub>2</sub> ,	$k = 2.0 \cdot 10^{-12}$
MVK + hν	→	PA + HCHO + CO + HO <sub>2</sub> ,	$k = 3.0 \cdot 10^{-12}$
MVKOOH + hν	→	OH + 0.5 MGLO + 0.25 ACETOL + 0.75 HCHO + 0.25 PA + 0.25 CO,	$J = 0.019 J_{\text{COH}_2} + 0.015 J_{\text{CH}_3\text{COCHO}}$
			$J = J_{\text{CH}_3\text{OOH}}$

ISOP = isoprene (hydroxy) peroxy radicals, ISOOH = isoprene (hydro) peroxides, ISON = organic nitrates from ISO<sub>2</sub> and ISOP + NO<sub>3</sub>, MVK = methylvinylketone + methacrolein, MVK<sub>2</sub>O = MVK / MACR peroxy radicals, MVKOOH = MVK / MACR hydroperoxides, MGLO = methylglyoxal, PA = peroxy acetyl radical, NACA = nitro-oxy acetaldehyde, MPAN = peroxy methacryloyl nitrate + peroxy methacrylyl nitrate + hydroxy acetone. Reactions are taken from the MECCA v0.1p.

$$k_{3rd}(T, [M], k_0^{300}, n, k_\infty^{300}, m, f_c) = k_0(T) [M] \left( 1 + \frac{k_0(T) [M]}{k_\infty(T)} \right)^{-1} f_c \left\{ 1 + \lg^2 \left( \frac{k_0(T) [M]}{k_\infty(T)} \right) \right\}^{-1}$$

$$k_0(T) = k_0^{300} \left( \frac{300}{T} \right)^n, k_\infty(T) = k_\infty^{300} \cdot \left( \frac{300}{T} \right)^m.$$

Tabelle 4.3: Isoprenreaktionen in MECCA. Der vollständige chemische Mechanismus ist im Anhang F beschrieben.

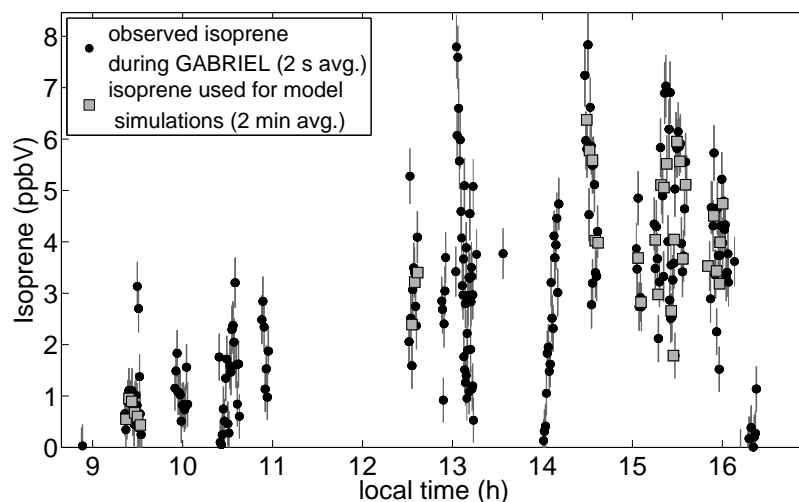


Abbildung 4.9: Bei GABRIEL gemessene Isoprenmischungsverhältnisse mit ihren Unsicherheiten für Höhen  $< 1$  km über dem tropischen Regenwald.

dells von einem Faktor  $13 \pm 2$  (OH) und  $3.7 \pm 0.8$  ( $\text{HO}_2$ ) für Isoprenmischungsverhältnisse von  $(5.6 \pm 0.4)$  ppbV.

Einen ähnlichen qualitativen Verlauf in Abhängigkeit von Isopren zeigt der Vergleich zwischen den  $\text{HO}_x$ -Messungen über den Mischwäldern der nördlichen mittleren Breiten (Tan et al., 2001b; Ren et al., 2008) und Boxmodellstudien (Ren et al., 2008). Das hierbei verwendete photochemische Boxmodell (Crawford et al., 1999) überschätzte die gemessenen OH-Konzentrationen für Isoprenmischungsverhältnisse kleiner als 500 pptV und unterschätzte die OH-Konzentration mit steigender Isoprenkonzentration (s. Abbildung 4.11). Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Meßkampagnen und GABRIEL liegt in den unterschiedlichen NO-Konzentrationen. Während bei GABRIEL mittlere NO-Konzentration von  $\sim 20$  pptV über dem tropischen Regenwald am Nachmittag unterhalb 2 km beobachtet

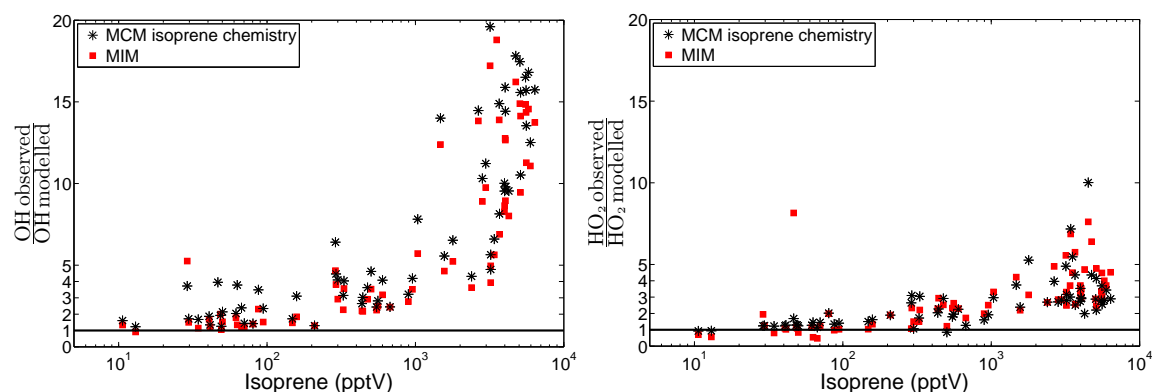


Abbildung 4.10: Abweichung der  $\text{HO}_x$ -Messungen von den Boxmodellsimulationen, ausgedrückt durch das Messung-zu-Modell-Verhältnis, als eine Funktion des Isoprenmischungsverhältnisses.

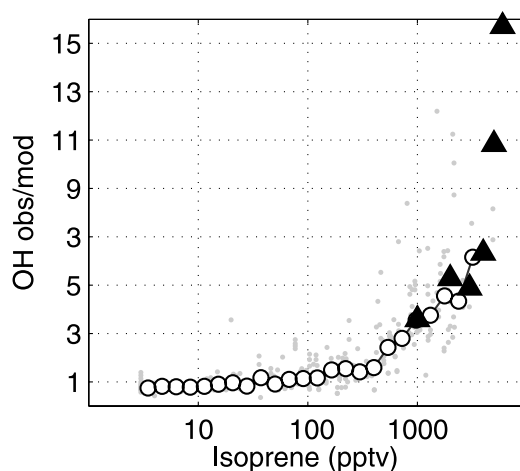


Abbildung 4.11: Dargestellt ist das Verhältnis von gemessenem zu modelliertem OH-Konzentrationen als Funktion von Isopren für INTEX-A und PROPHET. Graue Punkte bezeichnen die 1 min Mittelwerte und Kreise die Medianwerte für Bereiche unterhalb von 1 km und für Sonnenzenitwinkel kleiner als 60 Grad für INTEX-A. Daten aus PROPHET sind als Dreiecke markiert. Entnommen aus Ren et al. (2008).

wurden, lagen sie bei PROPHET und INTEX-A bei (30 – 300) pptV. Obwohl die Studie von Ren et al. (2008) sich von den Ergebnissen der GABRIEL-Kampagne in den absoluten Werten unterscheidet, zeigt sie dennoch die gleiche Abhängigkeit bezüglich der Isoprenkonzentration. Die qualitativen Ergebnisse sind unabhängig vom verwendeten Boxmodell, so daß die Ursache der Diskrepanz zwischen Messung und Modell in der fundamentalen Beschreibung der Isoprenchemie zu vermuten ist. Der qualitative Verlauf der Abweichung zwischen Beobachtung und Modellbeschreibung als Funktion der Isoprenmenge ist für NO-Mischungsverhältnisse zwischen 10 pptV und 300 pptV von diesen unabhängig. Dies legt nahe, daß die Abweichungen innerhalb der ersten Oxidationsstufen von Isopren entstehen. Wichtige primäre oder zyklierende OH-Quellen innerhalb der Isoprenchemie mit OH werden entweder nicht vollständig erfaßt oder unbekannte Substanzen mit einem ähnlichen Emissionsverhalten wie Isopren könnten für die zusätzliche Bildung von OH-Radikalen verantwortlich sein.

#### 4.3.1 Vergleich mit dem „Master Chemical Mechanism“ MCM

Um die Güte des vereinfachten Mechanismus MIM in MECCA zu prüfen, wird an seiner Stelle die detaillierte Isoprenchemie des „Master Chemical Mechanismus“ MCM (Pinho et al., 2005) in das Boxmodell integriert. Mit insgesamt 213 verschiedenen Substanzen stehen 493 Reaktionen für die Charakterisierung der Chemie über dem tropischen Regenwald zu Verfügung. Methacrolein und Methylvinylketon, deren Messungen während GABRIEL nur ihre Gesamtsumme lieferten und beim MIM-Mechanismus als Summe eingehen, werden im MCM nun separat behandelt. Im Jahr 2001 wurden Vertikalprofilmessungen von MACR und MVK über dem Amazonas Regenwald nahe Manaus, Brasilien, durchgeführt (Kuhn

et al., 2007). Innerhalb der Grenzschicht wurde ein Verhältnis von MVK : MACR  $\approx 2 : 1$  bestimmt, welches für die folgenden HO<sub>x</sub>-Simulationen verwendet wird. Der Einfluß des MVK/MACR-Verhältnisses auf die simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen wurde durch Modellrechnungen mit MVK : MACR = 0 : 1 bzw. 1 : 0 überprüft. Dabei veränderten sich die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen mit etwa  $-5\%$  und  $+3\%$  für OH beziehungsweise  $+20\%$  und  $-10\%$  für HO<sub>2</sub> nur geringfügig.

Der Reaktionsmechanismus vom MCM beinhaltet photolytische Reaktionen von Substanzen, die in MIM nicht berücksichtigt werden. Die Kenntnis ihrer Photolysefrequenzen ist für die Modellsimulationen wichtig, da diese als Randbedingungen in das Boxmodell eingehen. Zur Berechnung der Photolysefrequenzen benötigt das in Abschnitt 3.3 beschriebene Strahlungsmodell TUV die Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeute der verschiedenen Spurenstoffe, die jedoch nicht für alle vorkommenden Substanzen bekannt sind. Spezies mit ähnlicher Struktur und gleichen funktionellen Gruppen wurden in Anlehnung zum MCM in Klassen unterteilt und für die jeweilige Klasse eine verfügbare Photolysefrequenz verwendet (s. Anhang G). Der Einfluß dieser vorgenommenen Klassifizierung auf die Modellergebnisse wird in Form von Sensitivitätsstudien ermittelt. Dabei wurden die Photolysefrequenzen um  $10^{-3}$  und  $10^3$  variiert und ihre Auswirkung auf die HO<sub>x</sub>-Konzentrationen untersucht. Die Variation in dieser Größenordnung soll besonders für unbekannte Photolysefrequenzen deren Einfluß auf das HO<sub>x</sub>-Budget hervorheben und stellt keine realistische Unsicherheit auf bekannte Photolysefrequenzen dar.

In Tabelle 4.4 sind die Substanzen angegeben, die die simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen um mehr als 10 % im Vergleich zum Basislauf beeinflussen. Aus dem Datensatz mit 140 Datenpunkten (280 min) wurde ein eigener Datensatz generiert, bei dem nur Daten mit gemessenen Peroxiden berücksichtigt wurden. Dadurch wurde eine mögliche Überschätzung von modellierten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen, die auf der in Abschnitt 4.1.1 bestimmten Verlustrate basieren, vermieden. Der größte Einfluß auf die modellierte HO<sub>x</sub>-Konzentration wurde durch die Änderung der Photolysefrequenz der zwei Isomere des Isoprenperoxyradikal ISOPBOOH (2-hydroperoxy-2-methylbut-3-en-1-ol) und ISOPDOOH (2-hydroperoxy-3-methylbut-3-en-1-ol) beobachtet. In Analogie zum MCM wurde für diese Substanzen die Photolysefrequenz von CH<sub>3</sub>OOH verwendet, die aus dem von Vaghjani und Ravishankara (1989) bestimmten Wirkungsquerschnitt und einer Quantenausbeute von 1 berechnet wurde. Eine Erhöhung der Photolysefrequenz um einen Faktor  $10^3$  bewirkt eine Zunahme der OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentration um 24%. Die Verminderung um einen Faktor  $10^{-3}$  führt zur einer Reduzierung für OH um 2%. Insgesamt spielen die Photolysereaktionen für die HO<sub>x</sub>-Simulationen in Bezug auf unbekannte Photolysefrequenzen innerhalb der Variation um einen Faktor  $10^{\pm 3}$  eine untergeordnete Rolle.

Die Änderung der Photolysefrequenz von MACR hingegen beeinflusst die simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen wesentlich stärker (s. Tabelle 4.4). Jedoch sind die Absorptionsquerschnitte von MVK und MACR aus Labormessungen mit einer Unsicherheit von  $\sim 5\%$  für MACR bekannt (Gierczak et al., 1997) und eine Modifikation der Photolysefrequenz um  $10^{\pm 3}$  entspricht keiner realistischen Photolysefrequenz. Sie betont lediglich die Auswirkung der Photolyseprodukte auf das OH-Budget, die zu noch stärkeren Unterschätzungen der OH-Konzentrationen führen.

Die mit dem detaillierteren Isoprenmechanismus vom MCM durchgeführten Simulationen führen zu HO<sub>x</sub>-Konzentrationen, die mit den Modellergebnissen des reduzierten Mechanismus MIM vergleichbar sind (s. Abbildung 4.10). Die Simulationen mit dem MCM-Mechanismus, einschließlich der Unsicherheiten bezüglich der Photolysefrequenzen, liefern

	OH		OH	HO <sub>2</sub>		HO <sub>2</sub>
	(molec/cm <sup>3</sup> )	1σ (%)		(molec/cm <sup>3</sup> )	1σ (%)	
Messung	43.9 · 10 <sup>5</sup>	21	1.0	10.2 · 10 <sup>8</sup>	19	1.0
Standardsimulation	3.71 · 10 <sup>5</sup>	26	13.2 ± 3.9	3.00 · 10 <sup>8</sup>	23	3.8 ± 1.3
10 <sup>3</sup> · J(MACR <sub>18</sub> ) <sup>a</sup>	2.48 · 10 <sup>5</sup>	39	21.5 ± 10.4	32.2 · 10 <sup>8</sup>	21	0.4 ± 0.1
10 <sup>-3</sup> · J(MACR <sub>18</sub> )	3.67 · 10 <sup>5</sup>	27	13.3 ± 3.9	2.84 · 10 <sup>8</sup>	24	4.0 ± 1.4
10 <sup>3</sup> · J(MACR <sub>19</sub> ) <sup>b</sup>	0.17 · 10 <sup>5</sup>	47	338 ± 183	29.6 · 10 <sup>8</sup>	21	0.4 ± 0.1
10 <sup>-3</sup> · J(MACR <sub>19</sub> )	3.71 · 10 <sup>5</sup>	26	13.2 ± 3.8	2.79 · 10 <sup>8</sup>	24	3.9 ± 1.4
10 <sup>3</sup> · J(MVK <sub>24</sub> ) <sup>c</sup>	4.48 · 10 <sup>5</sup>	26	11.0 ± 3.7	8.79 · 10 <sup>8</sup>	22	1.3 ± 0.5
10 <sup>-3</sup> · J(MVK <sub>24</sub> )	3.71 · 10 <sup>5</sup>	26	13.2 ± 3.9	2.99 · 10 <sup>8</sup>	23	3.8 ± 1.3
10 <sup>3</sup> · J(ISOPBOOH) <sup>d</sup>	4.62 · 10 <sup>5</sup>	26	10.5 ± 2.9	3.73 · 10 <sup>8</sup>	21	3.0 ± 1.0
10 <sup>-3</sup> · J(ISOPBOOH)	3.68 · 10 <sup>5</sup>	26	13.3 ± 4.0	2.97 · 10 <sup>8</sup>	24	3.8 ± 1.3
10 <sup>3</sup> · J(ISOPDOOH) <sup>e</sup>	4.16 · 10 <sup>5</sup>	26	11.7 ± 3.4	3.27 · 10 <sup>8</sup>	23	3.5 ± 1.2
10 <sup>-3</sup> · J(ISOPDOOH)	3.70 · 10 <sup>5</sup>	26	13.2 ± 3.9	2.99 · 10 <sup>8</sup>	23	3.8 ± 1.3
10 <sup>3</sup> · J(CH <sub>3</sub> OOH <sub>41</sub> ) <sup>f</sup>	4.06 · 10 <sup>5</sup>	25	12.0 ± 3.4	3.29 · 10 <sup>8</sup>	22	3.4 ± 1.1
10 <sup>-3</sup> · J(CH <sub>3</sub> OOH <sub>41</sub> )	3.70 · 10 <sup>5</sup>	26	13.2 ± 3.9	2.98 · 10 <sup>8</sup>	24	3.8 ± 1.3

<sup>a</sup>MACR + hν → CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> + HCHO + CO + HO<sub>2</sub>

<sup>b</sup>MACR + hν → MACO<sub>3</sub> + HO<sub>2</sub>

<sup>c</sup>MVK + hν → CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> + HCHO + CO + HO<sub>2</sub>

<sup>d</sup>ISOPBOOH + hν → ISOPBO + OH; J(ISOPBOOH) = J(CH<sub>3</sub>OOH<sub>41</sub>)

<sup>e</sup>ISOPDOOH + hν → ISOPDO + OH; J(ISOPDOOH) = J(CH<sub>3</sub>OOH<sub>41</sub>)

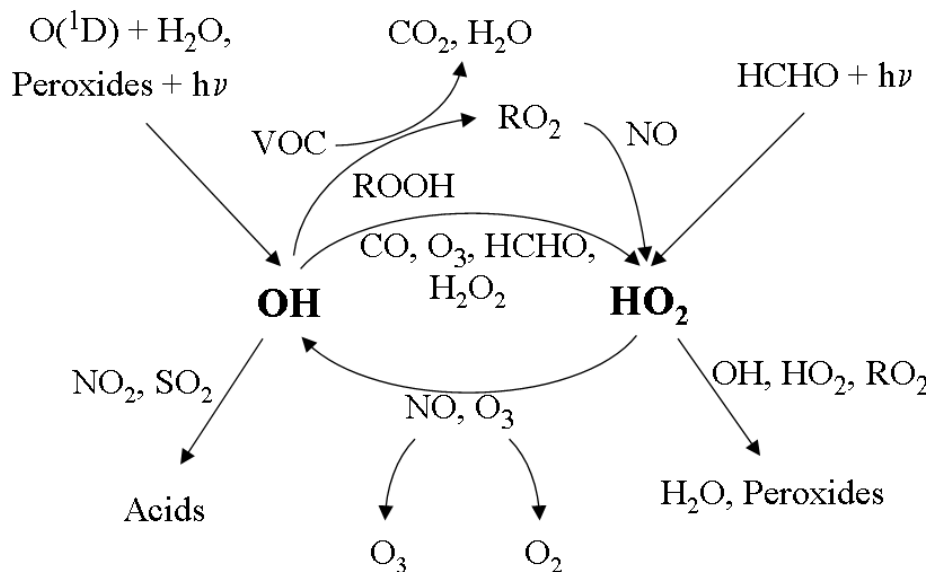
<sup>f</sup>CH<sub>3</sub>OOH + hν → CH<sub>3</sub>O + OH

Tabelle 4.4: Sensitivitätsstudien bezüglich der Photolysefrequenzen in der Isoprenchemie des MCMs. Die Konzentrationen sind die Mittelwerte für die Grenzschicht über dem tropischen Regenwald (< 1 km) am Nachmittag (14 -17 LT).

keine Erklärung für die Diskrepanz zwischen Beobachtung und Simulation. Die Ursachen sind somit weniger in der Reduzierung des Mechanismus zu suchen, als in der fundamentalen Beschreibung der troposphärischen Chemie selbst. Fehlende Oxidationsmechanismen in der Abbaukette von Isopren (persönliche Korrespondenz D. Taraborrelli, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz), unberücksichtigte Spurenstoffe mit ähnlichem Emissionsverhalten wie Isopren oder aber auch unberücksichtigte Mischungsprozesse (Butler et al., 2008) können für die Unterschätzung der OH-Konzentrationen über dem Regenwald verantwortlich sein.

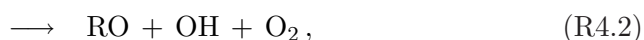
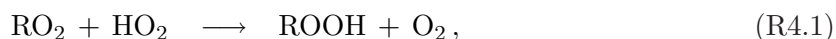
## 4.4 HO<sub>x</sub>-Zyklisierung in MECCA

OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale befinden sich innerhalb der Troposphäre im chemischen Gleichgewicht. Die zyklische Kopplung von OH- und HO<sub>2</sub>, sowie ihre Quellen und Senken, sind in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt (s. auch Kapitel 1). In der von Spurengasemissionen unbeeinflussten Troposphäre wird OH vor allem über CO zu HO<sub>2</sub> konvertiert, und durch die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO oder O<sub>3</sub> zurückgewonnen. Über dem tropischen Regenwald oxidieren die OH-Radikale die emittierten VOCs unter Bildung von Peroxyradikalen. Diese reagieren entweder mit weiteren Peroxyradikalen oder mit NO unter Bildung von HO<sub>2</sub> (siehe Reaktionen R1.24 und R1.25), oder bilden Peroxide durch Reaktion mit HO<sub>2</sub> (s. Reaktion R1.26). Durch Photolyse der Peroxide können neue Radikale entstehen (R1.27). Ihr Anteil als Radikalquelle an der Gesamtproduktion über dem tropischen Regenwald (< 1 km) am Nachmittag liegt bei ~ 10 % (s. Abbildung 3.15). Vor allem ist die Peroxidbildung aber eine

Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der  $\text{HO}_x$ -Zyklierung.

Radikalsenke, da durch Deposition die Peroxide aus den Kreislauf entfernt werden und zum Verlust von je zwei Radikalen führt (Stickler et al., 2007)

Eine mögliche Erklärung für die zu gering modellierten OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen ist die Überschätzung der Radikalverluste durch die Produktion von organischen Peroxiden. So zeigte die SOS99 Meßkampagne in Nashville, daß eine Herabsetzung der effektiven Peroxidbildungsrate um einen Faktor 10 zur Übereinstimmung der gemessenen  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen und Boxmodellberechnungen führen kann (Thornton et al., 2002; Martinez et al., 2003). Die Reduktion der Produktionsrate ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Ratenkoeffizienten oder mit einem zusätzlichen Reaktionskanal, der OH-Radikale zurückbildet:



wobei die Reaktion R4.2 äquivalent zu einer schnellen Peroxidphotolyse ist. Stickler et al. (2007) untersuchten die GABRIEL-Daten mit MECCA in Hinblick auf die Peroxide. In deren Studie wurden die Peroxidkonzentrationen mit den  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen als Randbedingungen simuliert. Die Simulationen lieferten höhere Peroxidkonzentrationen im Vergleich zu den Messungen. Die Ursache hierfür könnte in zu niedrigen heterogenen Verlustraten für die Peroxide oder ihren Vorläufersubstanzen und/oder in Unterschätzungen der Photolysereaktionen liegen. Zusätzliche Reaktionen, die nicht zur Peroxidbildung und damit zu einem Radikalverlust führen, setzen die modellierten Peroxidkonzentrationen herab unter gleichzeitiger Erhöhung der simulierten  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen. In den vom tropischen Regenwald beeinflussten Luftschichten (nachmittags, < 1 km) werden typischerweise Isoprenmischungsverhältnisse größer als 2 ppbV gefunden. In diesen Luftmassen bilden  $\sim 50\%$  der vorhandenen  $\text{RO}_2$ -Radikale (überwiegend  $\text{ISO}_2$  und  $\text{MVKO}_2$ ) die zugehörigen Peroxide



ROOH, die verbleibenden 50 % reagieren zu HO<sub>2</sub>-Radikalen. Das Verzweungsverhältnis liegt bei  $(\text{RO}_2 \rightarrow \text{ROOH})/(\text{RO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}) = 1.03 \pm 0.22$ .

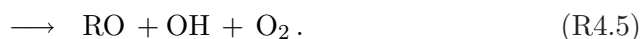
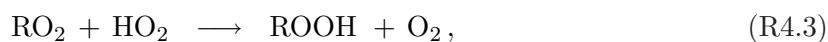
Die Auswirkung der Radikalsenke durch Bildung von Peroxiden auf die simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen wird durch Herausnahme der Reaktionen  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2 + \text{R}'\text{O}_2$  aus dem chemischen Mechanismus von MECCA (s. Anhang F) untersucht. Die Vernachlässigung dieser Reaktionen führt zu einer Erhöhung der simulierten HO<sub>2</sub>-Konzentrationen um einen Faktor  $2.5 \pm 0.2$  für Isoprenmischungsverhältnisse von  $(5.6 \pm 0.4)$  ppbV. Die OH-Konzentrationen erhöhen sich um einen Faktor  $1.2 \pm 0.1$ , welcher nicht annähernd die gemessenen Konzentrationen beschreiben kann. Somit ist eine eventuelle Überschätzung der Radikalsenke durch die Peroxidbildung nicht ausreichend, die hohen gemessenen HO<sub>x</sub>-Konzentrationen zu erklären.

OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale stehen über Zyklisierungsreaktionen in Relation zueinander. Obwohl die Vernachlässigung des Peroxidbildungschanals zu höheren simulierten HO<sub>2</sub>-Konzentrationen führt, ist jedoch die Auswirkung auf die OH-Konzentration mit nur 20 % unbedeutend. Dies läßt eine nur schwache Kopplung über die Reaktionen R1.16 und R1.17 vermuten. Um die Kopplungsstärke zwischen OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen zu untersuchen, wurden Simulationen mit an den Messungen festgehaltenen HO<sub>2</sub>-Konzentrationen durchgeführt. Die modellierten OH-Konzentrationen erhöhen sich im Vergleich zu Simulationen mit freilaufenden HO<sub>2</sub>-Konzentrationen um einen Faktor  $1.7 \pm 0.2$ , der nicht ausreicht, die beobachteten OH-Konzentrationen zu erklären. Hierdurch wird deutlich, daß die Zyklisierung zwischen OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale im Modell nicht ausreichend beschrieben wird. Die fehlende Zyklisierungsstärke entspricht einem NO-Äquivalent von  $\sim 350$  pptV, falls zur Beschreibung der beobachteten OH-Konzentrationen die Reaktion R1.16 zugrunde gelegt wird. HO<sub>x</sub>-Messungen über einem Mischwald in den nördlichen Breiten zeigten ebenfalls, daß die Kopplung zwischen den OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen im Modell nicht ausreichend ist, um die gemessenen, hohen OH-Konzentrationen zu erklären (Tan et al., 2001b). Zusätzliche Zyklisierungsmechanismen oder direkte Quellen für das OH-Radikal sind zur Beschreibung der gemessenen Konzentrationen zwingend erforderlich.

#### 4.4.1 Zusätzliche OH-Quellen

##### Die Reaktion $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$

Die Reaktion  $\text{HO}_2 + \text{X} \rightarrow \text{OH} + \text{X}'$  ist ein möglicher OH-Zyklisierungsmechanismus, um die OH-Konzentration im Modell zu erhöhen. Mit  $\text{X} = \text{RO}_2$  könnten damit gleichzeitig die Peroxidkonzentrationen, die von MECCA in Stickler et al. (2007) überschätzt wurden, reduziert werden. Wie Labormessungen zeigten, reagieren bestimmte Alkylperoxyradikale mit HO<sub>2</sub> und bilden OH (Reaktion R4.5):



Hasson et al. (2004) untersuchten die Ethylperoxy- ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ), Acetylperoxy- ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ ) und Acetylperoxyradikale ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$ ) in Bezug auf die OH-Bildung. OH-Ausbeuten von 40% für Acetylperoxyradikale und 67% für Acetylperoxyradikale wurden gefunden, hingegen Ethylperoxyradikale keine OH-Radikale bilden. Weitere Studien von Dillon und Crowley (2008) und Jenkin et al. (2007) zeigten ähnliche Ergebnisse. Dillon und Crowley

(2008) fanden für die Acetylperoxyradikale Verzweigungsverhältnisse für die Reaktion R4.5 von 50 % und für die Acetylperoxyradikale von 15 %. Ausschlaggebend für die Bildung von OH-Radikalen nach Reaktion R4.5 ist eine Carbonylgruppe. Für Peroxyradikale ohne diese funktionelle Gruppe konnte keine OH-Produktion beobachtet werden.

Um den Effekt der zusätzlichen OH-Bildung genauer zu untersuchen, wurden im chemischen Reaktionsmechanismus von MECCA alle Reaktionen  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ , einschließlich der Peroxyradikale ohne Carbonylgruppen, modifiziert. Das Verzweigungsverhältnis wurde zwischen 50 % und 90 % variiert, wobei 90 % weniger die Realität, sondern eine obere Grenze beschreibt. Dennoch können auch mit dieser Abschätzung die gemessenen OH-Konzentrationen nicht reproduziert werden (s. Abbildung 4.13). Die OH-Konzentrationen erhöhen sich um einen Faktor  $1.42 \pm 0.04$  und  $2.42 \pm 0.24$  für OH-Ausbeuten von 50 % und 90 % bei Isoprenmischungsverhältnissen von  $(5.6 \pm 0.4)$  ppbV im Vergleich zur unmodifizierten Chemie von MECCA. Um die OH-Messungen unter hohen Isoprenkonzentrationen zu erklären, werden jedoch Faktoren von  $13 \pm 2$  benötigt.

Für das  $\text{HO}_2$ -Radikal erhöhen sich die modellierten Konzentrationen durch die Modifikation des chemischen Mechanismus um einen Faktor  $1.35 \pm 0.06$  und  $1.99 \pm 0.21$  für die beiden OH-Verzweigungsverhältnisse. Zur Beschreibung der Messung wird ein Faktor  $3.7 \pm 0.8$  gefordert.

### Die Infrarotphotolyse von $\text{RO}_2$ -Radikalen

Die Infrarotphotolyse von organischen Peroxyradikalen durch intramolekulare Umlagerung unter Bildung von OH- oder  $\text{HO}_2$ -Radikalen (Frost et al., 1999) ist ein weiterer Ansatz, die  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen in den Simulationen zu erhöhen:



Hierbei wird angenommen, daß sich die Photolysefrequenzen ähnlich der von  $\text{NO}_3$  verhalten, mit Skalierungsfaktoren von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  ( $J^{\text{IR}}(\text{RO}_2) = (10^{-3} \dots 10^{-1}) \cdot J(\text{NO}_3)$ ). In MECCA wurden die photochemischen Reaktionen R4.6, die ausschließlich OH-Radikale bilden, für alle  $\text{RO}_2$  in den Reaktionsmechanismus eingebunden. Der Produktionskanal für  $\text{HO}_2$ -Radikale nach Reaktion R4.7 wurde nicht berücksichtigt. Für die Simulationen wurde die größte Photolysefrequenz ( $J^{\text{IR}}(\text{RO}_2) = 10^{-1} \cdot J(\text{NO}_3)$ ) für eine obere Abschätzung gewählt (s. Abbildung 4.13). Die modellierten  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen erhöhen sich im Vergleich zur Standardchemie von MECCA um einen Faktor  $2.65 \pm 0.56$  für die OH-Konzentrationen und  $1.08 \pm 0.02$  für die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen bei Isoprenmischungsverhältnissen von  $(5.6 \pm 0.4)$  ppbV. Auch diese zusätzliche OH-Produktion ist unzureichend, um die gemessenen  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen zu erklären.

### Kombination von $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ und Infrarotphotolyse von $\text{RO}_2$ -Radikalen

Weder die Zyklierung über  $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$  noch die Infrarotphotolyse waren auch in ihren maximalen Abschätzungen allein nicht ausreichend, die gemessenen Daten zu beschreiben. Die Kombination beider Reaktionsmechanismen, mit 90 % Verzweigungsverhältnis für die Reaktion R4.5 und einer Photolysefrequenz von  $J^{\text{IR}}(\text{RO}_2) = 10^{-1} \cdot J(\text{NO}_3)$  für die Reaktion R4.6, verbessern die simulierten  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen um einen Faktor  $5.1 \pm 1.1$  für das OH-Radikal und  $2.1 \pm 0.2$  für das  $\text{HO}_2$ -Radikal (s. Abbildung 4.13). Zur Beschreibung

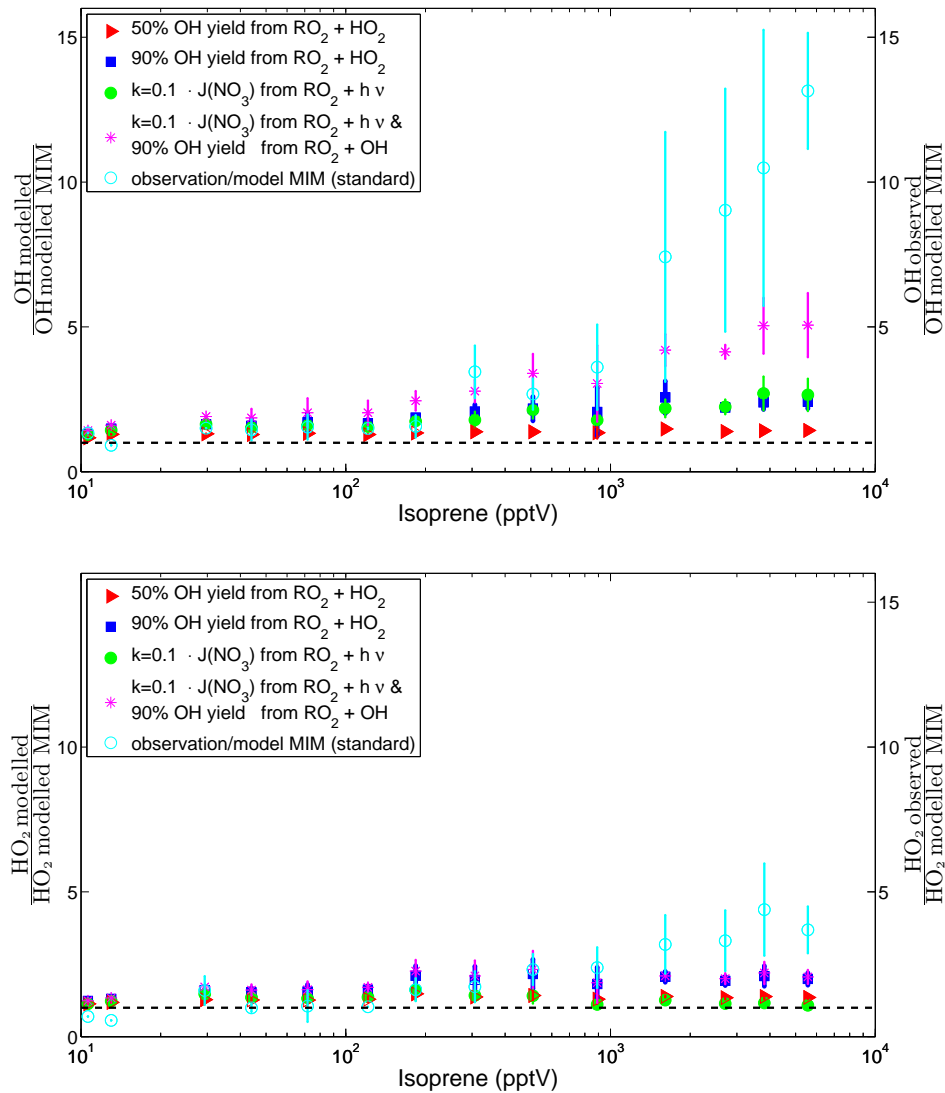


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen für ausgewählte Änderungen des chemischen Mechanismus von MECCA. Die Daten sind in Isoprenmischungsverhältnisse ( $x$ ) in Gruppen von  $\Delta \ln x = 0.5$  eingeteilt.

der beobachteten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen über dem tropischen Regenwald wird dagegen ein Faktor von  $13 \pm 2$  (OH) beziehungsweise  $3.7 \pm 0.8$  (HO<sub>2</sub>) benötigt.

### Ozonolyse von Monoterpenen

Eine direkte OH-Quelle ist die Ozonolyse von Monoterpenen, die in den Simulationen mit MECCA nicht berücksichtigt wurde. Tan et al. (2001b) zeigten für HO<sub>x</sub>-Messungen über Mischwäldern, daß die Beschreibung der beobachteten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen durch Boxmodellsimulationen unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Quelle verbessert werden kann.

te. Biogene Monoterpenemissionen wiesen einen mit dem des emittierten Isoprens vergleichbaren Tagesgang auf (Williams et al., 2007). Damit ist ihr Einfluß auf die OH-Produktion am Nachmittag am größten. Es wurden maximale Mischungsverhältnisse von etwa 200 pptV für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinene während GABRIEL gemessen. Die Ozonolyse dieser Monoterpene ergibt eine OH-Produktionsrate von  $\sim 10^5 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2005) über dem tropischen Regenwald am Nachmittag, die verglichen mit der Primärproduktion R1.4 von ungefähr  $3 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  jedoch vernachlässigbar ist. Der Einfluß der Monoterpene und Sesquiterpene bei GABRIEL ist von Ganzeveld et al. (2008) detailliert untersucht worden. Unter Verwendung eines Eindimensionalen Modells wurde gezeigt, daß die Vernachlässigung der Ozonolyse dieser Spezies nicht die Ursache für die großen Diskrepanzen zwischen Modell und Messung ist.

## 4.5 HO<sub>x</sub>-Budget

Die wichtigsten Produktions- und Verlustprozesse für die OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale in MECCA sind in den Tabellen 4.6 und 4.7 zusammengestellt. Vier Bereiche, die mindestens durch jeweils 6 Datenpunkte charakterisiert sind, werden betrachtet: Gruppe 1 und 2 behandeln das HO<sub>x</sub>-Budget in der planetaren Grenzschicht (< 1 km) über dem tropischen Regenwald am Morgen (8 - 11 LT) und am Nachmittag (14 - 17 LT), Gruppe 3 und 4 erfassen die freie Troposphäre in Höhen von 2 - 4 km über dem Ozean am Mittag (11 - 14 LT) und über dem tropischen Regenwald am Nachmittag. Aufgrund fehlender Peroxidmessungen wird der Bereich größer als 6 km in der Analyse nicht betrachtet.

Die höchsten Mischungsverhältnisse für NO sind in der planetaren Grenzschicht am Morgen beobachtet worden. Niedrigere NO-Mischungsverhältnisse wurden für die anderen Gruppen gefunden. Die zugehörigen gemessenen NO-Mischungsverhältnisse für die jeweilige Gruppe lauten: (65 ± 57) pptV (Gruppe 1), (13 ± 9) pptV (Gruppe 2), (10 ± 3) pptV (Gruppe 3) und (8 ± 4) pptV (Gruppe 4). Einen Überblick der mittleren Konzentrationen der gemessenen Spezies gibt Tabelle 4.5.

### 4.5.1 Quellen und Senken für OH

Die Primärproduktion von OH in der unteren Troposphäre ist die Ozonphotolyse mit der nachfolgenden Reaktion des entstandenen O(<sup>1</sup>D) mit Wasser (s. Reaktionen R1.1 und R1.4). Ihr Anteil an der OH-Gesamtproduktion entspricht 40 % bis 60 %. Nur bei geringer Sonneneinstrahlung am Morgen und höheren NO-Mischungsverhältnissen ist die OH-Zyklierungsreaktion über NO + HO<sub>2</sub> (s. Reaktion R1.16) vergleichbar mit der Primärquelle für OH. Mit fortschreitender Tageszeit nehmen die biogenen Regenwaldemissionen zu. Die emittierten VOCs sowie deren Oxidationsprodukte beginnen mit steigenden Konzentrationen die OH-Chemie zu beeinflussen. Die Zyklierungsreaktion der OH-Radikale durch Reaktion mit dem Isoprenperoxid ISOOH:



ist einer der Hauptkonversionsmechanismen im reduzierten Mechanismus von MECCA. Obwohl die Reaktion R4.8 eine Nettoreaktion bezüglich des OH-Radikals darstellt, verdeutlicht ihr hoher Anteil die Bedeutsamkeit der Isoprenchemie. Hier könnte ein möglicher Ansatzpunkt für unbekanntes Chemie über dem tropischen Regenwald sein. Für die GABRIEL-

Spezies	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4
CO (ppbV)	94 ± 5	122 ± 13	100 ± 12	101 ± 7
Isopren (ppbV)	0.7 ± 0.2	4.3 ± 1.2	0	0.2 ± 0.2
MVK+MACR (ppbV)	0.2 ± 0.1	1.6 ± 0.5	0.03 ± 0.02	0.2 ± 0.3
O <sub>3</sub> (ppbV)	14 ± 0.1	17 ± 4	29 ± 5	35 ± 9
NO (pptV)	65 ± 57	13 ± 9	10 ± 3	8 ± 4
H <sub>2</sub> O (mmol/mol)	24 ± 0.5	23 ± 2	11 ± 1	9 ± 2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppbV)	1.0 ± 0.1	2.2 ± 1.8	3.9 ± 1.2	2.3 ± 1.6
ROOH (ppbV)	0.5 ± 0.2	1.4 ± 0.6	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.5
HCHO (ppbV)	0.6 ± 0.3	1.2 ± 0.4	0.5 ± 0.4	0.4 ± 0.5
Aceton (ppbV)	0.6 ± 0.1	1.1 ± 0.2	0.7 ± 0.2	0.6 ± 0.1
Methanol (ppbV)	0.9 ± 0.2	3.2 ± 0.4	2.3 ± 1.1	2.5 ± 0.5
<i>J</i> (O( <sup>1</sup> D)) (10 <sup>-5</sup> )	2.9 ± 0.2	2.5 ± 1.0	9.2 ± 0.3	3.4 ± 1.1
<i>J</i> (NO <sub>2</sub> ) (10 <sup>-4</sup> )	91 ± 4	82 ± 26	175 ± 1	111 ± 27

Tabelle 4.5: Mittlere Mischungsverhältnisse der gemessenen Spurenstoffe mit ihrer 1 $\sigma$ -Variabilität, unterteilt in vier Bereiche: Gruppe 1: Bereich über dem tropischen Regenwald am Morgen (8 - 11 LT) unterhalb 1 km, Gruppe 2: Bereich über dem tropischen Regenwald am Nachmittag (14 - 17 LT) unterhalb 1 km, Gruppe 3: Bereich der freien Troposphäre über dem Atlantischen Ozean am Mittag (11 - 14 LT) in 2 - 4 km, Gruppe 4: Bereich der freien Troposphäre über dem tropischen Regenwald am Nachmittag (14 - 17 LT) in 2 - 4 km.

Daten wird diese Fragestellung zur Zeit am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, mit einem nicht an die Messung beschränkten Boxmodell „MIME“ untersucht (Korrespondenz mit D. Taraborrelli). MIME (engl.: Mainzer Isoprene Mechanism Extended) basiert auf MECCA und enthält neue Reaktionsmechanismen bezüglich der Chemie der Isoprenperoxid-Isomere. Endgültige Ergebnisse liegen derzeit noch nicht vor.

In Kapitel 3.5.1 wurden die Hauptproduktionsraten für HO<sub>x</sub> anhand der gemessenen Substanzen bestimmt (s. Abbildung 3.15). Hierbei ist zu beachten, daß die Betrachtung mit MECCA wichtige Quellen aufzeigen kann, die während GABRIEL nicht gemessen worden sind und somit in Abb. 3.15 nicht erscheinen. Ein wesentlicher Unterschied der beiden HO<sub>x</sub>-Budget-Analysen tritt bei den Reaktionen auf, in denen OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale als Reaktanten eingehen. Dies beruht auf der Unterschätzung der HO<sub>x</sub>-Konzentrationen durch das Modell. So ist beispielsweise die OH-Quelle über HO<sub>2</sub> und NO (s. Reaktion R1.16), die sich aus den gemessenen Konzentrationen ergibt, vergleichbar mit der Primärreaktion von O(<sup>1</sup>D) und H<sub>2</sub>O (R1.4) für die Gruppe 1. Die niedrigeren modellierten HO<sub>2</sub>-Konzentrationen in MECCA führen hingegen zu einer geringeren OH-Produktionsrate über die Zyklierung mit NO.

Der Abbau von OH-Radikalen in der Grenzschicht wird in MECCA von der Reaktion mit Isopren dominiert:



Mit zunehmenden Isoprenkonzentrationen erreicht diese Reaktion einen Anteil von 62 % vom Gesamtverlustterm und übersteigt den Anteil der Primärproduktion (53 %), das heißt mehr OH-Radikale werden durch Isopren zerstört, als durch die primäre Quelle gebildet werden. In der isoprenarmen freien Troposphäre wird der Verlust von OH durch die Reaktionen mit CO, CH<sub>4</sub> und mit Peroxiden bedeutend.

Produktionsrate	Gruppe 1: Land, morgens, BL 6 Datenpunkte		Gruppe 2: Land, nachmittags, BL 23 Datenpunkte		Gruppe 3: Ozean, mittags, (3.5 ± 0.3) km 8 Datenpunkte		Gruppe 4: Land, nachmittags, (3.3 ± 0.4) km 20 Datenpunkte	
	8.2 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		5.9 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		11.2 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		5.0 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	
H <sub>2</sub> O + O( <sup>1</sup> D)	36 %		53 %		61 %		55 %	
NO + HO <sub>2</sub>	46 %		13 %		9 %		9 %	
ISOOH + OH	10 %		15 %		0 %		9 %	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hν	4 %		11 %		19 %		15 %	
HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	2 %		4 %		6 %		8 %	
ISOOH + hν	< 1 %		2 %		0 %		< 1 %	
ISOP + O <sub>3</sub>	< 1 %		2 %		0 %		< 1 %	
Verbleibend	2 %		2 %		5 %		4 %	
Verlustrate	-8.2 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		-5.9 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		-11.2 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		-5.0 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	
ISOP + OH	39 %		62 %		0 %		14 %	
CO + OH	13 %		4 %		35 %		25 %	
ISOOH + OH	10 %		15 %		0 %		9 %	
CH <sub>4</sub> + OH	6 %		2 %		12 %		9 %	
MVK + OH	4 %		6 %		1 %		5 %	
MGLO + OH	3 %		3 %		1 %		3 %	
HCHO + OH	3 %		2 %		7 %		3 %	
MVKOOH + OH	< 1 %		< 1 %		5 %		6 %	
CH <sub>3</sub> OOH + OH	< 1 %		< 1 %		10 %		6 %	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	1 %		< 1 %		10 %		5 %	
Verbleibend	19 %		6 %		19 %		15 %	
gemessenes OH	(5.3 ± 1.6) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		(4.4 ± 0.9) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		(12.5 ± 1.1) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		(5.2 ± 1.6) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	
simuliertes OH	(2.1 ± 0.8) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		(0.4 ± 0.1) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		(10.1 ± 0.7) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		(3.2 ± 2) · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	

Tabelle 4.6: OH-Budget, berechnet mit MECCA.

Produktionsrate	Gruppe 1: Land, morgens, BL 6 Datenpunkte		Gruppe 2: Land, nachmittags, BL 23 Datenpunkte		Gruppe 3: Ozean, mittags, (3.5 ± 0.3) km 8 Datenpunkte		Gruppe 4: Land, nachmittags, (3.3 ± 0.4) km 20 Datenpunkte	
	6.4 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	13 %	4.3 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	36 %	9.2 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	15 %	3.4 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	18 %
HCHO + hν								
CO + OH		17 %		6 %		42 %		35 %
ISO <sub>2</sub> + NO		32 %		22 %		0 %		3 %
ISO <sub>2</sub> + ISO <sub>2</sub>		1 %		8 %		0 %		< 1 %
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO		15 %		5 %		6 %		8 %
MVKO <sub>2</sub> + NO		3 %		3 %		< 1 %		2 %
HCHO + OH		4 %		2 %		8 %		4 %
ISOOH + hν		< 1 %		3 %		0 %		< 1 %
CH <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> + NO		4 %		< 1 %		0 %		< 1 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH		1 %		< 1 %		12 %		8 %
Verbleibend		14 %		16 %		16 %		22 %
Verlustrate	-6.4 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		-4.3 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		-9.2 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s		-3.4 · 10 <sup>6</sup> molec cm <sup>3</sup> s	
NO + HO <sub>2</sub>		59 %		17 %		12 %		13 %
HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>		3 %		5 %		7 %		11 %
ISO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>		15 %		44 %		0 %		15 %
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>		17 %		21 %		48 %		30 %
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>		2 %		3 %		16 %		13 %
MVKO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>		2 %		6 %		6 %		11 %
HO <sub>2</sub> + OH		1 %		< 1 %		9 %		4 %
Verbleibend		1 %		1 %		2 %		3 %
gemessenes HO <sub>2</sub>	(6.3 ± 0.5) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>		(10.2 ± 1.9) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>		(5.7 ± 0.6) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>		(4.7 ± 1.5) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>	
simuliertes HO <sub>2</sub>	(2.9 ± 0.2) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>		(2.6 ± 0.6) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>		(7.0 ± 1.2) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>		(3.3 ± 1.3) · 10 <sup>8</sup> molec cm <sup>3</sup>	

Tabelle 4.7: HO<sub>2</sub>-Budget, berechnet mit MECCA.



### 4.5.2 Quellen und Senken für HO<sub>2</sub>

Einer der wichtigsten Prozesse für die HO<sub>2</sub>-Produktion am Morgen (Gruppe 1) ist die Zyklierungsreaktion von RO<sub>2</sub> + NO gemäß der Reaktion R1.24. Bei niedrigeren NO-Mischungsverhältnissen und mit steigender Sonneneinstrahlung wird die Photolyse von Formaldehyd als HO<sub>2</sub>-Quelle bedeutend (R1.13, Gruppe 2). In der freien Troposphäre ist die Reaktion von OH mit CO ein weiterer wichtiger Produktionskanal (R1.15).

Die Reaktion NO + HO<sub>2</sub> unter Bildung von OH dominiert den Verlust von HO<sub>2</sub> am Morgen in der planetaren Grenzschicht (Gruppe 1) und führt zur Zyklierung der Radikale OH und HO<sub>2</sub>. Für die anderen Gruppen stellt die Selbstreaktion (R1.32) und die Reaktion mit Peroxyradikalen unter Produktion von Peroxiden (R1.26) die Hauptsenke für die HO<sub>2</sub>-Radikale dar. Da die Peroxidphotolyse im Vergleich zu anderen Radikalquellen vernachlässigbar ist, werden bei der Peroxidbildung effektiv zwei Radikale aus dem System entfernt.

### 4.5.3 Das Verhältnis HO<sub>2</sub>/OH

Das Verhältnis HO<sub>2</sub>/OH gibt Aufschluß über das Gleichgewicht beider Radikale und wie dieses sich mit ändernden Konzentrationen von NO, O<sub>3</sub>, CO und VOC verschiebt (s. Abbildung 4.12). Für die planetare Grenzschicht über dem tropischen Regenwald am Morgen (Gruppe 1) wurde ein Verhältnis von  $127 \pm 34$  bei mittleren NO-Mischungsverhältnissen von  $(65 \pm 57)$  pptV gemessen. Tan et al. (2001b) fanden vergleichbare Werte von HO<sub>2</sub>/OH = 80 bis 120 bei einem mittleren NO-Mischungsverhältnis von 65.8 pptV für HO<sub>x</sub>-Messungen über Laubwäldern in den mittleren nördlichen Breiten. HO<sub>x</sub>-Simulationen mit MECCA überschätzen das gemessene Verhältnis mit HO<sub>2</sub>/OH =  $156 \pm 45$  geringfügig.

Mit zunehmenden Regenwaldemissionen und sinkenden NO-Konzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den HO<sub>x</sub>-Radikalen in Richtung des HO<sub>2</sub>-Radikals. Für die Gruppe 2, die die Situation über dem tropischen Regenwald am Nachmittag beschreibt, wur-

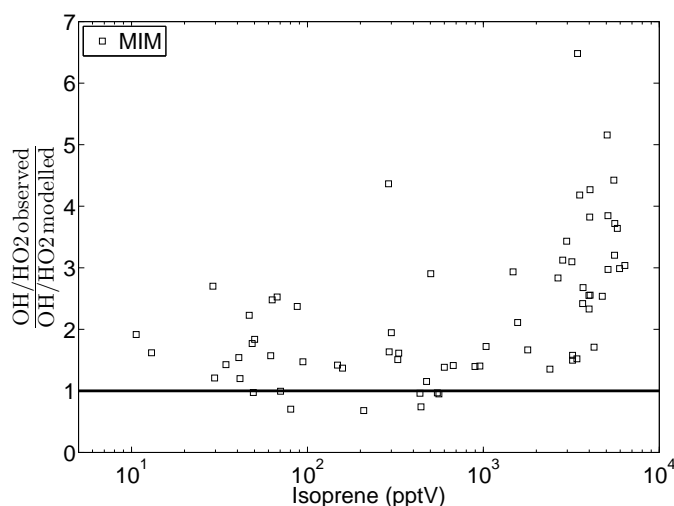


Abbildung 4.14: Abweichungen des reziproken Verhältnisses OH/HO<sub>2</sub> zwischen Messung und Modell als eine Funktion von Isopren.

den Verhältnisse von  $\text{HO}_2/\text{OH} = 234 \pm 44$  bei NO-Mischungsverhältnissen von  $(13 \pm 9)$  pptV beobachtet. Simulationen mit MECCA liefern ein Verhältnis von  $748 \pm 187$  und überschätzen die Messung um einen Faktor  $3.2 \pm 0.8$ .

Die Korrelation der Abweichung zwischen Messung und Modell mit dem Isoprenmischungsverhältnis, die für OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen gefunden wurde, zeigt für das Verhältnis  $\text{OH}/\text{HO}_2$  (hier als reziproker Wert betrachtet) eine höhere Variabilität (siehe Abbildung 4.14). Für Isoprenmischungsverhältnisse  $< 1000$  pptV liegt das Messung-zu-Modell-Verhältnis unter einem Faktor 3 und variiert um  $1.6 \pm 0.67$ . Für höhere Mischungsverhältnisse nimmt die Streuung zu und erreicht Faktoren bis zu einem Wert von 5. Dies verdeutlicht, daß Isopren, sowie seine Oxidationsprodukte, sowohl OH als auch  $\text{HO}_2$  beeinflussen. Die Reaktion von OH mit Isopren produziert das Peroxyradikal  $\text{ISO}_2$ , welches entweder  $\text{HO}_2$  über Peroxidbildung  $\text{ISOOH}$  (60%) entfernt oder mit NO das Radikal  $\text{HO}_2$  und HCHO bildet (40%).

## 4.6 OH-Zyklisierungswahrscheinlichkeit und fehlende OH-Quellstärke

Neben direkten Produktionsquellen für das OH-Radikal ist die Rückgewinnung über Zyklisierungsmechanismen verantwortlich für die OH-Konzentration in der Atmosphäre. Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein primär erzeugtes OH-Radikal am Zyklisierungsprozeß teilnimmt, ist über die Zyklisierungswahrscheinlichkeit  $r$  gegeben. Diese ist definiert über (Lelieveld et al., 2002):

$$r = \frac{S}{P + S} \quad (\text{G4.4})$$

mit dem Primär- und Sekundärproduktionsterm  $P$  und  $S$ . Als Primärproduktion wird hier ausschließlich die Reaktion  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$  mit vorangegangener Ozonphotolyse betrachtet. Die Photolyse von Peroxiden wird neben den Zyklisierungsreaktionen zur Sekundärproduktion gezählt, da die Peroxide Folgeprodukte in der OH-Oxidationskette darstellen.

Die Simulationen von MECCA liefern Produktionsraten von  $P = 3.12 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $S = 1.94 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  für den ursprünglichen chemischen Mechanismus. Daraus ergibt sich eine Zyklisierungswahrscheinlichkeit von  $r = 0.38$  für die planetare Grenzschicht über dem tropischen Regenwald am Nachmittag (Gruppe 2). Die Summe der Verlusten  $L$  ist im Gleichgewichtszustand gleich der Summe der Produktionsraten  $G$  mit  $L = G = P + S = 5.06 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Die Anwendung des chemischen Mechanismus von MECCA auf die gemessenen OH- und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen führt zu Raten von  $P = 3.12 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $S = 3.53 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  mit einer Gesamtproduktion von  $G = 6.65 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und einer Verlustrate von  $L = 56.64 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , die um fast einen Faktor 10 größer als die Produktionsrate  $G$  ausfällt. Das heißt für die gemessenen  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen fehlt unter Verwendung von MECCA ein Produktionsterm von  $S^* = 5 \cdot 10^7 \text{ molec cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Wird dieser zur Sekundärproduktion gezählt, ergibt sich eine Zyklisierungswahrscheinlichkeit von  $r = 0.94$ . In Anbetracht des hohen Wertes für  $r$  kann vermutet werden, daß ein Teil der fehlenden OH-Formation in Zusammenhang mit primärer Produktion, beispielsweise über Ozonolyse, Photolyse oder Thermolyse, steht. Unterschiedliche Studien weisen darauf hin, daß Reaktionen von  $\text{O}_3$  mit reaktiven Terpenen bedeutend sein können (Tan et al., 2001b;

Di Carlo et al., 2004; Goldstein et al., 2004). Für GABRIEL wurde die OH-Produktionsrate für die Ozonolyse der Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen abgeschätzt (s. Kapitel 4.4.1), die aber nicht ausreichend ist, den Unterschied zu erklären. Ebenfalls könnte  $O_3$  mit den innerhalb des Isoprenabbaumechanismus entstehenden Oxidationsprodukten unter Bildung von OH reagieren. Dies führt zu einer Reduzierung der Diskrepanz zwischen Modell und Messung unter gleichzeitiger Verringerung der berechneten OH-Zyklierungswahrscheinlichkeit  $r$ .

Der zur Beschreibung der  $HO_x$ -Messungen fehlende Produktionsterm  $S^*$  im MECCA-Mechanismus ist vergleichbar mit der gemessenen Verlustrate für OH, hervorgerufen durch die Reaktion mit Isopren. Durch Vernachlässigung der gesamten Isoprenchemie in MECCA wird eine Übereinstimmung zwischen Simulationen und OH-Messungen erreicht, die unabhängig von den gemessenen Isoprenkonzentrationen ist (siehe Abbildung 4.15). Messung und Modell stimmen für alle gemessenen Isoprenmischungsverhältnisse mit einem Faktor  $1.26 \pm 0.48$  überein. Dies weist darauf hin, daß die Ursache für die Unterschätzung des Modells eher im Isoprenoxidationsmechanismus liegt als in fehlenden direkten OH-Quellen. Allerdings sind direkte OH-Quellen, die einen vergleichbaren Tagesgang wie Isopren aufweisen, eine weitere mögliche Erklärung und können mit dieser Studie nicht ausgeschlossen werden. Aufschluß hierauf können nur weitere Messungen im Labor und im Feld geben.

Die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell für die ohne Isoprenchemie simulierten  $HO_2$ -Konzentrationen ist nicht für alle Isoprenmischungsverhältnisse gegeben. Für niedrige Isoprenmischungsverhältnisse ( $< 200$  pptV) überschätzen die Simulationen die  $HO_2$ -Konzentrationen um einen Faktor  $0.86 \pm 0.32$ , liegen aber innerhalb ihrer Unsicherheiten. Für höhere Isoprenmischungsverhältnisse korrelieren die Abweichungen zwischen Messung und Modell weiterhin mit Isopren, obgleich auch hier die Beschreibung der Messung verbessert wird. Somit beeinflussen möglicherweise auch andere Spurengase tageszeitabhängig die  $HO_2$ -Konzentrationen.

Um die Größenordnung der fehlenden OH-Produktion aus den fehlenden Zyklierungsreaktionen abschätzen zu können, wird analog zu R4.5 die Reaktion



im Reaktionsmechanismus von MECCA eingeführt. Die Reaktion R4.10 ist hierbei stellvertretend für zusätzliche Zyklierung innerhalb der Isoprenchemie, die unterschiedliche Ursachen haben kann. Die beste Übereinstimmung wurde für  $n = 3.2$  (s. Abbildung 4.16) mit einem Messung-zu-Modell-Verhältnis von  $0.99 \pm 0.25$  erreicht und auch die Korrelation mit Isopren ist nicht mehr signifikant. Eine analoge Zyklierungsreaktion zu Reaktion R4.10 liefert die äquivalente Reaktion



Optimale Übereinstimmung zwischen Messung und Modell ist hier für  $m = 1.3$  gegeben. Damit nimmt das Verhältnis zwischen Beobachtung und Simulation einen Wert von  $1.37 \pm 0.52$  an (siehe Abbildung 4.16). Die Reaktion R4.11 verdeutlicht, daß innerhalb des Oxidationsmechanismus von Isopren mehr OH produziert werden muß, als im Eingangsschritt gemäß Reaktion R4.9 verloren geht.

Zusätzliche OH-Quellen, die vergleichbar mit der Verlustrate von OH durch Isopren sind und mit der Isoprenkonzentration korrelieren, sind notwendig, um die Messungen zu beschreiben. Unbekannte OH-Zyklierungsmechanismen innerhalb der Isoprenchemie scheinen

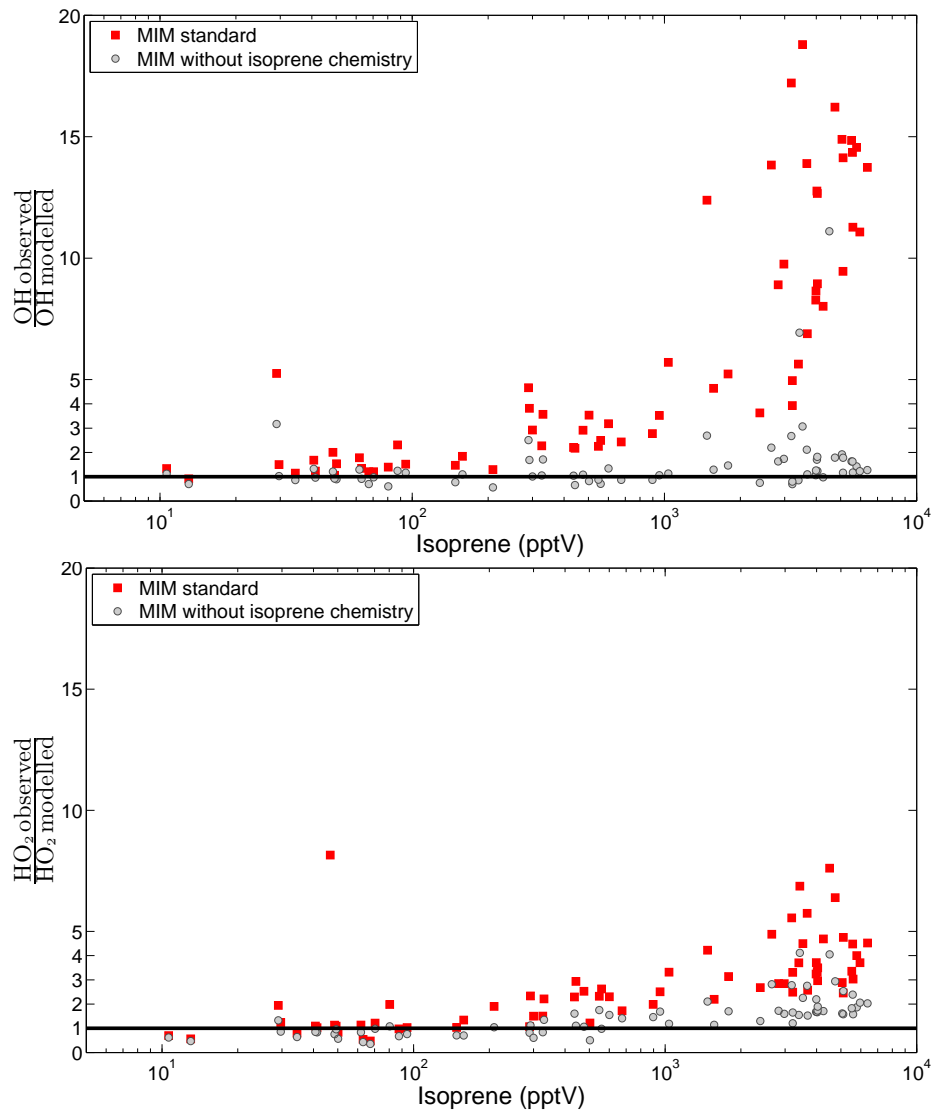


Abbildung 4.15: Verhältnis zwischen gemessenen und simulierten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen als eine Funktion von Isopren.

der wahrscheinlichste Weg für eine zusätzliche OH-Produktion. Damit könnte die hohe Oxidationskapazität der Atmosphäre über dem tropischen Regenwald erklärt werden.

## 4.7 Auswirkungen auf globale Modelle

Eine offene Fragestellung der globalen atmosphärischen Chemietransportmodelle ist deren Überschätzung der Isoprenkonzentration unter Verwendung des auf Messungen basierenden Emissionsalgorithmus von Guenther et al. (1995) (Ganzeveld et al., 2008; Butler et al., 2008). Der Isoprenfluß von 500 TgC yr<sup>-1</sup> führt hierbei zu hohen Mischungsverhältnissen von über 10 - 15 ppbV und somit zu einer Überschätzung der Isoprenmenge in der planeta-

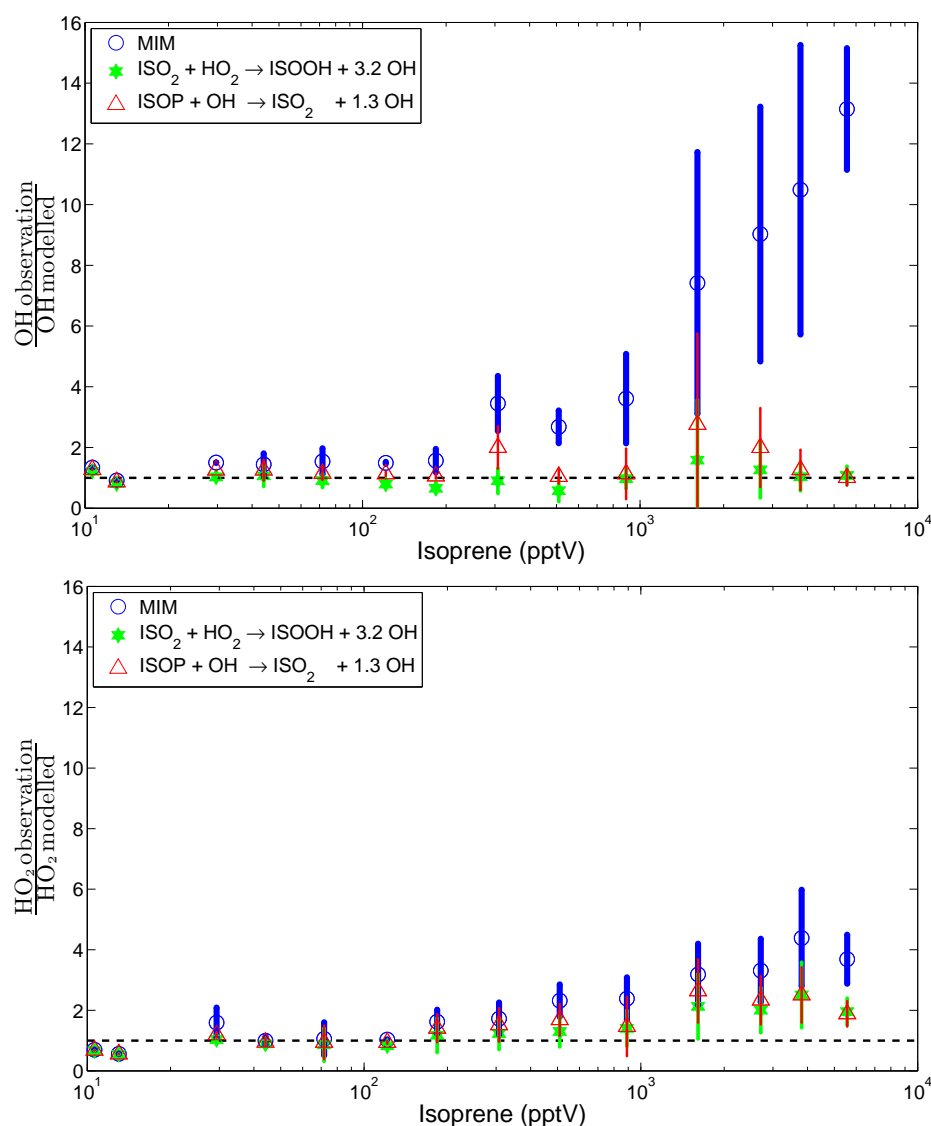


Abbildung 4.16: Vergleich zwischen Messung und Modellsimulationen mit zusätzlicher OH-Quelle innerhalb der Isoprenchemie:  $\text{ISO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ISOOH} + n \text{ OH}$  und  $\text{ISOP} + \text{OH} \rightarrow \text{ISO}_2 + m \text{ OH}$ . Daten sind gruppiert für Isoprenmischungsverhältnisse ( $x$ ) in  $\Delta \ln x = 0.5$ .

ren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald (Houweling et al., 1998). Die gemessenen Isoprenmischungsverhältnisse liegen hierbei unter 5 ppbV, die in der Simulation durch künstliche Reduktion des Isoprenflusses auf 220 bis 350 TgC yr<sup>-1</sup> erreicht werden (Brosseur et al., 1998; Von Kuhlmann et al., 2003).

Die hohe OH-Konzentration, wie sie während GABRIEL gemessen wurde, führt zu einer verminderten Lebensdauer von Isopren und könnte die Unstimmigkeit zwischen dem gemessenen und dem von globalen Modellen verwendeten Isoprenfluß verringern. Butler et al. (2008) analysierten die GABRIEL-Daten anhand des globalen Modells ECHAM5/MESSy

AC-GCM (engl.: Atmospheric Chemistry General Circulation Model). Die Unterschätzung der beobachteten OH-Konzentration durch das Modell kann durch die zusätzliche Zyklierungsreaktion R4.10 verringert werden. Eine optimale Beschreibung der gemessenen OH- und Isoprenkonzentrationen wurde für  $n = 2$  gefunden. Hierbei liegen die modellierten OH-Konzentrationen im unteren Bereich der Unsicherheit auf die OH-Messung, während die simulierten Isoprenkonzentrationen innerhalb eines Faktors 2 übereinstimmen. Der bei den Boxmodellsimulationen bestimmte Faktor  $n = 3$  zur Beschreibung der beobachteten OH-Konzentration führt beim globalen Modell zu einer Übereinstimmung für das OH-Radikal, unterschätzt aber gleichzeitig die gemessene Isoprenkonzentration. Die bei GABRIEL gemessenen hohen OH-Konzentrationen könnten die Lücke zwischen der gemessenen Isoprenflußrate und den modellierten Isoprenkonzentrationen schließen.





## 5 Zusammenfassung

Die tropischen Regionen spielen eine zentrale Rolle für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre und für deren Selbstreinigungskraft. Als ein Gebiet von hoher photochemischer Aktivität sind sie eine wichtige Quelle für das Hydroxylradikal OH. Gleichzeitig sind die tropischen Regenwälder eine globale Quelle für biogene VOCs, die nach Vorhersagen der bisherigen Modelle zu einer erheblichen Reduzierung der Oxidationskapazität in dieser Region führen. Zur Untersuchung des Einflusses der tropischen Regenwälder auf das HO<sub>x</sub>-Budget fanden während der flugzeuggestützten GABRIEL-Meßkampagne die ersten HO<sub>x</sub>-Messungen über einem tropischen Regenwald statt. Hierbei wurde das OH- und HO<sub>2</sub>-Meßinstrument HORUS erfolgreich eingesetzt.

Im Vorfeld der Meßkampagne wurde das Instrument HORUS entwickelt, das die hochreaktiven OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale quantitativ detektieren kann. Integriert in einen Außenlastbehälter eines Learjets muß das Meßgerät extremen Temperatur- und Druckschwankungen standhalten, kompakt und leicht gebaut sein, sowie über eine automatische Ansteuerung verfügen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde HORUS für den Einsatz im Flugzeug weiterentwickelt und einzelne Komponenten optimiert. Es wurden Methoden zur Kalibrierung des Instruments erarbeitet, die aufgrund der hohen Reaktivität der HO<sub>x</sub>-Radikale eine in-situ Erzeugung erfordern. Eine genaue und präzise Radikalquelle, die auf der Photolyse von Wasser basiert, wurde entwickelt und ihre Zuverlässigkeit durch unterschiedliche Tests bestätigt. Während die absoluten Kalibrationen von HORUS am Boden durchgeführt werden, wurde zur Sicherstellung der Qualität der Daten während der Meßflüge zusätzlich eine In-Flug-Kalibrationseinheit aufgebaut und bei GABRIEL eingesetzt. Die Zuverlässigkeit von HORUS wurde bei der internationalen Vergleichskampagne HOxComp2005 geprüft, bei der unterschiedliche Instrumente und Techniken zur Messung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen miteinander verglichen wurden. Die hervorragende Übereinstimmung von HORUS mit der absoluten Meßtechnik des DOAS-Instruments und mit anderen LIF-Instrumenten belegt seine Eignung zur Messung von troposphärischen OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen.

Im Rahmen der GABRIEL-Meßkampagne wurden die ersten HO<sub>x</sub>-Messungen über einem tropischen Regenwald durchgeführt, die unerwartet hohe OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen zeigten. Obgleich die maritimen OH-Konzentrationen in der planetaren Grenzschicht durch den Einfluß der Regenwaldemissionen reduziert wurden, lag die Abnahme mit < 40 % unter dem von Modellen vorhergesagten Wert. Boxmodellsimulationen mit MECCA, in die die während GABRIEL gemessenen Substanzen als Randbedingungen gingen, unterschätzen die OH-Konzentrationen in der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald um einen Faktor  $12.2 \pm 3.5$  am Nachmittag und die HO<sub>2</sub>-Konzentrationen um einen Faktor  $4.1 \pm 1.4$ . Über dem Ozean und in der freien Troposphäre hingegen stimmen die simulierten und beobachteten HO<sub>x</sub>-Konzentrationen innerhalb eines Faktors  $1.3 \pm 0.4$  für OH und  $0.8 \pm 0.4$  für HO<sub>2</sub> überein. Die Analyse der Daten zeigte, daß die Abweichungen zwischen Modell und Beobachtung mit dem von den tropischen Regenwäldern emittierten Isopren korrelieren. Zur Überprüfung des kondensierten Isoprenmechanismus MIM von MECCA wurden Simulationen mit der detaillierteren Isoprenchemie des „Master Chemical Mecha-

nism“ durchgeführt, die zu vergleichbaren  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen führten.

In Analogie zu GABRIEL zeigten frühere Studien erhöhte OH-Konzentrationen in Luft mit einem hohen Anteil an biogenen VOCs. Die Messungen von Kuhn et al. (2007) über dem Amazonasregenwald ergaben Isopren-, MACR- und MVK-Konzentrationen, die nur mit hohen OH-Konzentrationen von  $3 - 8 \cdot 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  erklärt werden konnten.  $\text{HO}_x$ -Messungen über Laub- und Mischwälder der mittleren Breiten führten ebenfalls zu einer Unterschätzung der beobachteten OH-Konzentration durch Boxmodellsimulationen um einen Faktor 2 - 3 bei Isoprenkonzentrationen um die 2 ppbV (Tan et al., 2001b; Carslaw et al., 2001; Koppmann et al., 2003; Ren et al., 2008). Analog zu GABRIEL konnte eine Korrelation für die Abweichungen zwischen Messung und Modell mit der Isoprenkonzentration beobachtet werden (Ren et al., 2008). Obwohl Unterschiede in den absoluten Werten bestehen, zeigen alle Studien den gleichen qualitativen Verlauf, der auch bei GABRIEL gefunden wurde. Die Unterschätzung der beobachteten OH-Konzentration durch die Modelle im Zusammenhang mit der Isoprenkonzentration verdeutlicht, daß wichtige Prozesse in der Radikalchemie über bewaldeten Gebieten bislang nicht berücksichtigt werden. Eine Reduktion des Radikalverlusts über Peroxidbildung um einen Faktor 10 im chemischen Mechanismus bewirkte eine Übereinstimmung der beobachteten und simulierten OH-Konzentrationen bei SOS99 in Nashville, Tennessee (Thornton et al., 2002). Bei GABRIEL hingegen führte die vollständige Vernachlässigung dieser  $\text{HO}_x$ -Radikalsenke nicht zu den gemessenen hohen  $\text{HO}_x$ -Konzentrationen.

Die Ursachen für die Diskrepanz zwischen den beobachteten und simulierten OH-Konzentrationen können entweder in einer Überschätzung der OH-Senken und/oder in einer Unterschätzung der OH-Quellen durch das Modell liegen. Über dem tropischen Regenwald wird der Verlust der OH-Radikale vorwiegend durch die emittierten VOCs dominiert. Die OH-Reaktivität, die aus den Spurenstoffkonzentrationen der Flugzeugmessungen während GABRIEL ermittelt wurde, lag bei  $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ . Aufgrund der begrenzten Anzahl an gemessenen Kohlenwasserstoffen stellt dieser Wert eine untere Grenze dar. OH-Gesamtreaktivitätsmessungen von Sinha et al. (2008), die während GABRIEL im Kronendach des tropischen Regenwaldes durchgeführt wurden, zeigten hingegen eine höhere OH-Reaktivität von  $\sim 100 \text{ s}^{-1}$ . Hierbei konnten nur 35 % durch die gemessenen Kohlenwasserstoffe erklärt werden, hingegen die verbleibenden 65 % von nichtgemessenen reaktiven Stoffen herrühren müssen. Erreichen diese oder ihre längerlebigen Folgeprodukte den Höhenbereich der Flugzeugmessungen, führt dies zu einer noch größeren OH-Senke als bisher angenommen wurde. Dies würde bedeuten, daß die in dieser Arbeit ermittelten OH-Senken über die gemessenen Spurenstoffen unterschätzt worden sind. Zusätzliche OH-Verlustprozesse verringern die simulierten OH-Konzentrationen in MECCA, so daß eine Unterschätzung der OH-Senken die Diskrepanz zwischen Messung und Modell noch vergrößern würde.

Die Ursache für die Unterschätzung durch das Modell in der planetaren Grenzschicht über dem tropischen Regenwald wird somit in fehlenden OH-Quellen vermutet, die sowohl aus primären Prozessen, als auch aus zusätzlicher Zyklierung bestehen können. Nachmittags werden in den Simulationen von MECCA OH-Radikale überwiegend aus der Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HO}_2$  über die Photolyse von HCHO gebildet. Eine vom Modell nicht berücksichtigte primäre Quelle ist die Ozonolyse von reaktiven Terpenen (Tan et al., 2001b; Di Carlo et al., 2004; Goldstein et al., 2004). Abschätzungen der OH-Produktionsrate aus den Reaktionen der gemessenen Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen zeigten jedoch, daß diese keinen signifikanten Einfluß auf die OH-Konzentrationen während GABRIEL haben.

Die Untersuchung der Kopplungsstärke zwischen OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikalen ergab, daß die-

---

se zur Beschreibung der beobachteten OH-Konzentrationen bei den niedrigen NO-Konzentrationen über dem tropischen Regenwald zu gering ist. Zur Erhöhung der OH-Quellstärke wurden zusätzliche OH-Zyklierungsreaktionen über  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ , Infratropolyse von Peroxyradikalen oder deren Kombination in den chemischen Mechanismus eingebunden, die zu einer Zunahme der simulierten OH-Konzentrationen im Vergleich zu den Standardsimulationen führten. Es konnten maximale Faktoren von  $5.1 \pm 1.1$  erreicht werden, die unterhalb des zur Erklärung benötigten Faktors von  $13 \pm 2$  liegen.

$\text{HO}_x$ -Budgetanalysen zeigten, daß eine OH-Produktionsrate von  $5 \cdot 10^7 \text{ molec cm}^{-3}$  zur Beschreibung der beobachteten OH-Konzentrationen fehlt. Die Bestimmung der Zyklierungswahrscheinlichkeit  $r$ , die ein Maß dafür ist, daß ein primär erzeugtes OH-Radikal rezykliert wird, ergab für die Standardsimulation einen Wert von  $r = 38\%$ . Zur Beschreibung der Messung wird hingegen eine Zyklierungswahrscheinlichkeit von  $r = 94\%$  gefordert. Die Budgetanalysen zeigten weiterhin, daß bei Isoprenkonzentrationen über 200 pptV die OH-Chemie durch Isopren und seine Oxidationsprodukte dominiert wird. Die Vernachlässigung des gesamten Isoprenmechanismus in MECCA führte zu einer Übereinstimmung der gemessenen und modellierten OH-Konzentrationen. Damit ist die durch Isopren und seine Oxidationsprodukte verursachte Senke von OH also gleich groß wie die fehlende OH-Quelle. Durch Modifikation des chemischen Mechanismus wurde gezeigt, daß eine effiziente unbekannte Zyklierung von OH innerhalb des Isoprenmechanismus zu höheren OH-Konzentrationen im Modell führt. Stellvertretend hierfür wurde die zusätzliche Zyklierungsreaktion  $\text{ISOP} + \text{OH} \rightarrow \text{ISO}_2 + m \cdot \text{OH}$  verwendet, die mit  $m = 1.3$  die OH-Messungen während GABRIEL erklären können. Zusätzlich könnte die Ozonolyse der hierbei entstehenden Isoprenabbauprodukte die primäre OH-Quelle erhöhen.

Die hohen beobachteten OH-Konzentrationen über dem tropischen Regenwald während GABRIEL führen zu einer verminderten Lebensdauer von Isopren. Globale atmosphärische Chemietransportmodelle zeigen im allgemeinen eine Überschätzung der Isoprenkonzentration, wenn ihnen der auf Messungen basierende Emissionsalgorithmus von Guenther et al. (1995) zugrunde gelegt wird (Ganzeveld et al., 2008; Butler et al., 2008). Daher wird oft der Isoprenemissionsfluß künstlich herabgesetzt, um eine unrealistische Anreicherung der Isoprenkonzentration zu verhindern. Eine höhere OH-Konzentration, wie sie während GABRIEL gemessen wurde, könnte die Lücke zwischen der gemessenen Isoprenflußrate und den modellierten Konzentrationen schließen.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß die erhöhten VOC-Emissionen des tropischen Regenwaldes nicht zu der erwarteten Reduzierung der Selbstreinigungskraft führen. Vielmehr ist die Oxidationskapazität in dieser Region auch unter niedrigen NO-Bedingungen erhalten, so daß Biosphäre und Atmosphäre in einem bemerkenswerten Gleichgewicht stehen. Die Ursache wird in einem effizienten OH-Zyklierungsmechanismus innerhalb der Isoprenchemie vermutet.



## A Ergebnisse der GABRIEL-Kampagne

Im Rahmen der GABRIEL-Feldmeßkampagne wurde der Einfluß des tropischen Regenwalds auf die atmosphärische Chemie unter verschiedenen Aspekten untersucht. Einen Überblick der Kampagne mit ihren Zielen ist unter [www.mpch-mainz.mpg.de/~scheeren/gabriel/](http://www.mpch-mainz.mpg.de/~scheeren/gabriel/) zu finden.



Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Kubistin et al. (2008) und Martinez et al. (2008) zusammengefaßt. Der Vergleich der  $\text{HO}_x$ -Messungen mit globalen Modellen wird in Lelieveld et al. (2008) und Butler et al. (2008) beschrieben. Ein überarbeiteter Isoprenmechanismus MIM2 wird von Taraborrelli et al. (2008) behandelt. Dillon und Crowley (2008) beschreiben die Ergebnisse ihrer Labormessungen zu zusätzlicher OH-Zyklisierung über  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{RO} + \text{OH} + \text{O}_2$ . Sinha et al. (2008) zeigen OH-Reaktivitätsmessungen im Rahmen von Bodenmessungen. Die Peroxid- und Formaldehydmessungen und der Vergleich mit Boxmodellsimulationen ist in Stickler et al. (2007) beschrieben. Ganzeveld et al. (2008) analysieren die GABRIEL-Daten mit Hilfe eines 1D-Modells und Eerdeken et al. (2008) befassen sich mit den Messungen von Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon, Methanol und Aceton und vergleichen deren Emissionsflüsse mit Modellergebnissen eines 1D-Modells. Bozem (2007) beschäftigt sich mit dem Spurenstofftransport während GABRIEL, während Gebhardt et al. (2008) eine Analyse für Methylchlorid, Methylbromid und Chloroform zeigen.



## B Molekülspektren

Atome oder Moleküle können durch Absorption oder Emission von Photonen der Energie  $h\nu$  von einem Zustand der Energie  $E_1$  in einen Zustand der Energie  $E_2$  übergehen:

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (\text{GB.1})$$

Hierbei handelt es sich um diskrete Energieübergänge der Frequenz  $\nu$  bei stabilen Molekülen. Die Wellenlänge  $\lambda$  des Übergangs ergibt sich unter Berücksichtigung der Mediumlichtgeschwindigkeit  $c$  zu  $\lambda = c/\nu$ . Kontinuierliche Energiespektren treten bei instabilen Zuständen, aus denen das Molekül dissoziieren kann, oder oberhalb der Ionisationsgrenze auf.

Neben den elektronischen Zuständen, die durch die Anordnung der Elektronenhülle bestimmt werden, treten bei Molekülen zusätzlich diskrete Rotations- und Schwingungszustände auf, die durch die räumliche Position der Atomkerne bedingt werden. Die Gesamtheit der Schwingungs- und Rotationsniveaus eines elektronischen Zustands werden als Rotations-schwingungsbande beziehungsweise als Rotationsvibrationsbande bezeichnet. Abb. B.1 zeigt schematisch die möglichen Übergänge eines zweiatomigen Moleküls und ihre Potentialenergie in Abhängigkeit des Abstands beider Kerne zueinander. Innerhalb eines elektronischen Zustands können mehrere Schwingungsniveaus auftreten, die wiederum vielfache diskrete Rotationszustände aufweisen. Die Gesamtenergie eines rovibronischen Zustands ist gegeben

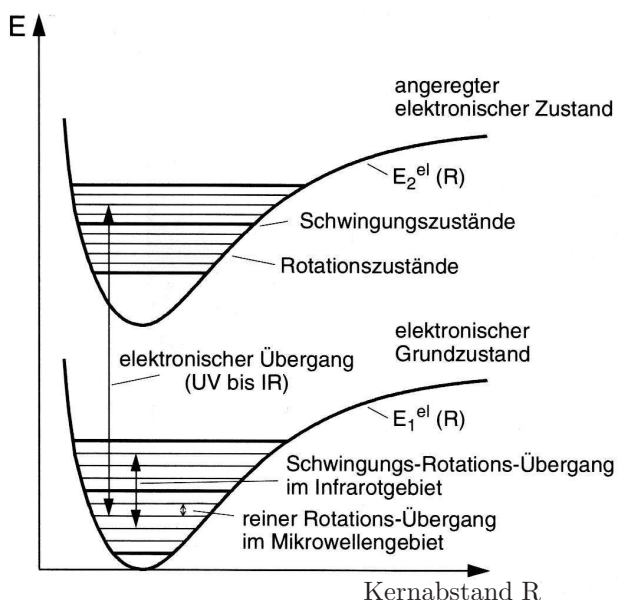


Abbildung B.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls. Entnommen aus Demtröder (2003).



durch die Summe aus der Energie des elektronischen Übergangs  $E_{el}$ , der Rotationsenergie  $E_{rot}$  und der Energie der Schwingungsbande  $E_{vib}$ :

$$E = E_{el} + E_{rot} + E_{vib}. \quad (\text{GB.2})$$

Die folgende Betrachtungen beziehen sich auf leichte heterogene zweiatomige Moleküle in Analogie zum OH-Radikal.

Der Zustand eines Moleküls mit der Gesamtenergie  $E$  wird durch die stationäre Schrödingergleichung beschrieben:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j). \quad (\text{GB.3})$$

Die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$  ist abhängig von den Ortskoordinaten der Elektronen  $\vec{r}_i$  und der Lage der Atomkerne  $\vec{R}_j$ . Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist gegeben über:

$$\hat{H} = \hat{E}^{kin} + \hat{V} \quad (\text{GB.4})$$

mit dem Operator der kinetischen Energie  $\hat{E}^{kin}$  und dem der potentiellen Energie  $\hat{V}$ .

Die Lösung der Schrödingergleichung GB.3 geschieht mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung, die die Kopplung zwischen Kernbewegung und Elektronenhülle aufgrund der wesentlich größeren Masse der Kerne vernachlässigt. Die Wellenfunktion  $\psi$  separiert somit in eine elektronische Wellenfunktion  $\phi^{el}$  für das starre Molekül bei einem festen Kernabstand  $\vec{R}_j$  und in eine Wellenfunktion  $\chi$  des Kerngerüsts, die unabhängig von den Ortskoordinaten der Elektronen ist:

$$\psi_{n,m}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \phi_n^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \chi_{n,m}(\vec{R}_j) \quad (\text{GB.5})$$

Die elektronische Wellenfunktion  $\phi_n^{el}$  beschreibt den Zustand  $n$  der Elektronenhülle bei einem festen Abstand der beiden Kerne zueinander. Die Wellenfunktion der Kernbewegung  $\chi_{n,m}(\vec{R}_j)$  hingegen bezeichnet den Energiezustand  $m$  des Kerngerüsts im  $n$ -ten elektronischen Zustand. Der Hamiltonoperator separiert in den Hamiltonoperator  $\hat{H}^0$  der Elektronenzustände und in den Hamiltonoperator  $\hat{H}'$  der Position der Kerne zueinander:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (\text{GB.6})$$

mit  $\hat{H}^0 = \hat{E}_{el}^{kin} + \hat{V}$  und  $\hat{H}' = \hat{E}_K^{kin} + E_n^0$ . Hierbei steht  $\hat{E}_{el}^{kin}$  für den kinetischen Energieoperator der Elektronenzustände,  $\hat{E}_K^{kin}$  für den kinetischen Energieoperator des Kerngerüsts und  $E_n^0$  für die Gesamtenergie des elektronischen Zustands mit der Quantenzahl  $n$ . Die stationäre Schrödingergleichung GB.3 besteht nun aus zwei separaten Gleichungen:

$$\hat{H}_0 \phi_n^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E_n^0 \phi_n^{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_j), \quad (\text{GB.7})$$

$$(\hat{E}_K^{kin} + E_n^0) \chi_{n,m}(\vec{R}_j) = E_{n,m} \chi_{n,m}(\vec{R}_j). \quad (\text{GB.8})$$

Die Lösung von Gleichung GB.7 liefert die Quantenzahlen zur Beschreibung der elektronischen Zustände des Moleküls für einen festen Kernabstand  $\vec{R}_j$ . Die Lösung der Gleichung GB.8 geschieht über einen Separationsansatz in einem Winkel- und Radialanteil im Schwerpunktsystem der Kerne und beschreibt die Rotations- und Schwingungszustände.

## B.1 Rotationsübergänge

Die Rotation des Moleküls wird durch den Winkelanteil der Kernwellenfunktion  $\chi(\vec{R}_j)$  der Gleichung GB.8 beschrieben. Unter Berücksichtigung von Zentrifugalkräften, die bei der Rotation auftreten und eine Streckung der Molekülabstände eines zweiatomigen Moleküls bewirken, lauten die Rotationsenergiezustände  $E_{rot}$ , gegeben in der Wellenzahl  $F_{rot}$ :

$$F_{rot}(J) = \frac{E_{rot}(J)}{hc} = B[J(J+1)] - D[J^2(J+1)^2] + \dots \quad (\text{GB.9})$$

mit  $B = \hbar/(4\pi c \mu R^2)$  und  $D = \hbar^3/(4\pi k c \mu^2 R^6)$  und der Quantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses  $\vec{J}$ , der reduzierten Masse  $\mu$ , dem Abstand  $R$  der Kerne im Schwerpunktsystem und der Federkonstanten  $k$  der Rückstellkraft, die der Dehnung durch die Zentrifugalkraft entgegenwirkt.

Die Energien für reine Rotationsübergänge liegen im Mikrowellenspektrum. Die Übergänge erfüllen die Auswahlregel:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (\text{GB.10})$$

## B.2 Schwingungsübergänge

Die Lösung des Radialanteils der Kernwellenfunktion  $\chi(\vec{R}_j)$  von Gleichung GB.8 beschreibt den Schwingungs- oder Vibrationszustand des Moleküls. In der Nähe des Gleichgewichtsabstands der beiden Atomkerne zeigt das Potential einen parabolischen Verlauf. Für kleine Auslenkungen werden somit die Schwingungen der beiden Atomkerne zueinander durch einen harmonischen Oszillator beschrieben. Die Anpassung an den anharmonischen Potentialverlauf, der bei ausreichender Energie zur Dissoziation führt, ergibt Terme in höheren Ordnungen. Die Energie  $G_{vib}$  der Schwingungszustände  $v$  ist dann gegeben über:

$$G_{vib}(v) = \frac{E_{vib}(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (\text{GB.11})$$

mit  $\omega_e = \omega_0/(2\pi c)$  und der Schwingungsfrequenz  $\omega_0$  des harmonischen Oszillators. Die Auswahlregel für reine Schwingungsübergänge lautet in Analogie zum harmonischen Oszillator:

$$\Delta v = \pm 1. \quad (\text{GB.12})$$

Durch die Anharmonizität des Potentials sind aber auch Übergänge mit

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots \quad (\text{GB.13})$$

möglich, die aber mit geringeren Intensitäten auftreten. Die Energien der Schwingungsübergänge liegen im infraroten Wellenlängenbereich.

## B.3 Rotations-Schwingungsübergänge

Die Energie der Rotationszustände  $F_{rot}(J)$  wurde für einen festen Kernabstand  $\vec{R}$  berechnet. Durch die Schwingung der Kerne zueinander, die während einer Rotationsperiode ca. 10 - 100 mal stattfindet, ändert sich der Abstand zwischen den Kernen, so daß

der Gleichgewichtskernabstand durch den Erwartungswert des Kernabstands ersetzt werden muß. Dies führt zu einer Abhängigkeit der Größen  $B$  und  $D$  aus Gleichung GB.9 von der Vibrationsquantenzahl  $v$ :

$$B_v = B - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (\text{GB.14})$$

$$D_v = D + \beta \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (\text{GB.15})$$

mit  $\alpha \ll B$  und  $\beta \ll D$ . Die Rotationsschwingungsenergie  $T(v, J)$  eines zweiatomigen Moleküls lautet:

$$T(v, J) = B_v [J(J+1)] - D_v [J^2(J+1)^2] + \quad (\text{GB.16})$$

$$+ \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (\text{GB.17})$$

Es gelten die Auswahlregeln der Rotations- und Schwingungsübergänge.

## B.4 Elektronische Übergänge

Die Lösung der separierten Schrödingergleichung GB.7 für die elektronische Wellenfunktion  $\phi_n^{el}$  führt zu der Beschreibung des Zustandes der Energie  $E_n^0$ . Dieser wird neben der Hauptquantenzahl  $n$  durch weitere Quantenzahlen charakterisiert:

- Für ein zweiatomiges Molekül ist der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  als die Summe der Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen gegeben. Die Projektion auf die z-Achse liefert die Eigenwerte  $\Lambda$ :

$$\langle \vec{L}_z \rangle = \hbar \Lambda, \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{GB.18})$$

Alle Zustände mit  $\Lambda > 0$  sind zweifach entartet bezüglich ihrer Richtung auf die z-Achse.

- Der Gesamtspin  $\vec{S}$  der Elektronenhülle ist die Summe der Spins der einzelnen Elektronen. Die Eigenwerte von  $\vec{S}_z$  lauten:

$$\langle \vec{S}_z \rangle = \hbar \Sigma, \quad \Sigma = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S, \quad (\text{GB.19})$$

mit der Spinquantenzahl  $S = \sqrt{S^2}$  und der Spinmultiplizität  $M_S = 2S + 1$ .

- Die Wechselwirkung des magnetischen Moments der Bahnbewegung der Elektronen mit dem magnetischen Moment, welches aus dem Spin der Elektronen resultiert, beschreibt die Spin-Bahn-Kopplung. Bei schwacher Kopplung, also wenn der Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  stärker an das elektrostatische Feld der Kerne als an  $\vec{S}$  gekoppelt ist, präzidierten Bahndrehimpuls und Spin getrennt um die Kernverbindungsachse. Ihre Projektion auf die z-Achse, in der die Kernverbindungsachse liegt, ergibt die Quantenzahl  $\Omega$  mit:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (\text{GB.20})$$

Die Spin-Bahndrehimpuls-Wechselwirkung bewirkt die Aufspaltung der Energieniveaus mit der Energiedifferenz  $\Delta E = A \Lambda \Sigma$  und der Feinstrukturkonstante  $A$ .

Für Bahndrehimpulse mit  $\Lambda = 0$  findet keine Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehimpuls statt. Die Projektion des Spins auf die Kernachse, beschrieben durch  $\Sigma$ , ist somit nicht mehr definiert<sup>15</sup>.

## B.5 Rovibronische Übergänge

Die Bahndrehimpulse, die Rotationsdrehimpulse, die Spins der einzelnen Elektronen sowie der Kernspin führen zu unterschiedlichen Wechselwirkungen zueinander und bewirken die Aufspaltung einzelner Energieniveaus. Im folgenden wird nur die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls, Rotationsdrehimpuls und dem Gesamtspin der Elektronen berücksichtigt.

### B.5.1 Hund'sche Kopplungsfälle

Die Hund'schen Kopplungsfälle beschreiben den Einfluß der Rotation auf den Bahndrehimpuls und den Gesamtspin der Elektronen. Die unterschiedlichen Kopplungsmöglichkeiten der Drehimpulse werden in 5 Fälle unterteilt, die jeweils die Zustände in ihrem Grenzfalle behandeln. Der Kopplungszustand im realen Molekül liegt im allgemeinen zwischen den einzelnen Fällen. Die zwei wichtigsten Kopplungsfälle für leichte zweiatomige Moleküle sind:

- Der Hund'sche Kopplungsfall (a): Das elektrostatische Feld der Kerne ist ausreichend groß um den Bahndrehimpuls und den Spin der Elektronen zu entkoppeln. In diesem Fall ist die Quantenzahl  $\Omega$  über die Gleichung GB.20 definiert. Der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  setzt sich aus dem Rotationsdrehimpuls  $\vec{N}$  und der Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronenbewegung entlang der Kernachse ( $\vec{\Omega} = \Omega \hat{z}$ ) zusammen:

$$\vec{J} = \vec{N} + \vec{\Omega}, \quad (\text{GB.21})$$

mit  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$  und  $J \geq \Omega$ . Die Beschreibung der Energiezustände geschieht über die Quantenzahlen  $S, \Lambda, \Sigma, \Omega, J$ .

- Der Hund'sche Kopplungsfall (b): Hier koppelt der Spinvektor  $\vec{S}$  nur schwach an die Kernachse. Dieser tritt für Zustände mit  $\Lambda = 0$  und  $S \neq 0$  bei Vernachlässigung der Spin-Spin-Wechselwirkung auf, ist aber auch für  $\Lambda \neq 0$  möglich. Dies ist vor allem bei leichten Molekülen mit einer geringen Anzahl an Elektronen der Fall.

Der Rotationsdrehimpuls  $\vec{N}$  koppelt an den Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  zu dem resultierenden Drehimpuls  $\vec{K}$ :

$$\vec{K} = \vec{L} + \vec{N}. \quad (\text{GB.22})$$

Der Gesamtdrehimpuls ergibt sich über:

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}, \quad (\text{GB.23})$$

mit  $J = |K - S|, |K - S + 1|, \dots, K + S - 1, K + S$ .

<sup>15</sup>Die Berücksichtigung der Spin-Spin-Kopplung sei hier vernachlässigt.

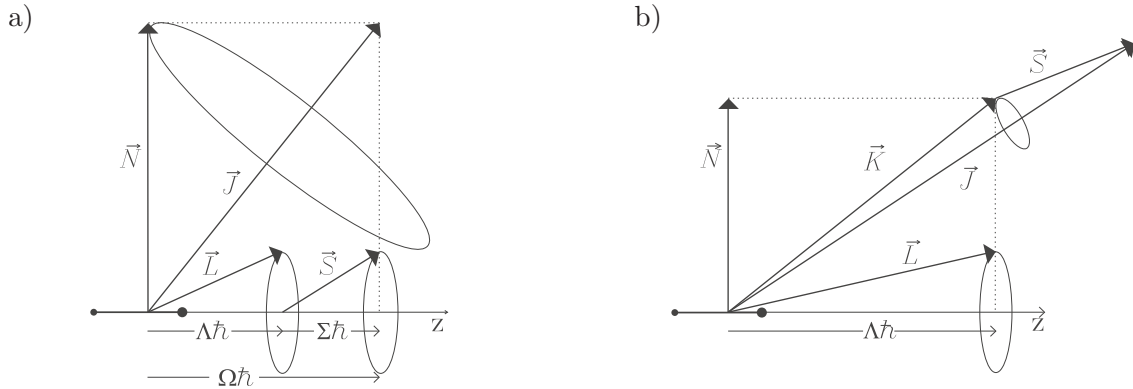


Abbildung B.2: Vektordiagramm der Hund'schen Kopplungsfälle (a) und (b). a) Hund'scher Kopplungsfall (a): Der Bahndrehimpuls der Elektronen koppelt stärker an die internukleare Achse als an den Spin. Der Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{J}$  ist die vektorielle Addition des Rotationsdrehimpulses  $\vec{N}$  und der Projektion des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  und des Spins  $\vec{S}$  auf die Kernverbindungsachse. b) Hund'scher Kopplungsfall (b): Der Spin koppelt nur schwach an die Kernachse. Der Vektor  $\vec{K}$  beschreibt die Kopplung zwischen Rotations- und Bahndrehimpuls. Der resultierende Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{J}$  ergibt sich aus  $\vec{K}$  und  $\vec{S}$ .

Für  $K \geq S$  hat jedes Rotationsniveau  $(2S + 1)$  Komponenten. Die Wechselwirkung zwischen Spin und Rotationsdrehimpuls führt zu der sogenannten  $\gamma$ -Aufspaltung. Somit lauten die Energierme für den Rotationsübergang aus Gleichung GB.9:

$$F_1(K) = B_v [K(K + 1)] + \frac{1}{2} \gamma K, \quad (\text{GB.24})$$

$$F_2(K) = B_v [K(K + 1)] - \frac{1}{2} \gamma (K + 1), \quad (\text{GB.25})$$

mit der Spin-Rotations-Kopplungskonstanten  $\gamma$ .

Die Beschreibung der Energiezustände geschieht über die Quantenzahlen  $S, \Lambda, K, J$ .

In der Regel liegen die Zustände eines leichten Moleküls zwischen den beiden Kopplungsfällen, in denen (a) eine gute Näherung für niedrige Rotationsquantenzahlen  $N$  und (b) für hohe  $N$  darstellt. Moleküle mit starker Spin-Bahnkopplung und anderen Kopplungszuständen werden durch die Hund'schen Kopplungsfälle (c) - (e) beschrieben, die hier nicht behandelt werden.

### B.5.2 $\Lambda$ -Verdopplung

Die Wechselwirkung zwischen dem Bahndrehimpuls und dem Rotationsdrehimpuls führt zur Aufspaltung der zweifachen Entartung der Zustände mit  $\Lambda > 0$ , die als  $\Lambda$ -Verdopplung bezeichnet wird. Diese tritt beispielsweise auch bei  $\Pi$ -Zuständen auf, die von einem naheliegenden  $\Sigma$ -Zustand beeinflusst werden. Die Aufspaltung wird mit zunehmender Molekülrotation größer:

$$\Delta F_{rot}(J) = q J(J + 1) \quad (\text{GB.26})$$

mit der Konstanten  $q$  für den jeweiligen elektronischen Zustand.

### B.5.3 Übergangswahrscheinlichkeiten für Dipolübergänge

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{fi}$  für ein Molekül des Zustands der Energie  $E_f$  spontan über Dipolstrahlung in einen Zustand niedriger Energie  $E_i$  überzugehen, ist proportional zum Betragsquadrat des Erwartungswerts des Dipolübergangsmatrixelements  $D_{fi}$ :

$$W_{fi} \sim |D_{fi}|^2 = \left| \int \psi_f^* \hat{D} \psi_i d\tau \right|^2 \quad (\text{GB.27})$$

mit den Dipoloperator  $\hat{D}$ . In der Born-Oppenheimer-Näherung separieren die Wellenfunktionen  $\psi_{i,f}$  in eine elektronische Wellenfunktion  $\phi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$  und in eine Wellenfunktion  $\chi(\vec{R})$  des Kerngerüsts. Der Dipoloperator  $\hat{D}$  setzt sich aus den Beitrag des Dipoloperators der Elektronen  $\hat{d}_{el}$  und dem der Kerne  $\hat{d}_K$  zusammen, die Integration erfolgt separat über den Raum der Elektronen und den der Kerne mit  $d\tau = d\tau_{el} \cdot d\tau_K$ . Damit lautet der Erwartungswert  $D_{fi}$  eines Dipolübergangs vom Zustand der Energie  $E_f$  in den Zustand der Energie  $E_i$ :

$$\begin{aligned} D_{fi} &= \int \psi_i^* \hat{D} \psi_f d\tau \\ &= \int \chi_f^* \left[ \int \phi_f^* \hat{d}_{el} \phi_i d\tau_{el} \right] \chi_i d\tau_K + \int \chi_f^* \hat{d}_K \left[ \int \phi_f^* \phi_i d\tau_{el} \right] \chi_i d\tau_K. \end{aligned} \quad (\text{GB.28})$$

Bei Dipolübergängen zwischen zwei gleichen elektronischen Zuständen, d.h.  $\phi_i = \phi_f$ , vereinfacht sich das Matrixelement zu

$$\hat{D}_{ik} = \int \chi_f^* \hat{d}_K \chi_i d\tau_K, \quad (\text{GB.29})$$

das heißt die Rotationsschwingungsübergänge innerhalb eines elektronischen Zustands werden durch das Dipolelement  $\hat{d}_K$  und durch die Wellenfunktion  $\chi$  des Kerngerüsts bestimmt.

Bei Übergängen zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen, d.h.  $\phi_i \neq \phi_f$ , ist das Matrixelement gegeben durch:

$$\hat{D}_{ik} = \int \chi_f^* \hat{D}_{if}^{el} \chi_i d\tau_K \quad \text{und} \quad \hat{D}_{if}^{el} = \int \phi_f^* \hat{d}_{el} \phi_i d\tau_{el}. \quad (\text{GB.30})$$

Das heißt die elektronischen Übergänge sind abhängig vom Dipolelement des Elektrons sowie von den elektronischen Wellenfunktionen und den Wellenfunktionen des Kerngerüsts. Durch Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung folgt für den spontanen elektronischen Dipolübergang die Übergangswahrscheinlichkeit in erster Näherung:

$$\begin{aligned} W_{fi} &\sim |\hat{D}_{if}^{el}(R_{eq})|^2 \cdot \left| \int \psi_{vib}(v'') \psi_{vib}(v') dR \right|^2 \cdot \left| \int \int Y_{J''}^{M''} Y_{J'}^{M'} \sin \Theta d\Theta d\phi \right|^2 \\ &= |\hat{D}_{if}^{el}(R_{eq})|^2 \cdot q_{v''v} \cdot S_{J''J'} \end{aligned} \quad (\text{GB.31})$$

mit der Wellenfunktion  $\psi_{vib}$  des Schwingungsanteils und der Wellenfunktion des Rotationsanteils, gegeben durch die Kugelflächenfunktionen  $Y$ .  $M$  beschreibt die Projektion des Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  auf die z-Achse:  $\langle \vec{J}_z \rangle = \hbar M$ . In nullter Ordnung ist das elektronische

Dipolmatrixelement  $\hat{D}_{if}^{el}(R_e)$  durch den Gleichgewichtsabstand  $R_{eq}$  der Kerne zueinander gegeben und unabhängig vom tatsächlichen Kernabstand  $R$ . Die Franck-Condon-Faktoren:

$$q_{v''v} = \left| \int \psi_{vib}(v'') \psi_{vib}(v') dR \right|^2 \quad (\text{GB.32})$$

beschreiben die Überlappung der Vibrationswellenfunktionen  $\psi_{vib}(v'')$  und  $\psi_{vib}(v')$  und geben die relativen Intensitäten der vibronischen Zustände innerhalb eines elektronischen Zustands an. Die Hönl-London-Faktoren:

$$S_{J''J'} = \left| \int \int Y_{J''}^{M''} Y_{J'}^{M'} \sin \Theta d\Theta d\phi \right|^2 \quad (\text{GB.33})$$

stehen für die Überlappung der Rotationszustände und geben die relativen Linienstärken innerhalb eines bestimmten elektronischen Übergangs und einer bestimmten Schwingungsbande an. Die Energie eines elektronischen Übergangs liegt im allgemeinen im sichtbaren Wellenlängenbereich.

## B.6 Auswahlregeln

Mögliche Zustandsänderungen zwischen zwei Übergänge werden durch die Auswahlregeln beschreiben. Sie ergeben sich durch die nähere Betrachtung des Übergangsmatrixelements, gegeben durch die Gleichung GB.31. Für rovibronische Dipolübergänge eines leichten, zweiatomigen Moleküls gelten folgende Auswahlregeln:

- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
- $\Delta S = 0$  (gilt nicht mehr für Kerne mit hohen Ladungszahlen)
- $\Delta\Sigma = 0$
- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1, 0 \rightarrow 0$  verboten
- $\Delta K = 0, \pm 1, \Delta K = 0$  verboten für  $\Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 0$ .

Die Auswahlregeln haben nur dann strenge Gültigkeit, wenn sowohl der Ausgangs- als auch der Endzustand durch den gleichen Kopplungsfall beschrieben werden, in dem auch die Quantenzahl definiert ist. Es können Übergänge auftreten, die die Auswahlregel der nicht definierten Quantenzahl verletzen, solange  $\Delta J = 0, \pm 1$  erfüllt ist.

### B.6.1 Franck-Condon-Prinzip

Der Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen findet im Vergleich zur Positions- und Geschwindigkeitsänderung der Kerne schnell statt. Da der Impuls des Photons klein gegenüber dem der schwingenden Kerne ist, bleibt somit die kinetische Energie  $T$  der Kerne während des Übergangs konstant. Im Potentialdiagramm der Abb. B.3a) geschieht der Übergang somit bei festem Kernabstand.



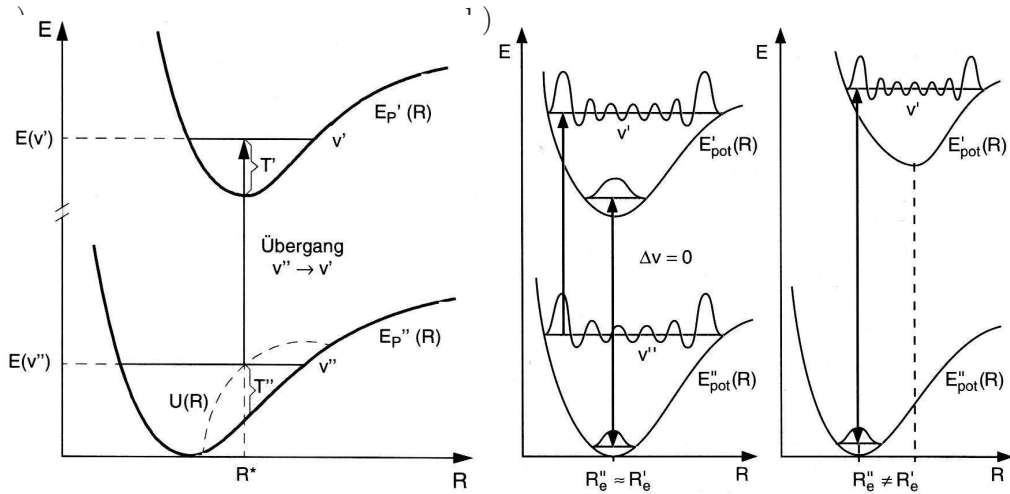


Abbildung B.3: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips.

- a) Elektronischer Übergang zwischen zwei Potentialkurven bei  $R^* = \text{const.}$  Der Schnittpunkt mit dem Mulliken'schen Differenzpotential entspricht dem bevorzugten Schwingungsübergang. Entnommen aus Demtröder (2003).
- b) Darstellung der bevorzugten Schwingungsübergänge. Links: Bei ähnlichen Potentialkurven und  $R'' \approx R'$  sind Übergänge mit  $\Delta v = 0$  bevorzugt. Rechts: Bei gegeneinander verschobenen Potentialkurven ( $R'' \neq R'$ ) sind Übergänge mit  $\Delta v \neq 0$  begünstigt. Entnommen aus Demtröder (2000).

Die Gesamtenergie des Systems ist erhalten und es gilt:

$$h\nu = E(v') - E(v'') = E_p'(R^*) - E_p''(R^*). \quad (\text{GB.34})$$

Durch Einführung des Mulliken'schen Differenzpotentials

$$U(R) = E_p''(R) + E(v') - E_p'(R) \quad (\text{GB.35})$$

folgt aus der Energieerhaltung für die kinetische Energie der beiden Zustände  $T''(R^*) = T'(R^*)$ :

$$U(R^*) = E(v''), \quad (\text{GB.36})$$

das heißt der Übergang des Elektrons findet beim Kernabstand  $R^*$  statt, bei dem das Differenzpotential die Energiekurve  $E(v'')$  schneidet. Die quantenmechanische Betrachtung liefert für die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs  $v' \rightarrow v''$  im Intervall  $|R \pm dR|$ :

$$W_{v''v'}(R)dR = \frac{\psi_{vib}(v')(R) \cdot \psi_{vib}(v'')(R)}{\int \psi_{vib}(v')(R) \cdot \psi_{vib}(v'')(R) dR} \quad (\text{GB.37})$$

mit einem Maximum bei  $R = R^*$ .

Zeigen die Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände einen ähnlichen Verlauf und liegen ihre Minima beim gleichen Kernabstand, so sind die Franck-Condon-Übergänge mit  $\Delta v = v' - v'' = 0$  maximal (s. Abbildung B.3b). Bei ähnlichen Potentialkurven, die gegeneinander verschoben sind, werden die Übergänge zu größeren Werten von  $\Delta v$  bevorzugt.

## B.7 Thermische Besetzung der Energieniveaus

Die Intensität der Spektrallinien ist von der Übergangswahrscheinlichkeit, ausgedrückt durch die Franck-Condon- und Hönl-London-Faktoren (s. Gleichung GB.32 und GB.33) und der Besetzungsdichte  $N_i$  der am Übergang beteiligten Energieniveaus abhängig. Bei Emissionsübergängen ist die Besetzung des oberen Niveaus ausschlaggebend.

Die Besetzungsdichte ist abhängig von der Temperatur  $T$  und vom statistischen Gewicht  $g_i$  des Zustands und genügt der Boltzmann-Verteilung:

$$N_i = g_i \frac{N}{Z} e^{-E_i/(k_B T)}. \quad (\text{GB.38})$$

Das statische Gewicht  $g$  gibt die Anzahl der energetisch gleichen, entarteten Unterniveaus eines molekularen Zustands an.  $N$  beschreibt die Gesamtdichte der Moleküle mit  $N = \sum_i N_i$  und  $Z = \sum_i g_i e^{-E_i/(k_B T)}$  die Zustandssumme.

Die thermische Besetzungsdichte bei Rotationszuständen lautet:

$$\begin{aligned} N_{i,rot}(J) &= (2J + 1) \frac{N_v}{Z_{rot}} e^{-E_{rot}(J)/(k_B T)} \\ &= (2J + 1) \frac{N_v}{Z_{rot}} e^{-h c B J(J+1)/(k_B T) + \dots} \end{aligned} \quad (\text{GB.39})$$

mit der Besetzungsdichte  $N_v$  im Schwingungsniveaus  $v$ .

Für Schwingungszustände ist die Besetzungsdichte gegeben durch:

$$N_{i,vib}(v) = \frac{N}{Z_v} e^{-E_{vib}(v)/(k_B T)} = \frac{N}{Z_v} e^{-h c \omega_e (v + \frac{1}{2})/(k_B T) + \dots} \quad (\text{GB.40})$$

mit dem statistischen Gewicht  $g_v = 1$ , da die Schwingungsniveaus eines zweiatomigen Moleküls nur einen Freiheitsgrad besitzen.

Zusammenfassend ergibt sich für die Besetzungsdichte eines Rotationsschwingungsniveaus:

$$N_i(v, J) = (2J + 1) \frac{N_v}{Z_{rot} Z_v} e^{-h c (E_{rot}(J) + E_{vib}(v))/(k_B T) + \dots}. \quad (\text{GB.41})$$

## B.8 Nomenklatur

Für die Bezeichnung elektronischer Zustände zweiatomiger Moleküle wird im allgemeinen die folgende Nomenklatur verwendet:

$$Y^{M_S} \Lambda_{\Omega}^{\pm} \quad (\text{GB.42})$$

mit der Spinmultiplizität  $M_S = 2S + 1$ ,  $\Omega = \Lambda + \Sigma$  und der Parität  $\pm$ . Die z-Komponenten  $\Lambda$  der Bahndrehimpulsquantenzahl werden analog zu den Atomen mit griechischen Buchstaben bezeichnet:  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$  für  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ . Die Variable  $Y$  beschreibt die Hauptquantenzahl des elektronisch angeregten Zustands, hierbei steht  $Y = X$  für den Grundzustand,  $Y = A, B, \dots$  für den ersten, zweiten, usw. elektronischen Zustand.

Rovibronische Übergänge mit  $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$  werden mit O, P, Q, R-Zweige benannt:

$$\Delta K = -2: \text{O-Zweig,}$$

$$\Delta K = -1: \text{P-Zweig,}$$

$\Delta K = 0$ : Q-Zweig,

$\Delta K = +1$ : R-Zweig,

$\Delta K = +2$ : S-Zweig.

Rotationszustände im  ${}^2\Sigma$ -Niveau werden mit  $F_i(K)$  mit  $i \in \{1, 2\}$  bezeichnet. Für  $K > S$  tritt hier eine  $\gamma$ -Aufspaltung der Energieniveaus auf:

$$i = 1 : \quad K + \frac{1}{2}, \quad (\text{GB.43})$$

$$i = 2 : \quad K - \frac{1}{2}, \quad (\text{GB.44})$$

Rotationszustände im  ${}^2\Pi_{K+\frac{1}{2}}$ -Niveau werden mit  $f_1(K)$  und im  ${}^2\Pi_{K-\frac{1}{2}}$ -Niveau werden mit  $f_2(K)$  bezeichnet. Aufgrund der  $\Lambda$ -Verdopplung ist jeder Zustand in zwei Niveaus aufgespalten, wobei der energetisch höherliegende mit  $f'_i(K)$  gekennzeichnet wird. Die Parität des jeweiligen Zustands wird mit  $+/-$  geschrieben. Im allgemeinen werden die Quantenzahlen des niedriger energetischen elektronischen Zustands mit  $q''$ , die des höher energetischen Zustands mit  $q'$  bezeichnet.

## B.9 OH-Radikal

Der elektronische Grundzustand des OH-Radikals  $X^2\Pi$  besitzt die Elektronenkonfiguration  $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (\pi^+)^2 (\pi^-)^1$  (Freeman, 1958) mit einem ungepaarten Elektronenpaar im  $\pi$ -Orbital. Im Grundzustand ist der Bahndrehimpuls  $\Lambda = 1$  und die Spinmultiplizität 2, so daß eine Feinstrukturaufspaltung in zwei Zustände  ${}^2\Pi_{3/2}$  und  ${}^2\Pi_{1/2}$  stattfindet. Die Wechselwirkung zwischen den Rotationszuständen des  $\Pi$ -Niveaus mit dem Rotationszuständen des  $\Sigma$ -Niveaus führt zur  $\Lambda$ -Verdopplung der Rotationszustände. Für niedrige Rotationszahlen  $N$  wird der Grundzustand durch den Hund'schen Kopplungsfall (a) beschrieben. Für höhere Rotationszahlen  $N$  beschreibt der Hund'sche Kopplungsfall (b) den Grundzustand des Radikals.

Der erste elektronisch angeregte Zustand  $A^2\Sigma^+$  besitzt ein ungepaartes Elektron in einem  $\sigma$ -Orbital  $((1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^1 (\pi^+)^2 (\pi^-)^2)$ , daß heißt der Bahndrehimpuls beträgt  $\Lambda = 0$ , so daß der Hund'sche Kopplungsfall (b) gilt. Die Spin-Rotationswechselwirkung bewirkt die  $\gamma$ -Aufspaltung für  $K > S$  in zwei Energiezustände.

Für den elektronischen Übergang  $X^2\Pi(v'' = 0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v' = 0)$  sind folgende rovibronische Übergänge möglich:

$$O_{12}(K) = F_1(K - 2) - f'_2(K), \quad (\text{GB.45a})$$

$$P_1(K) = F_1(K - 1) - f_1(K), \quad (\text{GB.45b})$$

$$P_2(K) = F_2(K - 1) - f_2(K), \quad (\text{GB.45c})$$

$$P_{12}(K) = F_1(K - 1) - f_2(K), \quad (\text{GB.45d})$$

$$Q_1(K) = F_1(K) - f'_1(K), \quad (\text{GB.45e})$$

$$Q_{21}(K) = F_2(K) - f'_1(K), \quad (\text{GB.45f})$$

$$Q_2(K) = F_2(K) - f'_2(K), \quad (\text{GB.45g})$$

$$Q_{12}(K) = F_1(K) - f'_2(K), \quad (\text{GB.45h})$$

$$R_1(K) = F_1(K + 1) - f_1(K), \quad (\text{GB.45i})$$

$$R_{21}(K) = F_2(K + 1) - f_1(K), \quad (\text{GB.45j})$$

$$R_2(K) = F_2(K + 1) - f_2(K), \quad (\text{GB.45k})$$

$$S_{21}(K) = F_2(K + 2) - f'_1(K). \quad (\text{GB.45l})$$

Als Hauptzweige werden die Übergänge bezeichnet, die den Auswahlregeln mit  $\Delta J = \Delta N$  folgen und  $K + \frac{1}{2}$  erhalten. Diese werden in der Regel mit nur einem Index bezeichnet. Für  $\Delta J \neq \Delta N$  treten die Satellitenzweige auf, die ähnliche Energien wie die entsprechenden Hauptzweige besitzen, aber geringere Intensitäten aufweisen.

Die elektronischen Übergänge der Schwingungsbande  $X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$  nach  $A^2\Sigma^+(v' = 0)$  zeigen Spektrallinien mit hoher Intensität. Dies beruht auf den ähnlichen Potentialverläufen beider elektronischer Zustände und der wenig verschobenen Position der Potentialminima (siehe Abbildung B.4), so daß die Überlappung der Wellenfunktionen gemäß dem Franck-Condon-Prinzip maximal ist.

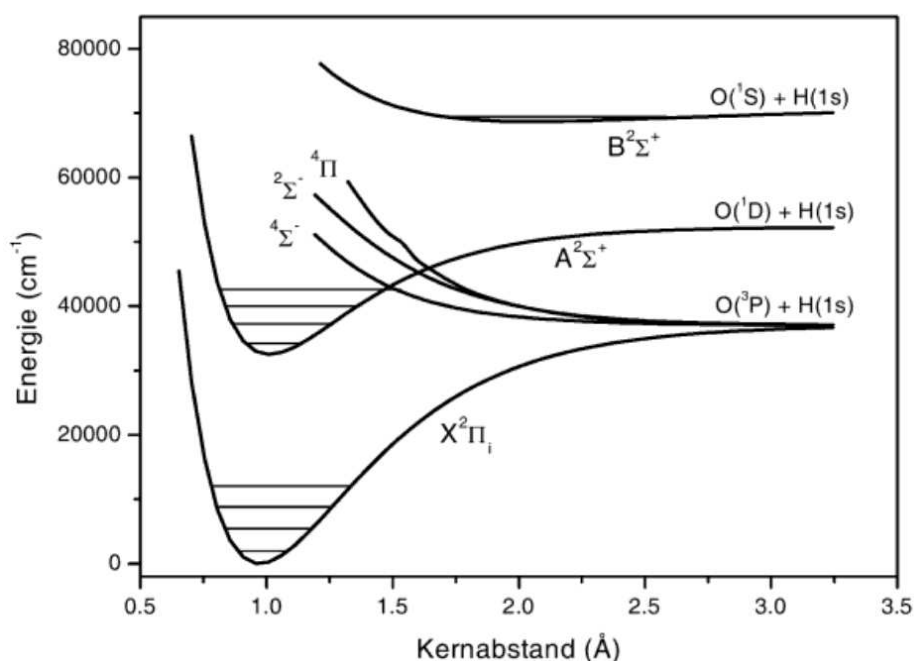


Abbildung B.4: Energiediagramm des OH-Radikals. Entnommen aus Lenhard (2005).

## C Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) basiert auf dem Übergang der Atome oder Moleküle in einen angeregten Energiezustand über die Absorption von Photonen der Energie  $\Delta E = h\nu$  und der Emission von Photonen beim Übergang zurück in den Grundzustand, deren Fluoreszenz detektiert wird. Neben der Emission von Photonen verliert ein Teil der angeregten Moleküle ihre Energie strahlungsfrei über inelastische Stoßprozesse mit den umgebenden Teilchen und verringert dadurch die Fluoreszenzausbeute. Weitere Prozesse sind intermolekularer Energietransfer, Dissoziation, Ionisation und intramolekulare Umordnung, die bei der Detektion von OH-Radikalen mit HORUS aufgrund der Molekülstruktur und der zu niedrigen Anregungsenergie nicht berücksichtigt werden.

Abb. C.1 zeigt die Übergänge, die zwischen zwei Energieniveaus stattfinden. Der Grund-

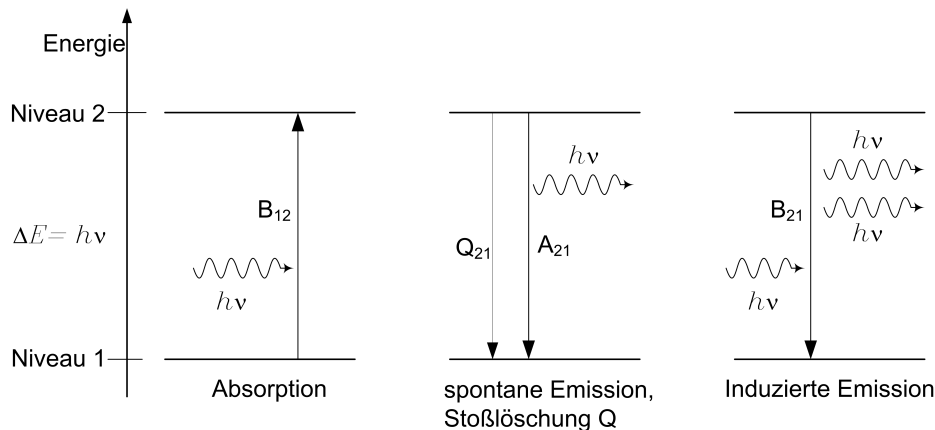


Abbildung C.1: Schematische Darstellung des Zwei-Niveau-Modells und mögliche Übergangsprozesse.

zustand ist als Niveau 1 bezeichnet, der angeregte Zustand als Niveau 2. Der Übergang in den angeregten Zustand ist abhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit, gegeben über den Einsteinkoeffizienten der Absorption  $B_{12}$  und der Energiedichte des Strahlungsfeldes  $\rho_\nu$ . Die Relaxation in den Grundzustand findet über spontane Emission mit dem Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission  $A_{21}$ , dem strahlungslosen Übergang durch Stoßprozesse mit der Stoßrate  $Q_{12}$  und über induzierte Emission, die über die Energiedichte des Strahlungsfeldes und dem Einsteinkoeffizienten der induzierten Emission  $B_{21}$  gegeben ist, statt.

Die Intensität des LIF-Signals ist gegeben durch:

$$S_F = h\nu N_2 A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} V \eta, \quad (\text{GC.1})$$

mit der Teilchendichte im angeregten Energieniveau  $N_2$ , dem Raumwinkel der Detektion  $\Omega$ , dem Nachweisvolumen  $V$ , gegeben durch das Produkt des Laserstrahldurchmessers und

der effektiven optischen Weglänge, der Nachweiseffizienz  $\eta$  des Detektionssystems und der Optik. Für die Besetzungsdichten der beiden Zustände  $N_1$  und  $N_2$  gilt:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -N_1(t) b_{12} + N_2(t) (b_{21} + A_{21} + Q_{21}), \quad (\text{GC.2})$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1(t) b_{12} - N_2(t) (b_{21} + A_{21} + Q_{21}), \quad (\text{GC.3})$$

wobei  $\rho_\nu$  die spektrale Energiedichte bezeichnet und  $b_{ij} = \frac{B_{ij} \rho_\nu}{c}$ . Daraus ergibt sich die Besetzungsdichte  $N_2$  des Niveaus 2:

$$N_2(t) = \frac{b_{12} N}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} \left( 1 - e^{-(b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}) t} \right) \quad (\text{GC.4})$$

mit den Randbedingungen  $N_1(t=0) = N_1^0$ ,  $N_2(t=0) = 0$  und  $N = N_1(t) + N_2(t)$ . Im Gleichgewichtszustand ( $t \rightarrow \infty$ ) lautet die LIF-Signalintensität (s. Gleichung GC.1):

$$S_F = h \nu N_1^0 \frac{\Omega}{4\pi} V \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{A_{21}}{1 + \frac{\rho_{sat}}{\rho_\nu(\nu)}} \eta, \quad (\text{GC.5})$$

mit der Sättigungsintensität  $\rho_{sat}$ :

$$\rho_{sat} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} c. \quad (\text{GC.6})$$

Es werden zwei Fälle der LIF-Spektroskopie unterschieden:

- Sättigungs-LIF mit  $\rho_\nu \gg \rho_{sat}$ : hieraus folgt, daß das LIF-Signal (s. Gleichung GC.5) unabhängig von der einfallenden Energiedichte  $\rho_\nu$  ist.
- Lineare LIF mit  $\rho_\nu \ll \rho_{sat}$ : die LIF-Signalintensität (s. Gleichung GC.5) ist proportional zur einfallenden Energiedichte  $\rho_\nu$ :

$$S_F = \frac{h \nu}{c} N_1^0 \frac{\Omega}{4\pi} V \rho_\nu B_{12} \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \eta. \quad (\text{GC.7})$$

Bei den Messungen der OH-Konzentrationen mit HORUS wird die lineare LIF-Spektroskopie verwendet.

Die Gleichung GC.7 zur Beschreibung des LIF-Signals benötigt die Berücksichtigung der Besetzung des Zustands  $N_1(t=0)$  in Abhängigkeit der Temperatur. Diese ist über den Boltzmannkorrekturfaktor  $f_B$  gegeben, welcher über die Boltzmannverteilung beschrieben wird:

$$N_1^0(T) = N f_B = g_1 \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (\text{GC.8})$$

mit der Zustandssumme  $Z = \sum_i g_i e^{-E_i/(k_B T)}$ , der Entartung  $g_i$  der Zustände und der Boltzmannkonstante  $k_B$ .

Die Überlappung der Laserlinie und der Absorptionslinie beeinflusst die Intensität des Signals und wird durch den Überlappungskoeffizient  $\kappa$  berücksichtigt:

$$\kappa(T) = \frac{1}{\Delta\nu_L} \int_\nu \rho_\nu(\nu) b_\nu(\nu, T) d\nu, \quad (\text{GC.9})$$

---

mit der Normierung

$$\frac{1}{\Delta\nu_L} \int_{\nu} \rho_{\nu}(\nu) d\nu = 1, \quad (\text{GC.10})$$

$$\int_{\nu} b_{\nu}(\nu, T) d\nu = 1, \quad (\text{GC.11})$$

und der Halbwertsbreite  $\Delta\nu_L$  des spektralen Laserprofils und des spektralen Absorptionsprofils  $b_{\nu}(\nu, T)$ .

Durch Einführung der Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F = \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$  ist die Intensität des Fluoreszenzsignals (GC.7) gegeben durch:

$$S_F = \frac{h\nu}{c} N \frac{\Omega}{4\pi} V \rho_{\nu} \eta B_{12} f_B \kappa \Phi_F. \quad (\text{GC.12})$$

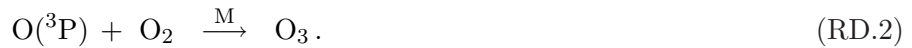
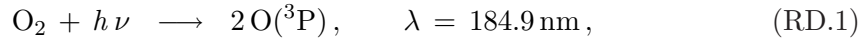




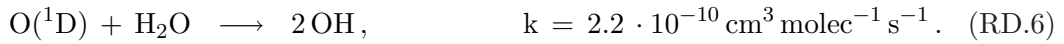
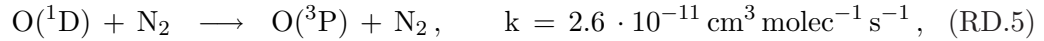
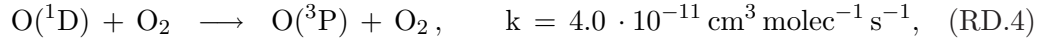
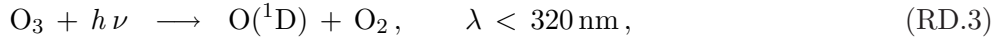
# D Reaktionen innerhalb der Kalibrationsreaktionskammer

## D.1 Photolyse von Ozon

Innerhalb der Reaktionskammer, die zur Kalibration von HORUS verwendet wird, kann durch Photolyse von Ozon und darauffolgender Reaktion mit Wasser OH-Radikale, zusätzlich zur Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  (s. Reaktion R2.10), gebildet werden. Ozon entsteht hierbei durch Sauerstoffphotolyse bei 184.9 nm:



$\text{O}_3$  photolysiert bei einer Wellenlänge  $< 320$  nm unter Bildung von angeregten Sauerstoffatomen zu  $\text{O}({}^1\text{D})$ . Diese reagieren mit  $\text{O}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Molekülen zu  $\text{O}({}^3\text{P})$  oder bilden mit Wasser OH-Radikale (Atkinson et al., 2004):



Bei der zur Kalibration verwendeten UV-Lampe handelt es sich um eine Quecksilberdampfampe, die gemäß dem Spektrum von Quecksilber unterschiedliche Emissionslinien aufweist. Das Spektrum sowie die relativen Intensitäten der Hg-Lampe (Lot-Oriel, Typ: 6035 / LSP035) sind in Abbildung D.1 wiedergegeben. Die Intensität der Emissionslinie bei 253.6 nm ( $\Phi^{253.6}$ ) ist um ca. 35 stärker als die von 184.9 nm ( $\Phi^{184.9}$ ) und der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{O}_3+h\nu} = 1154 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Atkinson et al., 2004) um ca. 160 mal größer als der von Wasser mit  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}+h\nu} = 7.2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Heard und Pilling, 2003). Die Quantenausbeuten liegen bei  $y_{\text{O}_3+h\nu}^{253.6} = 0.9$  und  $y_{\text{H}_2\text{O}+h\nu}^{184.9} = 1.0$  (Atkinson et al., 2004). Die gebildete Ozonkonzentration ergibt sich aus:

$$c(\text{O}_3) = 2 \sigma_{\text{O}_2+h\nu} y_{\text{O}_2+h\nu} \Phi^{184.9} c(\text{O}_2) t. \quad (\text{GD.1})$$

Für die durchgeführte Kalibration betrug die Aufenthaltsdauer unter der Lampe  $t \approx 11$  ms und der aktinischen Fluß der Hg-Lampe lag bei  $\Phi^{184.9} = 7.77 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Mit  $\sigma_{\text{O}_2+h\nu} = 1.23 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  und  $y_{\text{O}_2+h\nu} = 1$  (Hofzumahaus et al., 1997) ergibt sich eine maximale Ozonkonzentration von  $c(\text{O}_3) = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ molec cm}^{-3}$ .

Der Einfluß der Ozonphotolyse auf die OH-Bildung im Vergleich zur OH-Bildung über die Photolyse von Wasser bei 184.9 nm ist gegeben durch:

$$\frac{c(\text{OH})_{\text{O}({}^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}}}{c(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}+h\nu}} = b_{\text{O}({}^1\text{D})\rightarrow\text{OH}} \frac{\sigma_{\text{O}_3+h\nu}^{253} \Phi^{253} y_{\text{O}_3+h\nu}^{253} c(\text{O}_3)}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}+h\nu}^{184} \Phi^{185} y_{\text{H}_2\text{O}+h\nu}^{185} c(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{GD.2})$$

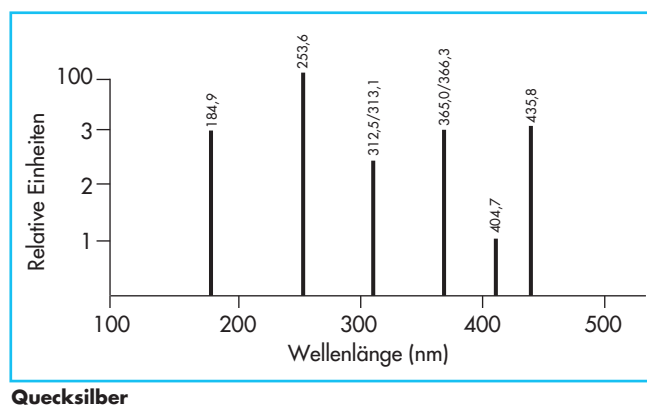


Abbildung D.1: Typische relative Intensitäten der LOT-Oriel Hg-Lampe, aus dem Datenblatt der Pen-Ray Linienstrahler von LOT-Oriel (2005).

mit dem Verzweungsverhältnis:

$$b_{O(^1D) \rightarrow OH} = \frac{c(H_2O) k_{O(^1D)+H_2O}}{c(H_2O) k_{O(^1D)+H_2O} + c(O_2) k_{O(^1D)+O_2} + c(N_2) k_{O(^1D)+N_2}}. \quad (GD.3)$$

Hierbei ist die Photolyse von  $O_3$  der zeitbestimmende Schritt. Für die Kalibrationsreaktionskammer von HORUS ergibt sich mit:

$$\frac{\sigma_{O_3+h\nu}^{253}}{\sigma_{H_2O+h\nu}^{184}} = 160, \quad \frac{\Phi^{253.6}}{\Phi^{184.9}} = 100, \quad \frac{y_{O_3+h\nu}^{253.6}}{y_{H_2O+h\nu}^{184.9}} = 1.8, \quad (GD.4)$$

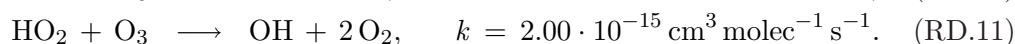
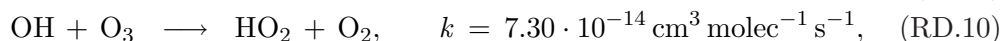
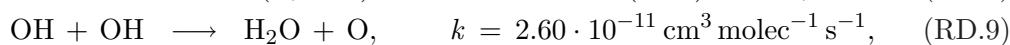
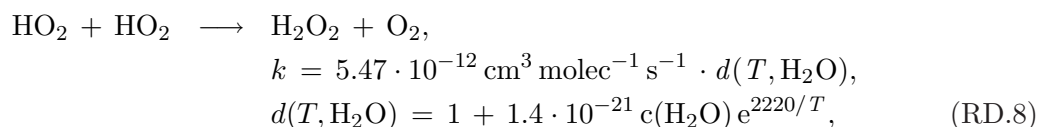
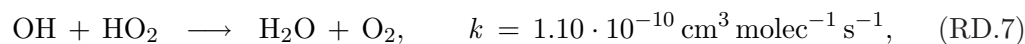
$$(GD.5)$$

und  $c_{max}(O_3) = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ molec cm}^{-3}$  der Anteil der Ozonphotolyse bei der OH-Produktion bei 1 mmol/mol  $H_2O$  zu:

$$\frac{c(OH)_{O(^1D)+H_2O}}{c(OH)_{H_2O+h\nu}} \approx 1\%. \quad (GD.6)$$

## D.2 Radikalsebstreaktionen und Reaktion mit Ozon

Innerhalb der Reaktionskammer können Selbstreaktionen der OH- und  $HO_2$ -Radikale sowie Reaktionen mit Ozon stattfinden:



Die OH-Konzentration innerhalb der Reaktionskammer verringert sich durch die Reaktionen RD.7 bis RD.9. Sie ergibt sich aus der Produktionsrate  $P(\text{OH})$  und der Verlustrate  $L(\text{OH})$ :

$$\frac{dc(\text{OH})}{dt} = P(\text{OH}) - L(\text{OH}), \quad (\text{GD.7})$$

$$\implies \frac{dc(\text{OH})}{dt} - b + k c(\text{OH}) = 0 \quad (\text{GD.8})$$

mit  $b = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} c(\text{H}_2\text{O}) y \Phi t$  und der Summe  $k$  der Reaktionskonstanten der Reaktionen RD.7, RD.8 und RD.9. Dies führt mit der Randbedingung  $c(\text{OH}) = 0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  zu:

$$c_{\text{OH}}^{\text{irradiation}}(t) = \frac{\sqrt{b} \tanh(\sqrt{b k} t)}{\sqrt{k}}. \quad (\text{GD.9})$$

Bei der Kalibration von HORUS ist die Aufenthaltsdauer des Gases unterhalb der Lampe  $t_1 \approx 11$  ms. Danach benötigt das Gas etwa  $t_2 \approx 2$  ms, bevor es die LIF-Düse erreicht. Damit lautet die Gleichung GD.9:

$$c_{\text{OH}}^{\text{no irradiation}}(t) = \frac{c_0}{1 + k c_0 t}, \quad (\text{GD.10})$$

mit  $c_0 = c_{\text{OH}}^{\text{irradiation}}(t = 11 \text{ ms})$ . Für die durchgeführten Kalibrationen führt dies zu einem Verlust von etwa  $3 \cdot 10^7 \text{ molec cm}^{-3}$  durch die Radikalselbstreaktionen RD.7 - RD.9 bei 40 mmol/mol  $\text{H}_2\text{O}$  und  $c_{\text{max}}(\text{O}_3) = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ molec cm}^{-3}$ . Dies entspricht ca. 0.5 % von der durch Wasserphotolyse gebildeten OH-Konzentration.

Die Reaktionen RD.10 und RD.11 mit Ozon sind dabei so langsam, daß sie in der Zeit von 13 ms vernachlässigbar sind. Bei 40 mmol/mol werden ungefähr  $6.5 \cdot 10^9 \text{ molec cm}^{-3}$  OH-Radikale während der Belichtungszeit gebildet, hingegen nur maximal  $6 \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}$  Radikale verloren gehen.

Bei den berechneten Radikalverlusten handelt es sich um konservative Abschätzungen. Sie sind innerhalb der Unsicherheiten der Kalibration vernachlässigbar.



# E Spurengaskonzentrationen während GABRIEL

## E.1 Mittlere Konzentrationen

Spurenstoff	Ozean		Tropischer Regenwald	
	BL	FT	BL	FT
	0 - 1 km	1 - 7 km	0 - 1.5 km	1.5 - 7 km
OH (pptV)	0.38 (0.25)	0.58 (0.18)	0.25 (0.11)	0.49 (0.18)
HO <sub>2</sub> (pptV)	23.5 (5.9)	28.6 (6.1)	46.12 (12.7)	28.5 (8.0)
NO (ppbV)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)	0.02 (0.01)
O <sub>3</sub> (ppbV)	14.7 (3.3)	33.3 (11.0)	18.5 (4.6)	36.9 (9.9)
HCHO (ppbV)	0.52 (0.62)	0.34 (0.44)	1.15 (0.86)	0.36 (0.54)
CO (ppbV)	89.2 (10.7)	100.7 (12.8)	113.9 (13.9)	100.8 (21.7)
ROOH (ppbV)	0.70 (0.27)	0.85 (0.36)	0.96 (0.28)	0.81 (0.25)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppbV)	2.43 (0.95)	3.59 (1.09)	2.41 (1.43)	2.76 (1.37)
Isopren (ppbV)	0.06 (0.20)	-	1.11(0.76)	0.04 (0.12)
MVK + MACR (ppbV)	0.02 (0.02)	0.02 (0.02)	1.02(0.66)	0.14 (0.27)
Aceton (ppbV)	0.47 (0.16)	0.54 (0.25)	0.81(0.24)	0.59 (0.20)
Methanol (ppbV)	1.27 (0.69)	1.82 (0.98)	1.89(0.78)	1.80 (0.70)
$\alpha + \beta$ -Pinene (ppbV)	-	-	0.17(0.10)	0.08 (0.08)

Tabelle E.1: Mittlere gemessene Konzentrationen der Spurengase während den GABRIEL-Flügen. Die  $1\sigma$  Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Nach Lelieveld et al. (2008).

## E.2 Vertikal-Profile

Im folgenden sind die Vertikal-Profile der gemessenen Spurengase während GABRIEL wiedergegeben. Die Daten sind in drei Fälle unterteilt: morgens(8 - 11 LT), mittags (11 - 14 LT) und nachmittags (14 - 17 LT). Dargestellt sind die 500 m-Mittelwerte, die Fehlerbalken kennzeichnen die  $1\sigma$ -Variabilität der Messung.

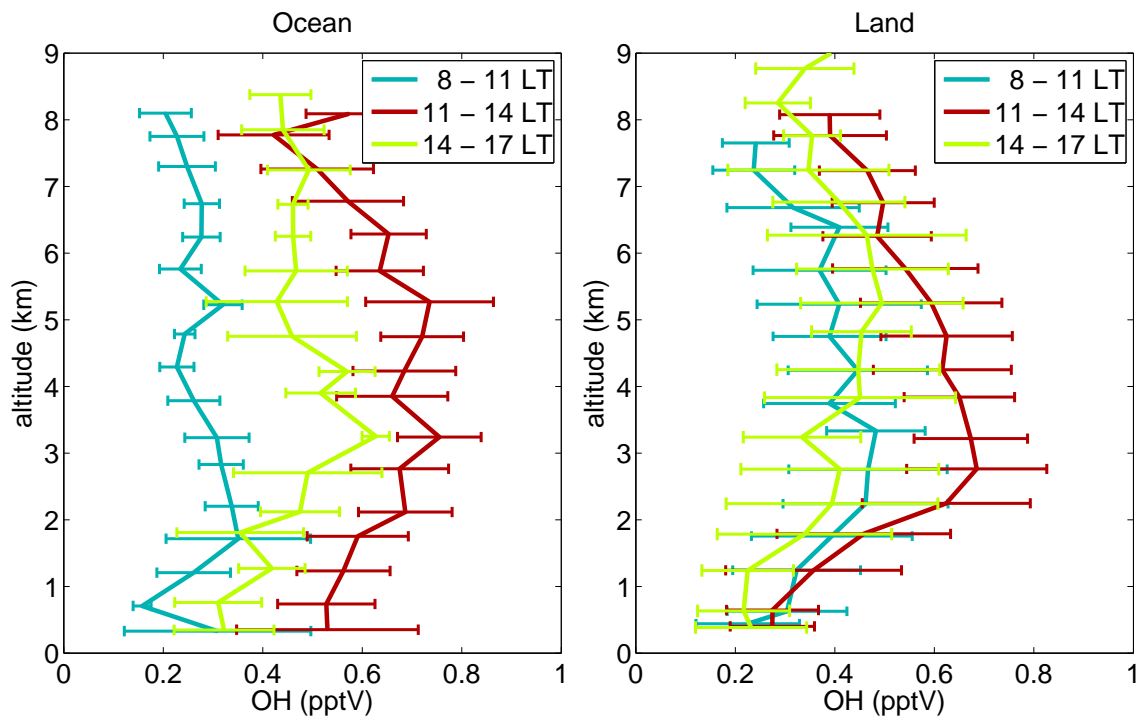


Abbildung E.1: Vertikalprofil für OH.

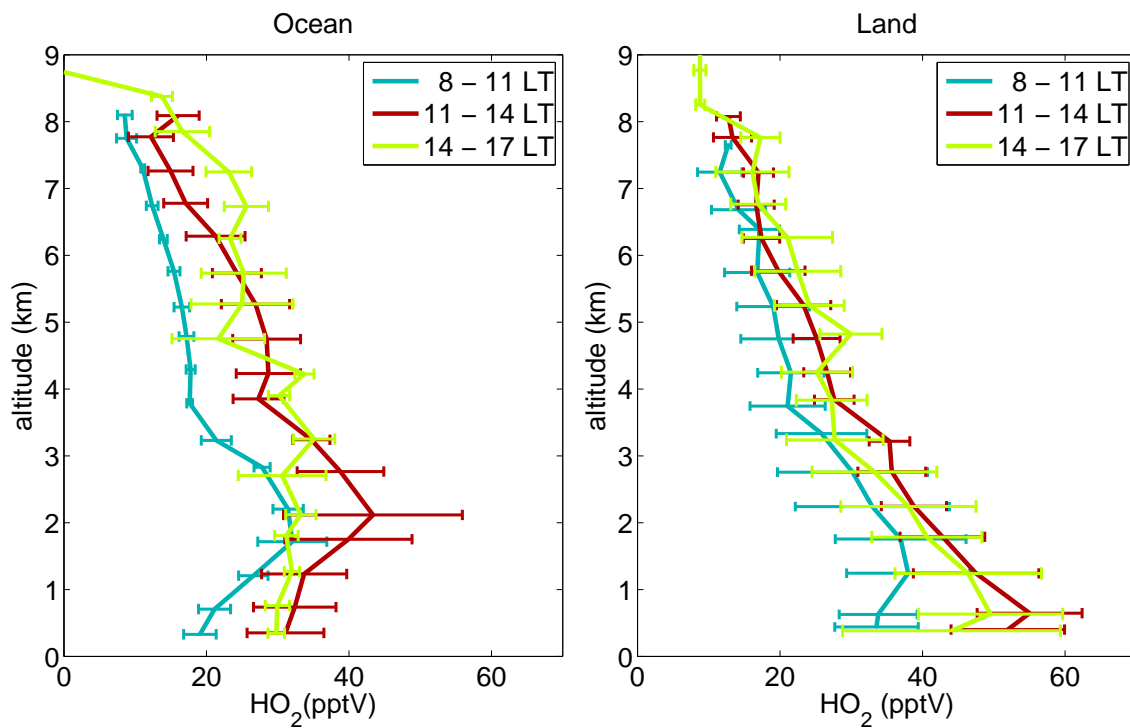


Abbildung E.2: Vertikalprofil für HO<sub>2</sub>.

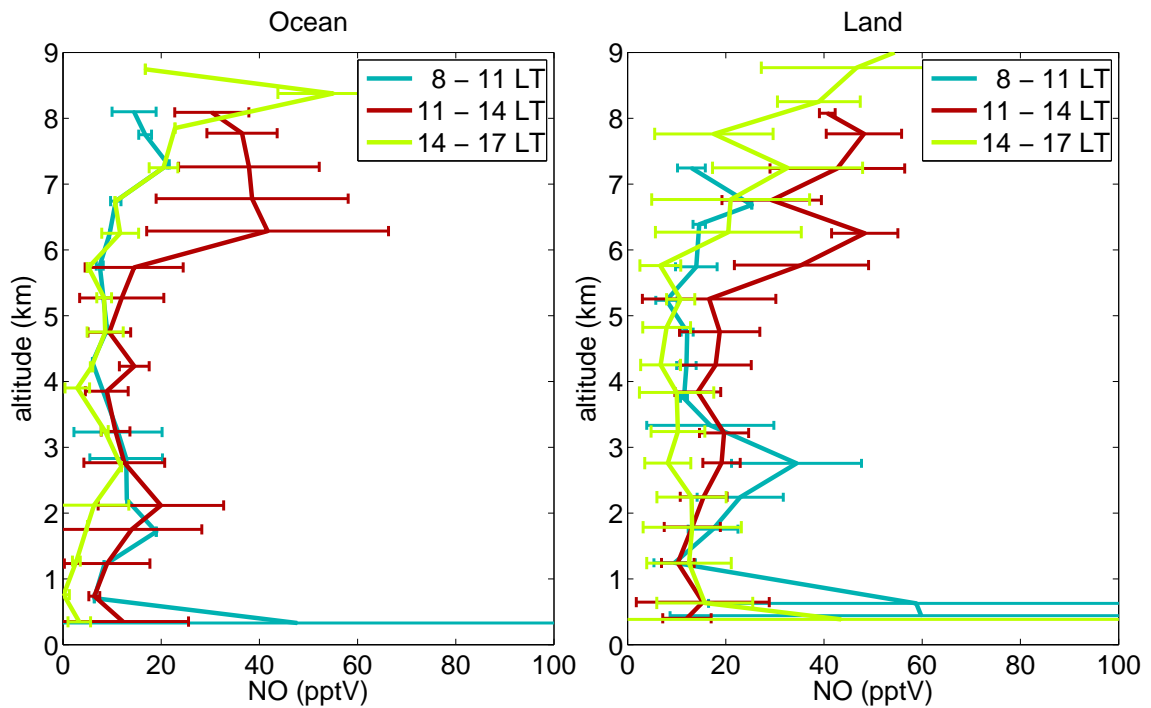
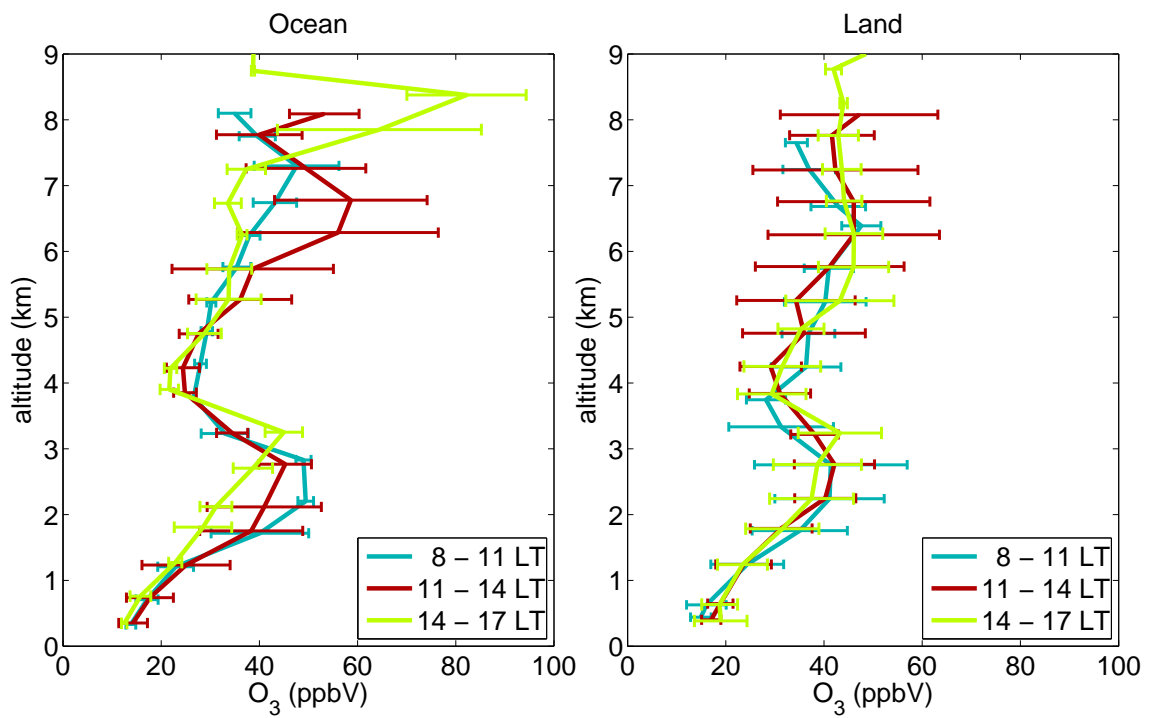


Abbildung E.3: Vertikalprofil für NO.

Abbildung E.4: Vertikalprofil für O<sub>3</sub>.



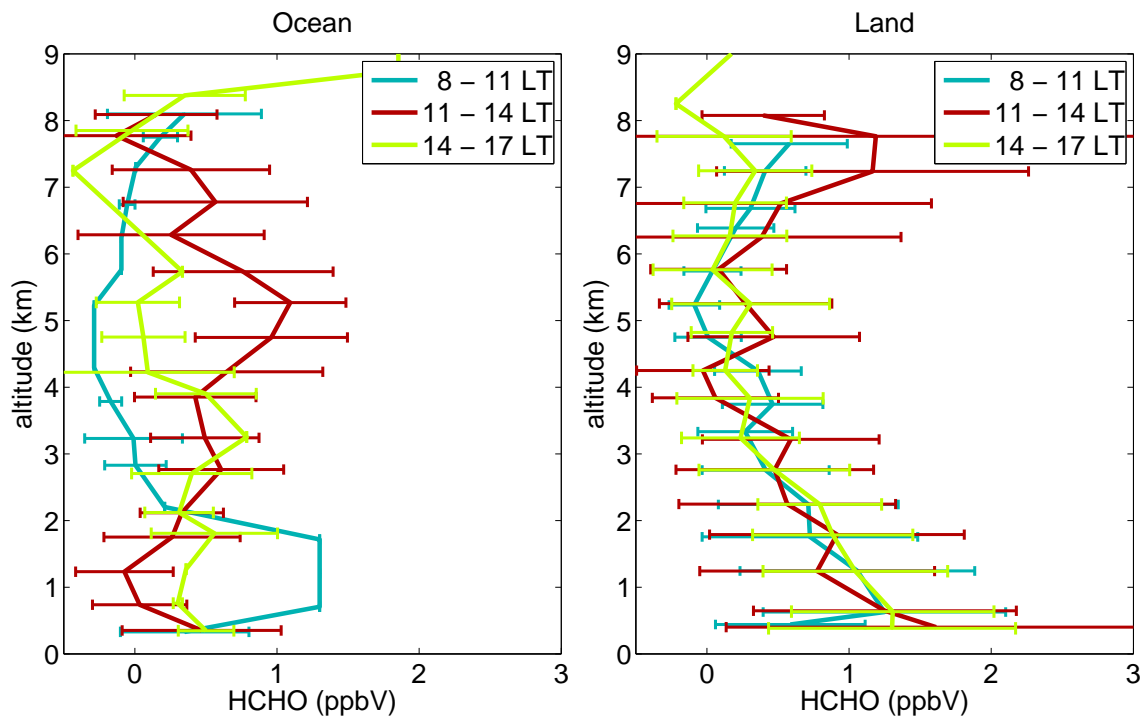


Abbildung E.5: Vertikalprofil für HCHO.

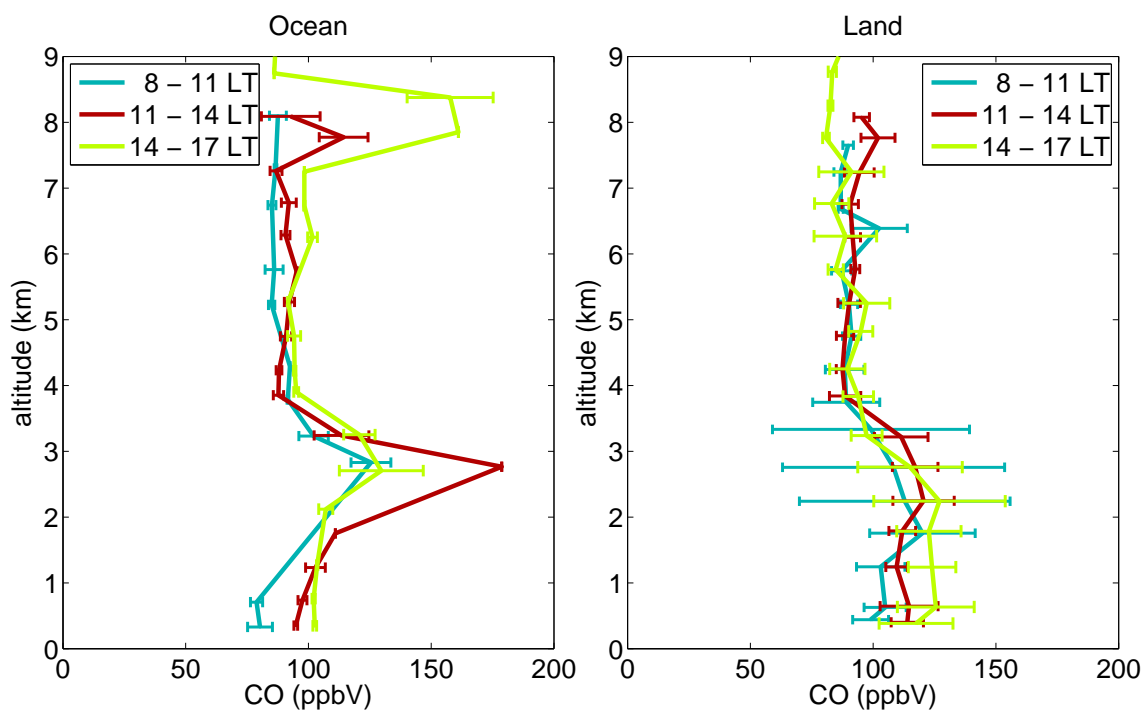


Abbildung E.6: Vertikalprofil für CO.

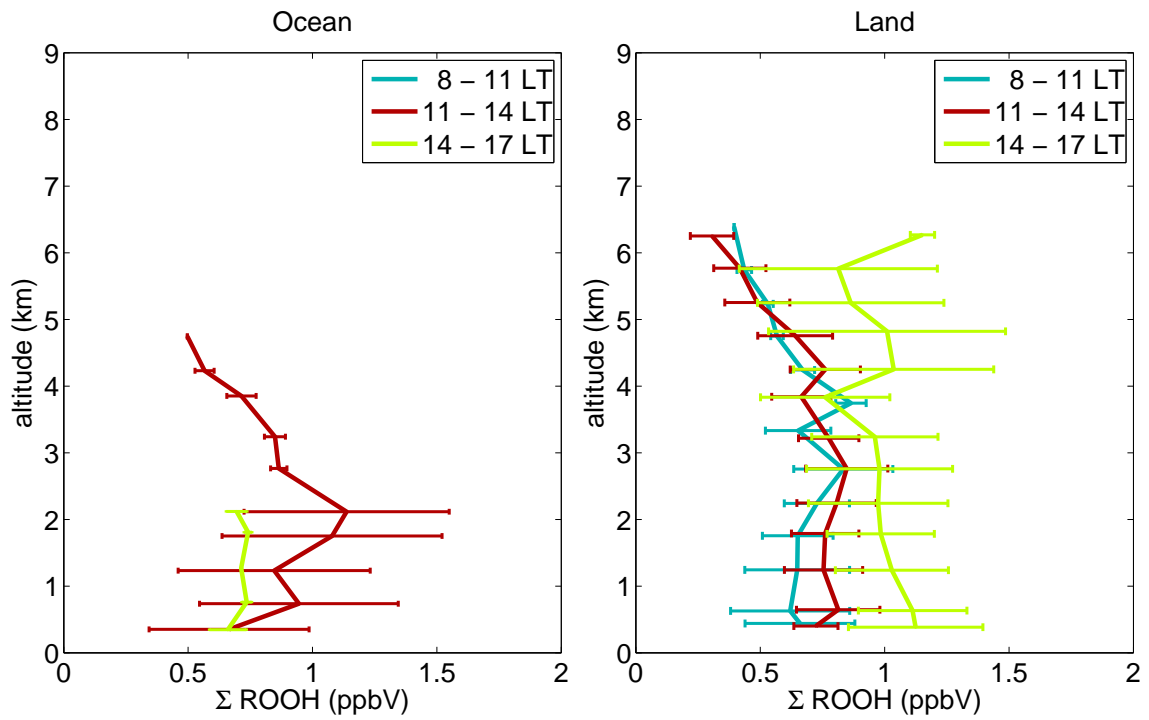


Abbildung E.7: Vertikalprofil für ROOH.

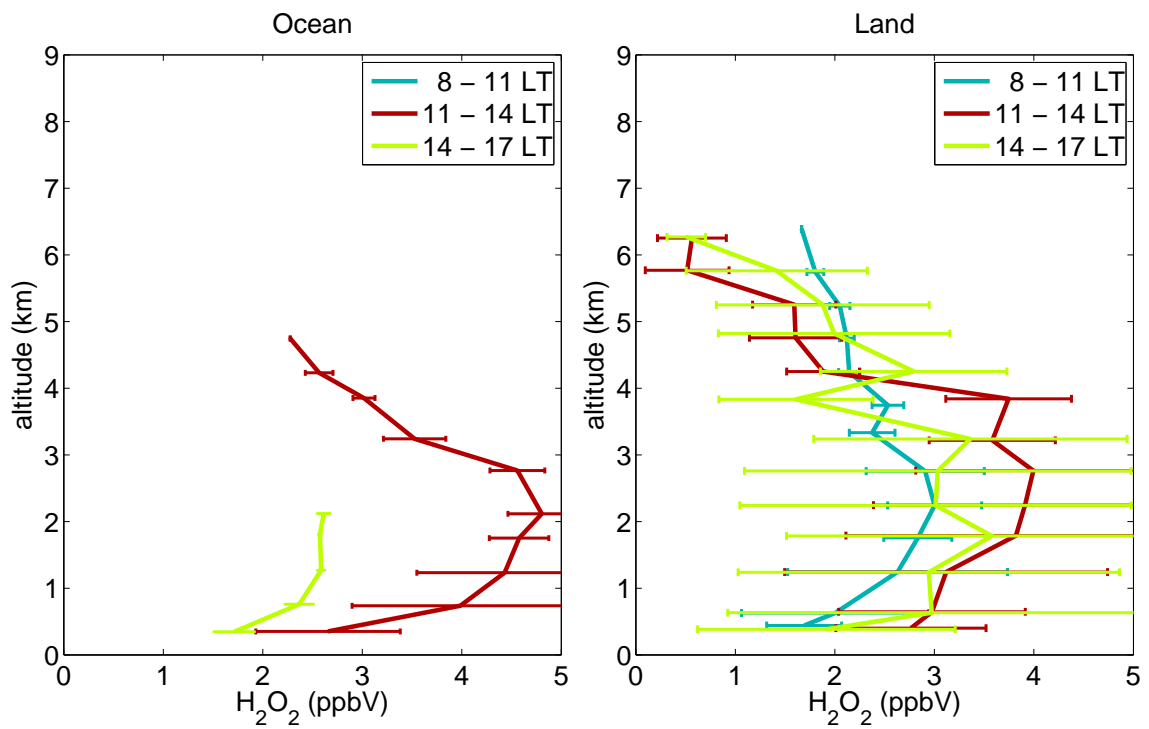


Abbildung E.8: Vertikalprofil für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

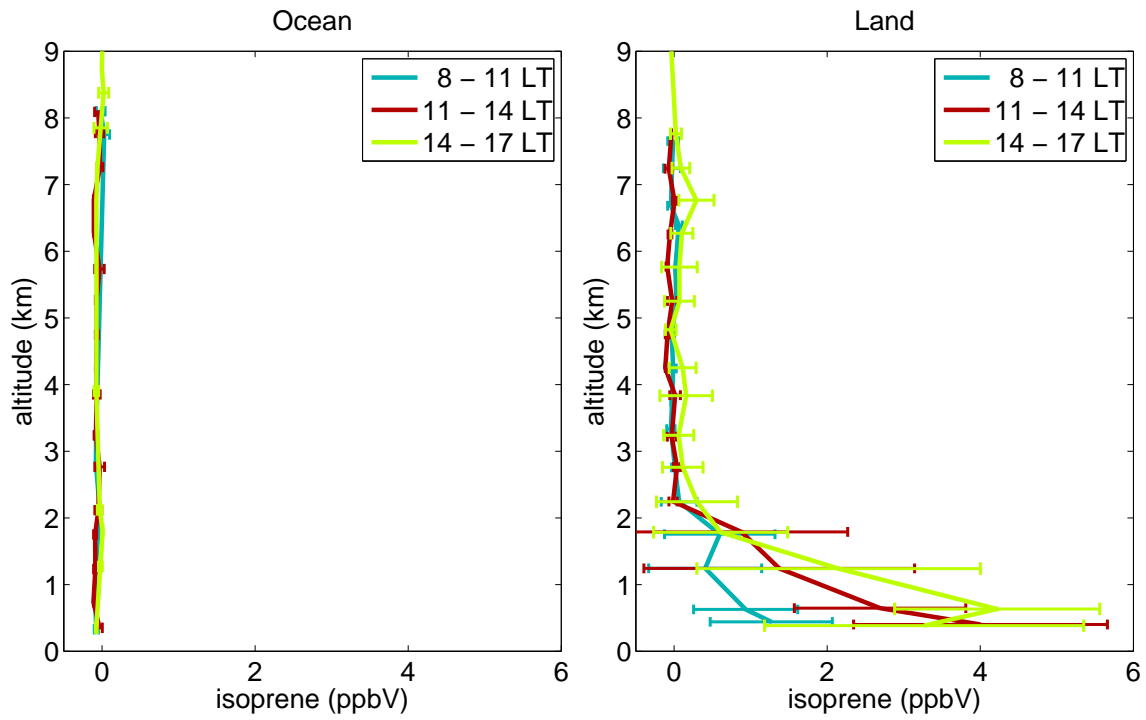


Abbildung E.9: Vertikalprofil für Isopren.

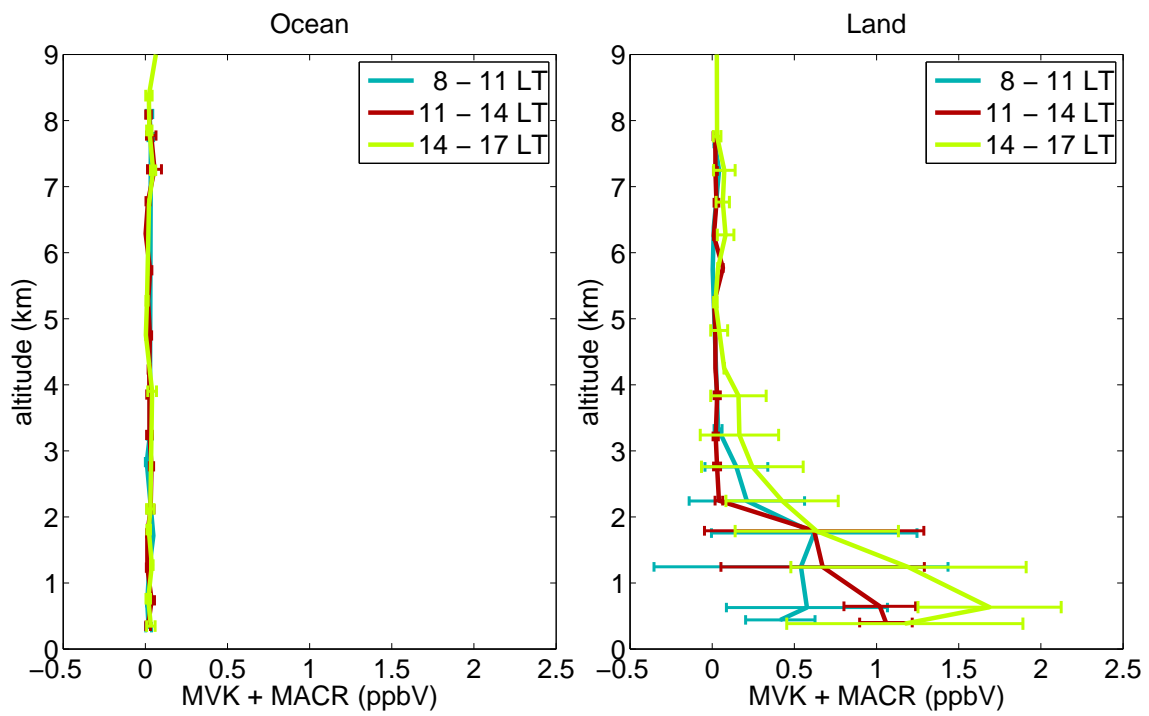


Abbildung E.10: Vertikalprofil für MVK+MACR.

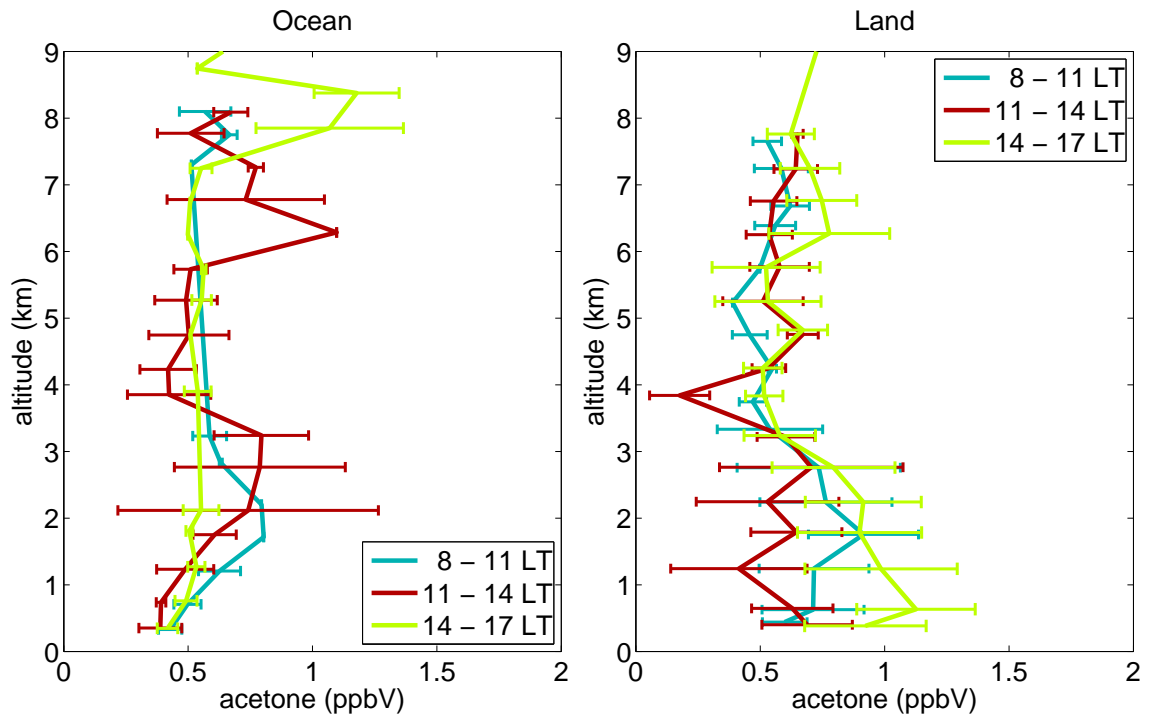


Abbildung E.11: Vertikalprofil für Aceton.

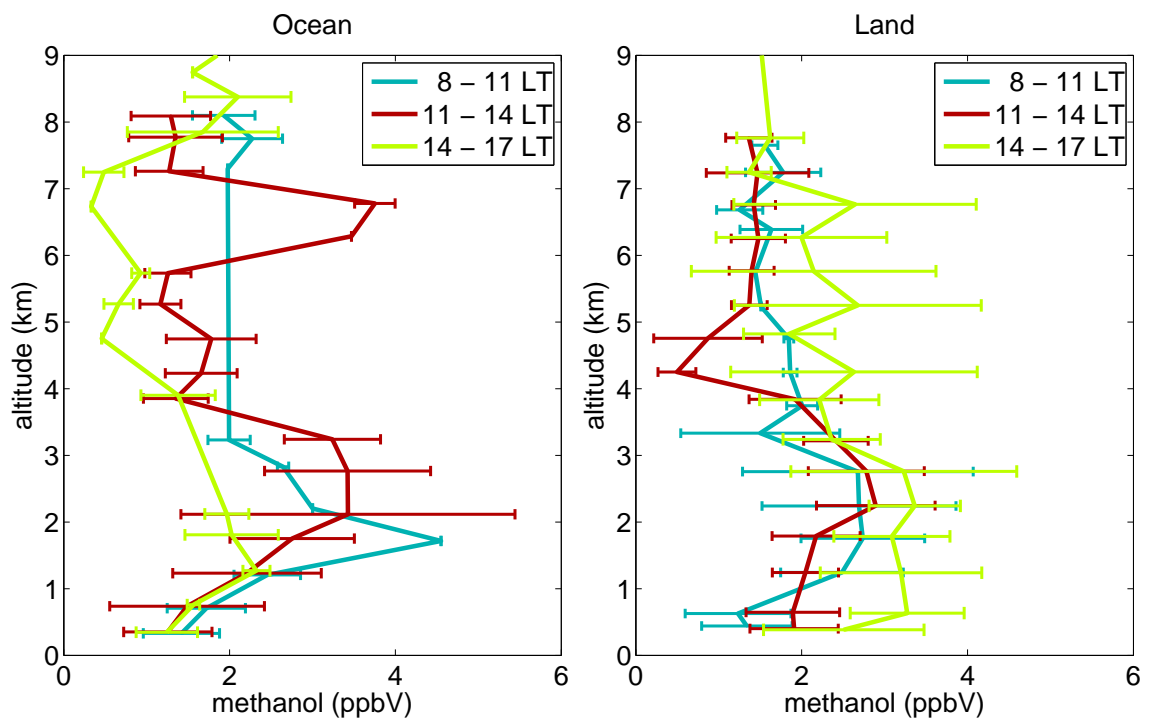


Abbildung E.12: Vertikalprofil für Methanol.



# F Reaktionsmechanismus von MECCA

## The Chemical Mechanism of MECCA used for the GABRIEL box model calculations in the accompanying paper

based on Sander et al. (2005)

This document is available as electronic supplement of our article:

”Hydroxyl Radicals in the Tropical Troposphere over the Suriname Rainforest: Comparison of Measurements with the Box Model MECCA”  
in Atmos. Chem. Phys. (2008), available at: <http://www.atmos-chem-phys.org>

Table 1: Gas phase reactions

#	labels	reaction	rate constant	reference
G1000	StTg	$O_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + O_2$	$3.2E-11 * EXP(70./temp)$	Sander et al. (2003)
G1001	StTg	$O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3$	$6.E-34 * (temp/300.) ** (-2.4) * cair$	Sander et al. (2003)
G2100	StTg	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$k\_3rd(temp, cair, 5.7E-32, 1.6, 7.5E-11, 0., 0.6)$	Sander et al. (2003)
G2104	StTg	$OH + O_3 \rightarrow HO_2$	$1.7E-12 * EXP(-940./temp)$	Sander et al. (2003)
G2105	StTg	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$5.5E-12 * EXP(-2000./temp)$	Sander et al. (2003)
G2107	StTg	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH$	$1.E-14 * EXP(-490./temp)$	Sander et al. (2003)
G2109	StTg	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O$	$4.8E-11 * EXP(250./temp)$	Sander et al. (2003)
G2110	StTg	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$k\_H02\_H02$	Christensen et al. (2002), Kircher and Sander (1984)*
G2111	StTg	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2 OH$	$2.2E-10$	Sander et al. (2003)
G2112	StTg	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.9E-12 * EXP(-160./temp)$	Sander et al. (2003)
G3101	StTg	$N_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + N_2$	$1.8E-11 * EXP(110./temp)$	Sander et al. (2003)
G3103	StTgN	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3.E-12 * EXP(-1500./temp)$	Sander et al. (2003)
G3106	StTgN	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2E-13 * EXP(-2450./temp)$	Sander et al. (2003)
G3108	StTgN	$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$1.5E-11 * EXP(170./temp)$	Sander et al. (2003)
G3109	StTgN	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	$k\_N03\_N02$	Sander et al. (2003)*
G3110	StTgN	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k\_N03\_N02 / (3.E-27 * EXP(10990./temp))$	Sander et al. (2003)*
G3200	TtG	$NO + OH \rightarrow HONO$	$k\_3rd(temp, cair, 7.E-31, 2.6, 3.6E-11, 0.1, 0.6)$	Sander et al. (2003)
G3201	StTgN	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$3.5E-12 * EXP(250./temp)$	Sander et al. (2003)
G3202	StTgN	$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	$k\_3rd(temp, cair, 2.E-30, 3., 2.5E-11, 0., 0.6)$	Sander et al. (2003)
G3203	StTgN	$NO_2 + HO_2 \rightarrow HNO_4$	$k\_N02\_H02$	Sander et al. (2003)

## F Reaktionsmechanismus von MECCA

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G3204	TrGN	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	3.5E-12	Sander et al. (2003)
G3205	TrG	$\text{HONO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.8E-11*EXP(-390./temp)	Sander et al. (2003)
G3206	StTrGN	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	k_HNO3_OH	Sander et al. (2003)*
G3207	StTrGN	$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	k_NO2_HO2/(2.1E-27*EXP(10900./temp))	Sander et al. (2003)*
G3208	StTrGN	$\text{HNO}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.3E-12*EXP(380./temp)	Sander et al. (2003)
G4101	StTrG	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.85E-20*EXP(2.82*log(temp)-987./temp)	Atkinson (2003)*
G4102	TrG	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	7.3E-12*EXP(-620./temp)	Sander et al. (2003)
G4103a	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	4.1E-13*EXP(750./temp)/(1.+/ 497.7*EXP(1160./temp))	Sander et al. (2003)*
G4103b	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.1E-13*EXP(750./temp)/(1.+ 497.7*EXP(-1160./temp))	Sander et al. (2003)*
G4104	StTrGN	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	2.8E-12*EXP(300./temp)	Sander et al. (2003)
G4105	TrGN	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	1.3E-12	Atkinson et al. (1999)
G4106a	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HCHO} + 2 \text{HO}_2$	9.5E-14*EXP(390./temp)/(1.+/ 26.2*EXP(1130./temp))	Sander et al. (2003)
G4106b	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{OH}$	9.5E-14*EXP(390./temp)/(1.+ 26.2*EXP(-1130./temp))	Sander et al. (2003)
G4107	StTrG	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow .7 \text{CH}_3\text{O}_2 + .3 \text{HCHO} + .3 \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	k_CH3OOH_OH	Sander et al. (2003)*
G4108	StTrG	$\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	9.52E-18*EXP(2.03*log(temp)+636./temp)	Sivakumaran et al. (2003)
G4109	TrGN	$\text{HCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	3.4E-13*EXP(-1900./temp)	Sander et al. (2003)*
G4110	StTrG	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	1.57E-13*cair*3.54E-33	McCabe et al. (2001)
G4111	TrG	$\text{HCOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$	4.E-13	Sander et al. (2003)
G4200	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.49E-17*temp*temp*EXP(-499./temp)	Atkinson (2003)
G4201	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + .22 \text{HO}_2 + .12 \text{OH} + .23 \text{CO} + .54 \text{HCOOH} + .1 \text{H}_2$	1.2E-14*EXP(-2630./temp)	Sander et al. (2003)*
G4202	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow .6666667 \text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	k_3rd(temp, cair, 1.E-28, 0.8, 8.8E-12, 0., 0.6)	Sander et al. (2003)
G4203	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	7.5E-13*EXP(700./temp)	Sander et al. (2003)
G4204	TrGNC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.6E-12*EXP(365./temp)	Sander et al. (2003)
G4205	TrGNC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.3E-12	Atkinson et al. (1999)
G4206	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow .75 \text{HCHO} + \text{HO}_2 + .75 \text{CH}_3\text{CHO} + .25 \text{CH}_3\text{OH}$	1.6E-13*EXP(195./temp)	see note
G4207	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow .3 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + .7 \text{CH}_3\text{CHO} + .7 \text{OH}$	k_CH3OOH_OH	see note
G4208	TrGC	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{H}_2\text{O}$	5.6E-12*EXP(270./temp)	Sander et al. (2003)
G4209	TrGNC	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{HNO}_3$	1.4E-12*EXP(-1900./temp)	Sander et al. (2003)

2

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G4210	TrGC	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	4.E-13*EXP(200./temp)	Sander et al. (2003)
G4211a	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$	4.3E-13*EXP(1040./temp)/(1.+/ 37.*EXP(660./temp))	Tyndall et al. (2001)
G4211b	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{O}_3$	4.3E-13*EXP(1040./temp)/(1.+ 37.*EXP(-660./temp))	Tyndall et al. (2001)
G4212	TrGNC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	8.1E-12*EXP(270./temp)	Tyndall et al. (2001)
G4213	TrGNC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	k_PA_NO2	Tyndall et al. (2001)
G4214	TrGNC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	4.E-12	Canosa-Mas et al. (1996)
G4215a	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$	0.9*2.E-12*EXP(500./temp)	Sander et al. (2003)
G4215b	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCHO} + \text{CO}_2$	0.1*2.E-12*EXP(500./temp)	Sander et al. (2003)
G4216	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow .82 \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + .82 \text{HO}_2 + .18 \text{CH}_3\text{COOH}$	4.9E-12*EXP(211./temp)	Atkinson et al. (1999), Kirchner and Stockwell (1996)*
G4217	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}_2 + 2 \text{CO}_2 + \text{O}_2$	2.5E-12*EXP(500./temp)	Tyndall et al. (2001)
G4218	TrGC	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$	k_CH3OOH_OH	see note
G4219	TrGNC	$\text{NACA} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{CO}$	5.6E-12*EXP(270./temp)	see note
G4220	TrGNC	$\text{PAN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_2$	2.E-14	see note
G4221	TrGNC	$\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2$	k_PAN_M	Sander et al. (2003)*
G4300	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow .82 \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + .18 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.65E-17*temp*temp*EXP(-87./temp)	Atkinson (2003)
G4301	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3 \rightarrow .57 \text{HCHO} + .47 \text{CH}_3\text{CHO} + .33 \text{OH} + .26 \text{HO}_2 + .07 \text{CH}_3\text{O}_2 + .06 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + .23 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + .04 \text{CH}_3\text{COCHO} + .06 \text{CH}_4 + .31 \text{CO} + .22 \text{HCOOH} + .03 \text{CH}_3\text{OH}$	6.5E-15*EXP(-1900./temp)	Sander et al. (2003)*
G4302	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	k_3rd(temp, cair, 8.E-27, 3.5, 3.E-11, 0., 0.5)	Atkinson et al. (1999)
G4303	TrGNC	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{ONIT}$	4.6E-13*EXP(-1155./temp)	Atkinson et al. (1999)
G4304	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$	k_PrO2_HO2	Atkinson (1997)*
G4305	TrGNC	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow .96 \text{CH}_3\text{COCH}_3 + .96 \text{HO}_2 + .96 \text{NO}_2 + .04 \text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$	k_PrO2_NO	Atkinson et al. (1999)*
G4306	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + .8 \text{HCHO} + .8 \text{HO}_2 + .2 \text{CH}_3\text{OH}$	k_PrO2_CH3O2	Kirchner and Stockwell (1996)
G4307	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow .3 \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + .7 \text{CH}_3\text{COCH}_3 + .7 \text{OH}$	k_CH3OOH_OH	see note
G4308	TrGC	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$	6.5E-13*EXP(650./temp)	Müller and Brasseur (1995)
G4309	TrGNC	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{OH} + \text{NO} \rightarrow .98 \text{CH}_3\text{CHO} + .98 \text{HCHO} + .98 \text{HO}_2 + .98 \text{NO}_2 + .02 \text{ONIT}$	4.2E-12*EXP(180./temp)	Müller and Brasseur (1995)*

3

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G4310	TrGC	$C_3H_6OOH + OH \rightarrow .5 CH_3CH(O_2)CH_2OH + .5 CH_3COCH_2OH + .5 OH + H_2O$	$3.8E-12*EXP(200./temp)$	Müller and Brasseur (1995)
G4311	TrGC	$CH_3COCH_3 + OH \rightarrow CH_3COCH_2O_2 + H_2O$	$1.33E-13+3.82E-11*EXP(-2000./temp)$	Sander et al. (2003)
G4312	TrGC	$CH_3COCH_2O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3COCH_2O_2H$	$8.6E-13*EXP(700./temp)$	Tyndall et al. (2001)
G4313	TrGNC	$CH_3COCH_2O_2 + NO \rightarrow NO_2 + CH_3C(O)OO + HCHO$	$2.9E-12*EXP(300./temp)$	Sander et al. (2003)
G4314	TrGC	$CH_3COCH_2O_2 + CH_3O_2 \rightarrow .5 CH_3COCHO + .5 CH_3OH + .3 CH_3C(O)OO + .8 HCHO + .3 HO_2 + .2 CH_3COCH_2OH$	$7.5E-13*EXP(500./temp)$	Tyndall et al. (2001)
G4315	TrGC	$CH_3COCH_2O_2H + OH \rightarrow .3 CH_3COCH_2O_2 + .7 CH_3COCHO + .7 OH$	$k\_CH300H\_OH$	see note
G4316	TrGC	$CH_3COCH_2OH + OH \rightarrow CH_3COCHO + HO_2$	$3.E-12$	Atkinson et al. (1999)
G4317	TrGC	$CH_3COCHO + OH \rightarrow CH_3C(O)OO + CO$	$8.4E-13*EXP(830./temp)$	Tyndall et al. (1995)
G4318	TrGNC	$MPAN + OH \rightarrow CH_3COCH_2OH + NO_2$	$3.2E-11$	Orlando et al. (2002)
G4319	TrGNC	$MPAN \rightarrow MVKO_2 + NO_2$	$k\_PAN\_M$	see note
G4320	TrGNC	$C_3H_7ONO_2 + OH \rightarrow CH_3COCH_3 + NO_2$	$6.2E-13*EXP(-230./temp)$	Atkinson et al. (1999)
G4400	TrGC	$C_4H_{10} + OH \rightarrow C_4H_9O_2 + H_2O$	$1.81E-17*temp*temp*EXP(114./temp)$	Atkinson (2003)
G4401	TrGC	$C_4H_9O_2 + CH_3O_2 \rightarrow .88 CH_3COC_2H_5 + .68 HCHO + 1.23 HO_2 + .12 CH_3CHO + .12 C_2H_5O_2 + .18 CH_3OH$	$k\_PrO2\_CH3O2$	see note
G4402	TrGC	$C_4H_9O_2 + HO_2 \rightarrow C_4H_9OOH$	$k\_PrO2\_HO2$	see note
G4403	TrGNC	$C_4H_9O_2 + NO \rightarrow .84 NO_2 + .56 CH_3COC_2H_5 + .56 HO_2 + .28 C_2H_5O_2 + .84 CH_3CHO + .16 ONIT$	$k\_PrO2\_NO$	see note
G4404	TrGC	$C_4H_9OOH + OH \rightarrow .15 C_4H_9O_2 + .85 CH_3COC_2H_5 + .85 OH + .85 H_2O$	$k\_CH300H\_OH$	see note
G4405	TrGC	$MVK + O_3 \rightarrow .45 HCOOH + .9 CH_3COCHO + .1 CH_3C(O)OO + .19 OH + .22 CO + .32 HO_2$	$.5*(1.36E-15*EXP(-2112./temp) + 7.51E-16*EXP(-1521./temp))$	Pöschl et al. (2000)
G4406	TrGC	$MVK + OH \rightarrow MVKO_2$	$.5*(4.1E-12*EXP(452./temp) + 1.9E-11*EXP(175./temp))$	Pöschl et al. (2000)
G4407	TrGC	$MVKO_2 + HO_2 \rightarrow MVKOOH$	$1.82E-13*EXP(1300./temp)$	Pöschl et al. (2000)
G4408	TrGNC	$MVKO_2 + NO \rightarrow NO_2 + .25 CH_3C(O)OO + .25 CH_3COCH_2OH + .75 HCHO + .25 CO + .75 HO_2 + .5 CH_3COCHO$	$2.54E-12*EXP(360./temp)$	Pöschl et al. (2000)
G4409	TrGNC	$MVKO_2 + NO_2 \rightarrow MPAN$	$.25*k\_3rd(temp, cair, 9.7E-29, 5.6, 9.3E-12, 1.5, 0.6)$	Pöschl et al. (2000)*

4

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G4410	TrGC	$MVKO_2 + CH_3O_2 \rightarrow .5 CH_3COCHO + .375 CH_3COCH_2OH + .125 CH_3C(O)OO + 1.125 HCHO + .875 HO_2 + .125 CO + .25 CH_3OH$	$2.E-12$	von Kuhlmann (2001)
G4411	TrGC	$MVKO_2 + MVKO_2 \rightarrow CH_3COCH_2OH + CH_3COCHO + .5 CO + .5 HCHO + HO_2$	$2.E-12$	Pöschl et al. (2000)
G4412	TrGC	$MVKOOH + OH \rightarrow MVKO_2$	$3.E-11$	Pöschl et al. (2000)
G4413	TrGC	$CH_3COC_2H_5 + OH \rightarrow MEKO_2$	$1.3E-12*EXP(-25./temp)$	Atkinson et al. (1999)
G4414	TrGC	$MEKO_2 + HO_2 \rightarrow MEKOOH$	$k\_PrO2\_HO2$	see note
G4415	TrGNC	$MEKO_2 + NO \rightarrow .985 CH_3CHO + .985 CH_3C(O)OO + .985 NO_2 + .015 ONIT$	$k\_PrO2\_NO$	see note
G4416	TrGC	$MEKOOH + OH \rightarrow .8 MeCOCO + .8 OH + .2 MEKO_2$	$k\_CH300H\_OH$	see note
G4417	TrGNC	$ONIT + OH \rightarrow CH_3COC_2H_5 + NO_2 + H_2O$	$1.7E-12$	Atkinson et al. (1999)*
G4500	TrGC	$ISOP + O_3 \rightarrow .28 HCOOH + .65 MVK + .1 MVKO_2 + .1 CH_3C(O)OO + .14 CO + .58 HCHO + .09 H_2O_2 + .08 CH_3O_2 + .25 OH + .25 HO_2$	$7.86E-15*EXP(-1913./temp)$	Pöschl et al. (2000)
G4501	TrGC	$ISOP + OH \rightarrow ISO_2$	$2.54E-11*EXP(410./temp)$	Pöschl et al. (2000)
G4502	TrGNC	$ISOP + NO_3 \rightarrow ISON$	$3.03E-12*EXP(-446./temp)$	Pöschl et al. (2000)
G4503	TrGC	$ISO_2 + HO_2 \rightarrow ISOOH$	$2.22E-13*EXP(1300./temp)$	Boyd et al. (2003)*
G4504	TrGNC	$ISO_2 + NO \rightarrow .956 NO_2 + .956 MVK + .956 HCHO + .956 HO_2 + .044 ISON$	$2.54E-12*EXP(360./temp)$	Pöschl et al. (2000)*
G4505	TrGC	$ISO_2 + CH_3O_2 \rightarrow .5 MVK + 1.25 HCHO + HO_2 + .25 CH_3COCHO + .25 CH_3COCH_2OH + .25 CH_3OH$	$2.E-12$	von Kuhlmann (2001)
G4506	TrGC	$ISO_2 + ISO_2 \rightarrow 2 MVK + HCHO + HO_2$	$2.E-12$	Pöschl et al. (2000)
G4507	TrGC	$ISOOH + OH \rightarrow MVK + OH$	$1.E-10$	Pöschl et al. (2000)
G4508	TrGNC	$ISON + OH \rightarrow CH_3COCH_2OH + NACA$	$1.3E-11$	Pöschl et al. (2000)

Notes:

!1002: path leading to  $2 O(^3P) + O_2$  neglected

!2108: branching ratio from Hack et al., see note B5 f Sander et al. (2003)

!2110: The rate constant is:  $k\_H02\_H02 = 1.5E-12*EXP(19./temp)+1.7E-33*EXP(1000./temp)$

zcon)\*(1.0\_dp+1.4E-21\*EXP(2200./temp)\*C(KPP\_20)). The value for the first (pressure-independent)

part is from Christensen et al. (2002), the water term from Kircher and Sander (1984)

G3109: The rate constant is:  $k\_N03\_N02 = k\_3rd(temp, zcon, 2.0E-30, 4.4, 1.4E-12, 0.7, 0.6)$ .

G3110: The rate constant is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G3206: The rate constant is:  $k\_HN03\_OH = 2.4E-14*EXP(460./temp)+1./$

((1./6.5E-34\*EXP(1335./temp)\*zcon)+(1./2.7E-17\*EXP(2199./temp)))

G3207: The rate constant is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G4103: product distribution is from Elrod et al. (2001)

G4107: The rate constant is:  $k\_CH300H\_OH = 3.8E-12*EXP(200./temp)$

5



## F Reaktionsmechanismus von MECCA

G4109: same temperature dependence assumed as for CH <sub>3</sub> CHO+NO <sub>3</sub>	G4220: 50% of the upper limit given by Sander et al. (2003), as suggested by von Kuhlmann (2001)	G4401: same value as for propyl group assumed (k_PrO2_CH3O2)
G4201: product distribution is from von Kuhlmann (2001) (see also Neeb et al. (1998))	G4221: The rate constant is: $k_{PAN\_M} = k_{PA\_NO2} / 9.E-29 * EXP(-14000./temp)$ , i.e. the rate constant is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.	G4402: same value as for propyl group assumed (k_PrO2_HO2)
G4206: Rate coefficient calculated by von Kuhlmann (pers. comm. 2004) using self reactions of CH <sub>3</sub> OO and C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OO from Sander et al. (2003) and geometric mean as suggested by Madronich and Calvert (1990) and Kirchner and Stockwell (1996). The product distribution (branching=0.5/0.25/0.25) is calculated by von Kuhlmann (pers. comm. 2004) based on Villenave and Lesclaux (1996) and Tyndall et al. (2001).	G4301: product distribution is for terminal olefin carbons from Zaveri and Peters (1999)	G4403: same value as for propyl group assumed (k_PrO2_NO)
G4207: same value as for G4107: CH <sub>3</sub> OOH+OH assumed	G4304: The rate constant is: $k_{PrO2\_HO2} = 1.9E-13 * EXP(1300./temp)$ . Value for generic RO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> reaction from Atkinson (1997) is used.	G4404: same value as for G4107: CH <sub>3</sub> OOH+OH assumed
G4213: The rate constant is: $k_{PA\_NO2} = k_{3rd}(temp, zcon, 8.5E-29, 6.5, 1.1E-11, 1.0, 0.6)$ .	G4305: The rate constant is: $k_{PrO2\_NO} = 2.7E-12 * EXP(360./temp)$	G4409: The factor 0.25 was recommended by Uli Poeschl (pers. comm. 2004).
G4216: 1.0E-11 from Atkinson et al. (1999), temperature dependence from Kirchner and Stockwell (1996)	G4306: The rate constant is: $k_{PrO2\_CH3O2} = 9.46E-14 * EXP(431./temp)$ . The product distribution is from von Kuhlmann (2001).	G4414: same value as for propyl group assumed (k_PrO2_HO2)
G4218: same value as for G4107: CH <sub>3</sub> OOH+OH assumed	G4307: same value as for G4107: CH <sub>3</sub> OOH+OH assumed	G4415: same value as for propyl group assumed (k_PrO2_NO)
G4219: according to Pöschl et al. (2000), the same value as for CH <sub>3</sub> CHO+OH can be assumed	G4309: products are from von Kuhlmann (2001)	G4416: same value as for G4107: CH <sub>3</sub> OOH+OH assumed
	G4315: same value as for G4107: CH <sub>3</sub> OOH+OH assumed	G4417: value for C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub> used here
	G4319: same value as for PAN assumed	G4503: same temperature dependence assumed as for other RO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> reactions
		G4504: Yield of 12 % RONO <sub>2</sub> assumed as suggested in Table 2 of Sprengnether et al. (2002).

6

Table 2: Photolysis reactions

#	labels	reaction	rate constant	reference
J1001a	StTrGJ	O <sub>3</sub> + hν → O( <sup>1</sup> D)	J_O1D	see note
J1001b	StTrGJ	O <sub>3</sub> + hν → O( <sup>3</sup> P)	J_O3P	see note
J2101	StTrGJ	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hν → 2 OH	J_H2O2	see note
J3101	StTrGNJ	NO <sub>2</sub> + hν → NO + O( <sup>3</sup> P)	J_NO2	see note
J3103a	StTrGNJ	NO <sub>3</sub> + hν → NO <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P)	J_NO2O	see note
J3103b	StTrGNJ	NO <sub>3</sub> + hν → NO	J_NOO2	see note
J3104	StTrGNJ	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + hν → NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	J_N2O5	see note
J3200	TrGJ	HONO + hν → NO + OH	J_HONO	see note
J3201	StTrGNJ	HNO <sub>3</sub> + hν → NO <sub>2</sub> + OH	J_HNO3	see note
J3202	StTrGNJ	HNO <sub>4</sub> + hν → .667 NO <sub>2</sub> + .667 HO <sub>2</sub> + .333 NO <sub>3</sub> + .333 OH	J_HNO4	see note
J4100	StTrGJ	CH <sub>3</sub> OOH + hν → HCHO + OH + HO <sub>2</sub>	J_CH3OOH	see note
J4101a	StTrGJ	HCHO + hν → H <sub>2</sub> + CO	J_CHO2	see note
J4101b	StTrGJ	HCHO + hν → H + CO + HO <sub>2</sub>	J_CHOH	see note
J4200	TrGCJ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH + hν → CH <sub>3</sub> CHO + HO <sub>2</sub> + OH	J_CH3OOH	see note
J4201	TrGCJ	CH <sub>3</sub> CHO + hν → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	J_CH3CHO	see note
J4202	TrGCJ	CH <sub>3</sub> C(O)OOH + hν → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + OH	J_PAH	see note
J4203	TrGNCJ	NACA + hν → NO <sub>2</sub> + HCHO + CO	0.19 * J_CHOH	see note
J4204	TrGNCJ	PAN + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + NO <sub>2</sub>	J_PAN	see note
J4300	TrGCJ	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OOH + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + OH	J_CH3OOH	see note
J4301	TrGCJ	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	J_CH3COCH3	see note
J4302	TrGCJ	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HCHO + HO <sub>2</sub>	0.074 * J_CHOH	see note
J4303	TrGCJ	CH <sub>3</sub> COCHO + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + CO + HO <sub>2</sub>	J_CH3COCHO	see note
J4304	TrGCJ	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HO <sub>2</sub> + OH	J_CH3OOH	see note
J4305	TrGNCJ	MPAN + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + NO <sub>2</sub>	J_PAN	see note
J4306	TrGNCJ	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONO <sub>2</sub> + hν → CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	3.7 * J_PAN	see note
J4400	TrGCJ	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH + hν → OH + .67 CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + .67 HO <sub>2</sub> + .33 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + .33 CH <sub>3</sub> CHO	J_CH3OOH	see note
J4401	TrGCJ	MVK + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + HCHO + CO + HO <sub>2</sub>	0.019 * J_CHO2 + .015 * J_CH3COCHO	see note
J4402	TrGCJ	MVKOOH + hν → OH + .5 CH <sub>3</sub> COCHO + .25 CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> OH + .75 HCHO + .75 HO <sub>2</sub> + .25 CH <sub>3</sub> C(O)OO + .25 CO	J_CH3OOH	see note
J4403	TrGCJ	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	0.42 * J_CHOH	see note
J4404	TrGCJ	MEKOOH + hν → CH <sub>3</sub> C(O)OO + CH <sub>3</sub> CHO + OH	J_CH3OOH	see note
J4405	TrGCJ	MeCOCO + hν → 2 CH <sub>3</sub> C(O)OO	2.15 * J_CH3COCHO	see note

7

Table 2: Photolysis reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
J4406	TrGNCJ	ONIT + $h\nu$ → NO <sub>2</sub> + .67 CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + .67 HO <sub>2</sub> + .33 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + .33 CH <sub>3</sub> CHO	3.7*J_PAN	see note
J4500	TrGCJ	ISOOH + $h\nu$ → MVK + HCHO + HO <sub>2</sub> + OH	J_CH3OOH	see note
J4501	TrGNCJ	ISON + $h\nu$ → MVK + HCHO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	3.7*J_PAN	see note

Notes: J-values are calculated with the radiative transfer model TUV v4.1 (Madronich and Flocke, 1998) and then supplied to the MECCA chemistry.

Table 3: Notation used in MIM and MECCA v0.1p:

notation MECCA in Sander et al. (2005)	notation MIM in Pöschl et al. (2000)	species
ISOP	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	isoprene
ISO2	ISO <sub>2</sub>	peroxy radicals from C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> + OH
ISOOH	ISO <sub>2</sub> H	$\beta$ -hydroxyhydroperoxides from ISO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>
ISON	ISON	$\beta$ -hydroxyalkylnitrates from ISO <sub>2</sub> + NO and alkylnitrates from C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> + NO <sub>3</sub>
MVK	MACR	methacrolein, methylvinylketone and other C <sub>4</sub> carbonyls
MVKO2	MACRO <sub>2</sub>	peroxy radicals from MACR + OH
MVKOOH	MACRO <sub>2</sub> H	hydroperoxides from MACRO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>
MPAN	MPAN	peroxymethacryloynitrate and other higher peroxyacylnitrates
ACETOL	HACET	hydroxyacetone and other C <sub>3</sub> ketones
MGLO	MGLY	methylglyoxal and other C <sub>3</sub> aldehydes
PA	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	peroxy acetyl radical
PAN	PAN	peroxy acetyl nitrate
PAA	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	peroxy acetic acid
CH3COOH	CH <sub>3</sub> COOH	acetic acid
NACA	NALD	nitro-oxy acetaldehyde
HCOOH	HCOOH	formic acid

References

- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215–290, 1997.
- Atkinson, R.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2233–2307, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J.: Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Web version August 1999, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>, 1999.
- Boyd, A. A., Flaud, P.-M., Daugey, N., and Lesclaux, R.: Rate constants for  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  reactions measured under a large excess of  $\text{HO}_2$ , *J. Phys. Chem. A*, 107, 818–821, 2003.
- Canosa-Mas, C. E., King, M. D., Lopez, R., Percival, C. J., Wayne, R. P., Shallcross, D. E., Pyle, J. A., and Daele, V.: Is the reaction between  $\text{CH}_3(\text{O})\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3$  important in the night-time troposphere?, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2211–2222, 1996.
- Christensen, L. E., Okumura, M., Sander, S. P., Salawitch, R. J., Toon, G. C., Sen, B., Blavier, J.-F., and Jucks, K. W.: Kinetics of  $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ : Implications for stratospheric  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/2001GL014525, 2002.
- Elrod, M. J., Ranschaert, D. L., and Schneider, N. J.: Direct kinetics study of the temperature dependence of the  $\text{CH}_2\text{O}$  branching channel for the  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$  reaction, *Int. J. Chem. Kinetics*, 33, 363–376, 2001.
- Kircher, C. C. and Sander, S. P.: Kinetics and mechanism of  $\text{HO}_2$  and  $\text{DO}_2$  disproportionations, *J. Phys. Chem.*, 88, 2082–2091, 1984.
- Kirchner, F. and Stockwell, W. R.: Effect of peroxy radical reactions on the predicted concentrations of ozone, nitrogenous compounds, and radicals, *J. Geophys. Res.*, 101D, 21 007–21 022, 1996.
- Madronich, S. and Calvert, J. G.: Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95D, 5697–5715, 1990.
- Madronich, S. and Flocke, S.: The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry*, edited by P. Boule, Springer, New York, pp. 1–26, 1998.
- McCabe, D. C., Gierczak, T., Talukdar, R. K., and Ravishankara, A. R.: Kinetics of the reaction  $\text{OH} + \text{CO}$  under atmospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3135–3138, 2001.
- Müller, J.-F. and Brasseur, G.: IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100D, 16 445–16 490, 1995.
- Neeb, P., Horie, O., and Moortgat, G. K.: The ethene-ozone reaction in the gas phase, *J. Phys. Chem. A*, 102, 6778–6785, 1998.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Bertman, S. B., Chen, W., and Burkholder, J. B.: Rate coefficient for the reaction of OH with  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$  (MPAN), *Atmos. Environ.*, 36, 1895–1900, 2002.
- Pöschl, U., von Kuhlmann, R., Poisson, N., and Crutzen, P. J.: Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J. Atmos. Chem.*, 37, 29–52, 2000.
- Sander, R., Kerkweg, A., Jöckel, P., and Lelieveld, J.: Technical note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 445–450, 2005.
- Sander, S. P., Finlayson-Pitts, B. J., Friedl, R. R., Golden, D. M., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Orkin, V. L., and Ravishankara, A. R.: *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003.
- Sivakumaran, V., Hölscher, D., Dillon, T. J., and Crowley, J. N.: Reaction between OH and HCHO: temperature dependent rate coefficients (202–399 K) and product pathways (298 K), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4821–4827, 2003.
- Sprengnether, M., Demerjian, K. L., Donahue, N. M., and Anderson, J. G.: Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO, *J. Geophys. Res.*, 107D, doi:10.1029/2001JD000716, 2002.
- Tyndall, G. S., Staffelbach, T. A., Orlando, J. J., and Calvert, J. G.: Rate coefficients for the reactions of OH radicals with methylglyoxal and acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinetics*, 27, 1009–1020, 1995.
- Tyndall, G. S., Cox, R. A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G. K., Pilling, M. J., Ravishankara, A. R., and Wallington, T. J.: The atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals, *J. Geophys. Res.*, 106D, 12 157–12 182, 2001.
- Villeneuve, E. and Lesclaux, R.: Kinetics of the cross reactions of  $\text{CH}_3\text{O}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  radicals with selected

- peroxy radicals, *J. Phys. Chem.*, 100, 14372–14382, 1996.
- von Kuhlmann, R.: Tropospheric photochemistry of ozone, its precursors and the hydroxyl radical: A 3D-modeling study considering non-methane hydrocarbons, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany, 2001.
- Zaveri, R. A. and Peters, L. K.: A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications, *J. Geophys. Res.*, 104D, 30 387–30 415, 1999.

# G MCM-Isopren-Reaktionsmechanismus

## Chemical Isoprene Mechanism of MCM substituted in MECCA

Table 1: Isoprene reactions of MCM

#	labels	reaction	rate constant	reference
G4110a	STGG	CO + OH → H + CO2	1.57E-13*calr*3.54E-33	*
G411	TGG	OH + ISOP → ISOPAO2	2.54E-11*EXP(410./temp)*0.164	*
G412	TGG	OH + ISOP → ISOPBO2	2.54E-11*EXP(410./temp)*0.491	*
G413	TGG	OH + ISOP → ISOPCO2	2.54E-11*EXP(410./temp)*0.086	*
G414	TGG	OH + ISOP → ISOPDO2	2.54E-11*EXP(410./temp)*0.259	*
G415	TGG	NO3 + ISOP → NISOP02	3.03E-12*EXP(-446./temp)	*
G416	TGG	O3 + ISOP → CHEOOE + MVK	7.86E-15*EXP(-1913./temp)*0.2	*
G417	TGG	O3 + ISOP → HCHO + MVKOOA	7.86E-15*EXP(-1913./temp)*0.2	*
G418	TGG	O3 + ISOP → CHEOOE + MACR	7.86E-15*EXP(-1913./temp)*0.3	*
G419	TGG	O3 + ISOP → HCHO + MACROOA	7.86E-15*EXP(-1913./temp)*0.3	*
G4110	TGG	ISOPAO2 + NO → ISOPAN03	KR02N0*0.108	*
G4111	TGG	ISOPAO2 → ISOPAO	2.40E-12*0.8*R02	*
G4112	TGG	ISOPAO2 → HC4ACHO	2.40E-12*0.1*R02	*
G4113	TGG	ISOPAO2 → ISOPAOH	2.40E-12*0.1*R02	*
G4114	TGG	ISOPAO2 + NO → ISOPAO + NO2	KR02N0*0.892	*
G4115	TGG	ISOPAO2 + HO2 → ISOPAOOH	KR02H02*0.706	*
G4116	TGG	ISOPAO2 + NO3 → ISOPAO + NO2	KR02N03	*
G4117	TGG	ISOPBO2 + NO → ISOPEN03	KR02N0*0.072	*
G4118	TGG	ISOPBO2 → ISOPBO	8.00E-13*0.8*R02	*
G4119	TGG	ISOPBO2 → ISOPBOH	8.00E-13*0.2*R02	*
G4120	TGG	ISOPBO2 + NO → ISOPBO + NO2	KR02N0*0.928	*
G4121	TGG	ISOPBO2 + HO2 → ISOPBOOH	KR02H02*0.706	*
G4122	TGG	ISOPBO2 + NO3 → ISOPBO + NO2	KR02N03	*
G4123	TGG	ISOPCO2 + NO → ISOPCN03	KR02N0*0.108	*
G4124	TGG	ISOPCO2 → ISOPCO	2.00E-12*0.8*R02	*
G4125	TGG	ISOPCO2 → HC4CCHO	2.00E-12*0.1*R02	*
G4126	TGG	ISOPCO2 → ISOPAOH	2.00E-12*0.1*R02	*
G4127	TGG	ISOPCO2 + NO → ISOPCO + NO2	KR02N0*0.892	*
G4128	TGG	ISOPCO2 + HO2 → ISOPCOOH	KR02H02*0.706	*
G4129	TGG	ISOPCO2 + NO3 → ISOPCO + NO2	KR02N03	*
G4130	TGG	ISOPDO2 + NO → ISOPDN03	KR02N0*0.145	*

1

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G4131.	TrGC	ISOPDO2 → ISOPDO	2.90E-12*0.8*R02	*
G4132.	TrGC	ISOPDO2 → ISOPDOH	2.90E-12*0.1*R02	*
G4133.	TrGC	ISOPDO2 → HCOC5	2.90E-12*0.1*R02	*
G4134.	TrGC	ISOPDO2 + NO → ISOPDO + NO <sub>2</sub>	KR02N0*0.855	*
G4135.	TrGC	ISOPDO2 + HO <sub>2</sub> → ISOPDOOH	KR02H02*0.706	*
G4136.	TrGC	ISOPDO2 + NO <sub>3</sub> → ISOPDO + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G4137.	TrGC	NISOP02 + NO → NISOPN03	KR02N0*0.052	*
G4138.	TrGC	NISOP02 → NISOP0	1.30E-12*0.6*R02	*
G4139.	TrGC	NISOP02 → NC4CHO	1.30E-12*0.2*R02	*
G4140.	TrGC	NISOP02 → ISOPCNO3	1.30E-12*0.2*R02	*
G4141.	TrGC	NISOP02 + NO → NISOP0 + NO <sub>2</sub>	KR02N0*0.948	*
G4142.	TrGC	NISOP02 + HO <sub>2</sub> → NISOP0OH	KR02H02*0.706	*
G4143.	TrGC	NISOP02 + NO <sub>3</sub> → NISOP0 + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G4144.	TrGC	CH2OOE → CO	KDEC*0.51	*
G4145.	TrGC	CH2OOE → CH2OO	KDEC*0.22	*
G4146.	TrGC	CH2OOE → HO <sub>2</sub> + CO + OH	KDEC*0.27	*
G4147.	TrGC	MVK → C3H6 + CO	J_MCM_23_MVK	*
G4148.	TrGC	OH + MVK → HMVKA02	4.13E-12*EXP(452./temp)*0.3	*
G4149.	TrGC	OH + MVK → HMVKBO2	4.13E-12*EXP(452./temp)*0.7	*
G4150.	TrGC	O <sub>3</sub> + MVK → MGLYOX + CH2OOB	7.51E-16*EXP(-1521./temp)*0.5	*
G4151.	TrGC	O <sub>3</sub> + MVK → MGL00A + HCHO	7.51E-16*EXP(-1521./temp)*0.5	*
G4152.	TrGC	MVK → CH3CO3 + HCHO + CO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_24_MVK	*
G4153.	TrGC	HCHO → H <sub>2</sub> + CO	J_MCM_12_HCHO	*
G4154.	TrGC	OH + HCHO → HO <sub>2</sub> + CO	1.20E-14*temp*EXP(287./temp)	*
G4155.	TrGC	NO <sub>3</sub> + HCHO → HNO <sub>3</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	5.80E-16	*
G4156.	TrGC	HCHO → CO + HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	J_MCM_11_HCHO	*
G4157.	TrGC	MVKOOA → MVKOO	KDEC*0.22	*
G4158.	TrGC	MVKOOA → OH + MVK02	KDEC*0.27	*
G4159.	TrGC	MVKOOA → C3H6	KDEC*0.255	*
G4160.	TrGC	MVKOOA → CH3O2 + HCHO + CO + HO <sub>2</sub>	KDEC*0.255	*
G4161.	TrGC	OH + MACR → MACO3	1.86E-11*EXP(175./temp)*0.57	*
G4162.	TrGC	OH + MACR → MACRO2	1.86E-11*EXP(175./temp)*0.43	*
G4163.	TrGC	O <sub>3</sub> + MACR → CH2OOC + MGLYOX	1.36E-15*EXP(-2112./temp)*0.5	*
G4164.	TrGC	O <sub>3</sub> + MACR → HCHO + MGLYO0B	1.36E-15*EXP(-2112./temp)*0.5	*
G4165.	TrGC	MACR → MACO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_19_MACR	*

2

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G4166.	TrGC	NO <sub>3</sub> + MACR → MACO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*2.0	*
G4167.	TrGC	MACR → CH3CO3 + HCHO + CO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_18_MACR	*
G4168.	TrGC	MACROOA → MACROO	KDEC*0.22	*
G4169.	TrGC	MACROOA → C3H6	KDEC*0.255	*
G4170.	TrGC	MACROOA → OH + CO + CH3CO3 + HCHO	KDEC*0.27	*
G4171.	TrGC	MACROOA → CH3CO3 + HCHO + HO <sub>2</sub>	KDEC*0.255	*
G4172.	TrGC	OH + ISOPANO3 → HC4CCHO + NO <sub>2</sub>	8.91E-11	*
G4173.	TrGC	ISOPANO3 → ISOPAO + NO <sub>2</sub>	J_MCM_53_ISOPANO3	*
G4174.	TrGC	ISOPAO → HC4CCHO + HO <sub>2</sub>	8.4E+10*EXP(-3523./temp)	*
G4175.	TrGC	OH + HC4CCHO → C58O2	4.52E-11*0.52	*
G4176.	TrGC	OH + HC4CCHO → HC4ACO3	4.52E-11*0.48	*
G4177.	TrGC	O <sub>3</sub> + HC4CCHO → ACETOL + GLYOOC	2.40E-17*0.5	*
G4178.	TrGC	O <sub>3</sub> + HC4CCHO → ACLOOA + GLYOX	2.40E-17*0.5	*
G4179.	TrGC	HC4CCHO → HC4ACO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_19_HC4CCHO	*
G4180.	TrGC	NO <sub>3</sub> + HC4CCHO → HC4ACO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*4.25	*
G4181.	TrGC	HC4CCHO → ACETOL + HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO + CO	J_MCM_18_HC4CCHO	*
G4182.	TrGC	OH + ISOPAOH → HC4CCHO + HO <sub>2</sub>	9.30E-11*0.5	*
G4183.	TrGC	OH + ISOPAOH → HC4CCHO + HO <sub>2</sub>	9.30E-11*0.5	*
G4184.	TrGC	OH + ISOPAOOH → HC4CCHO + OH	1.07E-10	*
G4185.	TrGC	ISOPAOOH → ISOPAO + OH	J_MCM_41_ISOPAOOH	*
G4186.	TrGC	ISOPBNO3 → ISOPBO + NO <sub>2</sub>	J_MCM_55_ISOPBNO3	*
G4187.	TrGC	OH + ISOPBNO3 → MVK + HCHO + NO <sub>2</sub>	3.55E-11	*
G4188.	TrGC	ISOPBO → MVKOH + CH3O2	KDEC*0.25	*
G4189.	TrGC	ISOPBO → MVK + HCHO + HO <sub>2</sub>	KDEC*0.75	*
G4190.	TrGC	OH + ISOPBOH → ISOPBO	3.85E-11	*
G4191.	TrGC	OH + ISOPBOOH → ISOPBO2	4.20E-11	*
G4192.	TrGC	ISOPBOOH → ISOPBO + OH	J_MCM_41_ISOPBOOH	*
G4193.	TrGC	OH + ISOPCNO3 → HC4CCHO + NO <sub>2</sub>	8.91E-11	*
G4194.	TrGC	ISOPCNO3 → ISOPCO + NO <sub>2</sub>	J_MCM_53_ISOPCNO3	*
G4195.	TrGC	ISOPCO → HC4CCHO + HO <sub>2</sub>	8.4E+10*EXP(-3523./temp)	*
G4196.	TrGC	OH + HC4CCHO → HC4CCO3	4.52E-11*0.48	*
G4197.	TrGC	OH + HC4CCHO → C57O2	4.52E-11*0.52	*
G4198.	TrGC	O <sub>3</sub> + HC4CCHO → MGLYOX + GAOOB	2.40E-17*0.5	*
G4199.	TrGC	O <sub>3</sub> + HC4CCHO → MGLYO0A + HOCH2CHO	2.40E-17*0.5	*
G41100.	TrGC	HC4CCHO → HC4CCO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_19_HC4CCHO	*

3

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41101.	TrGC	HC4CCHO → CH3CO3 + HO2 + CO + HOCH2CHO	J.MCM.18_HC4CCHO	*
G41102.	TrGC	NO3 + HC4CCHO → HC4CCO3 + HNO3	KN03AL*4.25	*
G41103.	TrGC	OH + ISOPCOOH → HC4CCHO + OH	1.07E-10	*
G41104.	TrGC	ISOPCOOH → ISOPCO + OH	J.MCM.41_ISOPCOOH	*
G41105.	TrGC	OH + ISOPDNO3 → HCOC5 + NO2	6.10E-11	*
G41106.	TrGC	ISOPDNO3 → ISOPDO + NO2	J.MCM.54_ISOPDNO3	*
G41107.	TrGC	ISOPDO → MACR + HCHO + HO2	KDEC	*
G41108.	TrGC	OH + ISOPDOH → HCOC5 + HO2	7.38E-11	*
G41109.	TrGC	OH + HCOC5 → C59O2	3.81E-11	*
G41110.	TrGC	HCOC5 → CH3CO3 + HCHO + HOCH2CO3	J.MCM.24_HCOC5	*
G41111.	TrGC	OH + ISOPDOOH → HCOC5 + OH	1.07E-10	*
G41112.	TrGC	ISOPDOOH → ISOPDO + OH	J.MCM.41_ISOPDOOH	*
G41113.	TrGC	OH + NISOPNO3 → NC4CHO + NO2	8.55E-11	*
G41114.	TrGC	NISOPNO3 → NISOPO + NO2	J.MCM.53_NISOPNO3*2.0	*
G41115.	TrGC	NISOPO → NC4CHO + HO2	KROPRIM*C(KPP.D2)	*
G41116.	TrGC	OH + NC4CHO → NC4CO3	4.16E-11*0.48	*
G41117.	TrGC	OH + NC4CHO → C510O2	4.16E-11*0.52	*
G41118.	TrGC	O3 + NC4CHO → NOA + GLYOOC	2.40E-17*0.5	*
G41119.	TrGC	O3 + NC4CHO → NOA00A + GLYOX	2.40E-17*0.5	*
G41120.	TrGC	NO3 + NC4CHO → NC4CO3 + HNO3	KN03AL*4.25	*
G41121.	TrGC	NC4CHO → NOA + CO + CO + HO2 + HO2	J.MCM.18_NC4CHO	*
G41122.	TrGC	OH + NISOPOOH → NC4CHO + OH	1.03E-10	*
G41123.	TrGC	NISOPOOH → NISOPO + OH	J.MCM.41_NISOPOOH	*
G41124.	TrGC	CH2OO + CO → HCHO	1.20E-15	*
G41125.	TrGC	CH2OO → HCOOH	1.00E-17*C(KPP.H20)	*
G41126.	TrGC	CH2OO → HCHO + H2O2	6.00E-18*C(KPP.H20)	*
G41127.	TrGC	CH2OO + NO → HCHO + NO2	1.00E-14	*
G41128.	TrGC	CH2OO + SO2 → HCHO + SO3	7.00E-14	*
G41129.	TrGC	CH2OO + NO2 → HCHO + NO3	1.00E-15	*
G41130.	TrGC	OH + C3H6 → HYPROPO2	KMT16(temp, cair)*0.87	*
G41131.	TrGC	OH + C3H6 → IPRPOLO2	KMT16(temp, cair)*0.13	*
G41132.	TrGC	O3 + C3H6 → CH3CHOOA + HCHO	5.51E-15*EXP(-1878./temp)*0.5	*
G41133.	TrGC	O3 + C3H6 → CH2OOB + CH3CHO	5.51E-15*EXP(-1878./temp)*0.5	*
G41134.	TrGC	NO3 + C3H6 → PRONO3BO2	9.40E-15*0.65	*
G41135.	TrGC	NO3 + C3H6 → PRONO3AO2	9.40E-15*0.35	*

4

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41136.	TrGC	HMVKAO2 → CO2H3CHO	2.00E-12*0.2*R02	*
G41137.	TrGC	HMVKAO2 → HO12CO3C4	2.00E-12*0.2*R02	*
G41138.	TrGC	HMVKAO2 → HMVKAO	2.00E-12*0.6*R02	*
G41139.	TrGC	HMVKAO2 + NO → HMVKANO3	KRO2N0*0.017	*
G41140.	TrGC	HMVKAO2 + HO2 → HMVKAOOH	KRO2H02*0.625	*
G41141.	TrGC	HMVKAO2 + NO → HMVKAO + NO2	KRO2N0*0.983	*
G41142.	TrGC	HMVKAO2 + NO3 → HMVKAO + NO2	KRO2N03	*
G41143.	TrGC	HMVKBO2 → HMVKBO	8.80E-13*0.6*R02	*
G41144.	TrGC	HMVKBO2 → HO12CO3C4	8.80E-13*0.2*R02	*
G41145.	TrGC	HMVKBO2 → BIACETOH	8.80E-13*0.2*R02	*
G41146.	TrGC	HMVKBO2 + NO → HMVKBO + NO2	KRO2N0	*
G41147.	TrGC	HMVKBO2 + HO2 → HMVKBOOH	KRO2H02*0.625	*
G41148.	TrGC	HMVKBO2 + NO3 → HMVKBO + NO2	KRO2N03	*
G41149.	TrGC	OH + MGLYOX → CH3CO3 + CO	1.72E-11	*
G41150.	TrGC	MGLYOX → CH3CO3 + CO + HO2	J.MCM.34_MGLYOX	*
G41151.	TrGC	NO3 + MGLYOX → CH3CO3 + CO + HNO3	KN03AL*2.4	*
G41152.	TrGC	CH2OOB → CO	KDEC*0.40	*
G41153.	TrGC	CH2OOB → CH2OO	KDEC*0.24	*
G41154.	TrGC	CH2OOB → HO2 + CO + OH	KDEC*0.36	*
G41155.	TrGC	MGLOOA → MGLOO	KDEC*0.24	*
G41156.	TrGC	MGLOOA → OH + CO + CH3CO3	KDEC*0.36	*
G41157.	TrGC	MGLOOA → CH3CHO	KDEC*0.20	*
G41158.	TrGC	MGLOOA → CH3CO3 + HCHO + HO2	KDEC*0.20	*
G41159.	TrGC	CH3CO3 → CH3O2	1.00E-11*0.7*R02	*
G41160.	TrGC	CH3CO3 → CH3CO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41161.	TrGC	CH3CO3 + HO2 → CH3CO3H	KAPH02*0.71	*
G41162.	TrGC	CH3CO3 + HO2 → CH3CO2H + O3	KAPH02*0.29	*
G41163.	TrGC	CH3CO3 + NO2 → PAN	KFPAN(temp, cair)	*
G41164.	TrGC	CH3CO3 + NO → NO2 + CH3O2	KAPNO	*
G41165.	TrGC	CH3CO3 + NO3 → NO2 + CH3O2	KRO2N03*1.60	*
G41166.	TrGC	MVKOO + CO → MVK	1.2E-15	*
G41167.	TrGC	MVKOO + NO → MVK + NO2	1.0E-14	*
G41168.	TrGC	MVKOO → MVK + H2O2	6.0E-18*C(KPP.H20)	*
G41169.	TrGC	MVKOO + SO2 → MVK + SO3	7.0E-14	*
G41170.	TrGC	MVKOO + NO2 → MVK + NO3	1.0E-15	*

5

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41171.	TrGC	MVKO2 → MVKO	2.00E-12*0.6*R02	*
G41172.	TrGC	MVKO2 → MVKOH	2.00E-12*0.2*R02	*
G41173.	TrGC	MVKO2 → VGLYOX	2.00E-12*0.2*R02	*
G41174.	TrGC	MVKO2 + NO → MVKO + NO <sub>2</sub>	KR02N0	*
G41175.	TrGC	MVKO2 + HO <sub>2</sub> → MVKOOH	KR02H02*0.625	*
G41176.	TrGC	MVKO2 + NO <sub>3</sub> → MVKO + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G41177.	TrGC	CH3O2 → CH3OH	1.82E-13*EXP(416./temp)*0.335*R02	*
G41178.	TrGC	CH3O2 → HCHO	1.82E-13*EXP(416./temp)*0.335*R02	*
G41179.	TrGC	CH3O2 + NO → CH3NO3	3.00E-12*EXP(280./temp)*0.001	*
G41180.	TrGC	CH3O2 → CH3O	1.82E-13*EXP(416./temp)*0.33*R02	*
G41181.	TrGC	CH3O2 + HO <sub>2</sub> → CH3OOH	3.80E-13*EXP(780./temp)	*
G41182.	TrGC	CH3O2 + NO <sub>2</sub> → CH3O2NO2	KMT13(temp, cair)	*
G41183.	TrGC	CH3O2 + NO → CH3O + NO <sub>2</sub>	3.00E-12*EXP(280./temp)*0.999	*
G41184.	TrGC	CH3O2 + NO <sub>3</sub> → CH3O + NO <sub>2</sub>	KR02N03*0.40	*
G41185.	TrGC	MACO3 → MACO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41186.	TrGC	MACO3 → CH3CO3 + HCHO	1.00E-11*0.7*R02	*
G41187.	TrGC	MACO3 + HO <sub>2</sub> → MACO2H + O <sub>3</sub>	KAPH02*0.29	*
G41188.	TrGC	MACO3 + HO <sub>2</sub> → MACO3H	KAPH02*0.71	*
G41189.	TrGC	MACO3 + NO <sub>2</sub> → MPAN	KFPAN(temp, cair)	*
G41190.	TrGC	MACO3 + NO → CH3CO3 + HCHO + NO <sub>2</sub>	8.70E-12*EXP(290./temp)	*
G41191.	TrGC	MACO3 + NO <sub>3</sub> → CH3CO3 + HCHO + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41192.	TrGC	MACRO2 → MACRO	9.20E-14*0.7*R02	*
G41193.	TrGC	MACRO2 → MACROH	9.20E-14*0.3*R02	*
G41194.	TrGC	MACRO2 + NO → MACRO + NO <sub>2</sub>	KR02N0	*
G41195.	TrGC	MACRO2 + HO <sub>2</sub> → MACROOH	KR02H02*0.625	*
G41196.	TrGC	MACRO2 + NO <sub>3</sub> → MACRO + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G41197.	TrGC	CH2OOC → CH2OO	KDEC*0.18	*
G41198.	TrGC	CH2OOC → HO <sub>2</sub> + CO + OH	KDEC*0.82	*
G41199.	TrGC	MGLYOOB → MGLYOO	KDEC*0.18	*
G41200.	TrGC	MGLYOOB → OH + CO + CH3CO3	KDEC*0.82	*
G41201.	TrGC	MACROO + CO → MACR	1.2E-15	*
G41202.	TrGC	MACROO → MACO2H	1.0E-17*C(KPP_H20)	*
G41203.	TrGC	MACROO + NO → MACR + NO <sub>2</sub>	1.0E-14	*
G41204.	TrGC	MACROO → MACR + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0E-18*C(KPP_H20)	*
G41205.	TrGC	MACROO + SO <sub>2</sub> → MACR + SO3	7.0E-14	*

6

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41206.	TrGC	MACROO + NO <sub>2</sub> → MACR + NO <sub>3</sub>	1.0E-15	*
G41207.	TrGC	C58O2 + NO → C58NO3	KR02N0*0.019	*
G41208.	TrGC	C58O2 → C58O	9.20E-14*0.7*R02	*
G41209.	TrGC	C58O2 → C58OH	9.20E-14*0.3*R02	*
G41210.	TrGC	C58O2 + NO → C58O + NO <sub>2</sub>	KR02N0*0.981	*
G41211.	TrGC	C58O2 + HO <sub>2</sub> → C58OOH	KR02H02*0.706	*
G41212.	TrGC	C58O2 + NO <sub>3</sub> → C58O + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G41213.	TrGC	HC4ACO3 → HC4ACO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41214.	TrGC	HC4ACO3 → ACETOL + HO <sub>2</sub> + CO	1.00E-11*0.7*R02	*
G41215.	TrGC	HC4ACO3 + HO <sub>2</sub> → HC4ACO2H + O <sub>3</sub>	KAPH02*0.29	*
G41216.	TrGC	HC4ACO3 + HO <sub>2</sub> → HC4ACO3H	KAPH02*0.71	*
G41217.	TrGC	HC4ACO3 + NO <sub>2</sub> → C5PAN17	KFPAN(temp, cair)	*
G41218.	TrGC	HC4ACO3 + NO → ACETOL + CO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KAPN0	*
G41219.	TrGC	HC4ACO3 + NO <sub>3</sub> → ACETOL + CO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41220.	TrGC	ACETOL + OH → MGLYOX + HO <sub>2</sub>	3.00E-12	*
G41221.	TrGC	ACETOL → CH3CO3 + HCHO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_22_ACETOL	*
G41222.	TrGC	GLYOOC → GLYOO	KDEC*0.11	*
G41223.	TrGC	GLYOOC → OH + HO <sub>2</sub> + CO + CO	KDEC*0.89	*
G41224.	TrGC	ACLOOA → ACLOO	KDEC*0.11	*
G41225.	TrGC	ACLOOA → OH + HO <sub>2</sub> + MGLYOX	KDEC*0.89	*
G41226.	TrGC	GLYOX → CO + CO + H <sub>2</sub>	J_MCM_31_GLYOX	*
G41227.	TrGC	OH + GLYOX → CO + CO + HO <sub>2</sub>	1.14E-11*0.6	*
G41228.	TrGC	OH + GLYOX → HCOCO3	1.14E-11*0.4	*
G41229.	TrGC	GLYOX → HCHO + CO	J_MCM_32_GLYOX	*
G41230.	TrGC	NO <sub>3</sub> + GLYOX → HCOCO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*0.4	*
G41231.	TrGC	NO <sub>3</sub> + GLYOX → CO + CO + HO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*0.6	*
G41232.	TrGC	GLYOX → CO + CO + HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	J_MCM_33_GLYOX	*
G41233.	TrGC	MVKOH + OH → MVKOHBO2	4.60E-12*EXP(452./temp)*0.7	*
G41234.	TrGC	MVKOH + OH → MVKOHAO2	4.60E-12*EXP(452./temp)*0.3	*
G41235.	TrGC	MVKOH → ALLYLOH + CO	J_MCM_23_MVKOH	*
G41236.	TrGC	MVKOH + O <sub>3</sub> → HOCH2COCHO + CH2OOB	7.51E-16*EXP(-1521./temp)*0.5	*
G41237.	TrGC	MVKOH + O <sub>3</sub> → HMGLOOA + HCHO	7.51E-16*EXP(-1521./temp)*0.5	*
G41238.	TrGC	MVKOH → HCHO + HO <sub>2</sub> + HOCH2CO3 + CO	J_MCM_24_MVKOH	*
G41239.	TrGC	HC4CCO3 → HC4CCO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41240.	TrGC	HC4CCO3 → CH3CO3 + HOCH2CHO	1.00E-11*0.7*R02	*

7

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41241.	TrGC	HC4CCO3 + HO2 → HC4CCO2H + O3	KAPH02*0.29	*
G41242.	TrGC	HC4CCO3 + HO2 → HC4CCO3H	KAPH02*0.71	*
G41243.	TrGC	HC4CCO3 + NO2 → C5PAN19	KFPAN(temp,cair)	*
G41244.	TrGC	HC4CCO3 + NO → CH3CO3 + HOCH2CHO + NO2	KAPNO	*
G41245.	TrGC	HC4CCO3 + NO3 → CH3CO3 + HOCH2CHO + NO2	KR02N03*1.60	*
G41246.	TrGC	C57O2 → C57O	9.20E-14*0.7*R02	*
G41247.	TrGC	C57O2 → C57OH	9.20E-14*0.3*R02	*
G41248.	TrGC	C57O2 + NO → C57O + NO2	KR02N0	*
G41249.	TrGC	C57O2 + HO2 → C57OOH	KR02H02*0.706	*
G41250.	TrGC	C57O2 + NO3 → C57O + NO2	KR02N03	*
G41251.	TrGC	GAOOB → GAOO	KDEC*0.11	*
G41252.	TrGC	GAOOB → OH + HO2 + CO + HCHO	KDEC*0.89	*
G41253.	TrGC	MGLYOOA → MGLYOO	KDEC*0.11	*
G41254.	TrGC	MGLYOOA → OH + CO + CH3CO3	KDEC*0.89	*
G41255.	TrGC	HOCH2CHO + OH → HOCH2CO3	1.00E-11*0.800	*
G41256.	TrGC	HOCH2CHO + OH → GLYOX + HO2	1.00E-11*0.200	*
G41257.	TrGC	HOCH2CHO + NO3 → HOCH2CO3 + HNO3	KN03AL	*
G41258.	TrGC	HOCH2CHO → HO2 + HCHO + HO2 + CO	J_MCM_15_HOCH2CHO	*
G41259.	TrGC	C59O2 → C59O	9.20E-14*R02	*
G41260.	TrGC	C59O2 + NO → C59O + NO2	KR02N0	*
G41261.	TrGC	C59O2 + HO2 → C59OOH	KR02H02*0.706	*
G41262.	TrGC	C59O2 + NO3 → C59O + NO2	KR02N03	*
G41263.	TrGC	HOCH2CO3 → HOCH2CO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41264.	TrGC	HOCH2CO3 + NO2 → PHAN	KFPAN(temp,cair)	*
G41265.	TrGC	HOCH2CO3 + HO2 → HOCH2CO3H	KAPH02*0.71	*
G41266.	TrGC	HOCH2CO3 + HO2 → HOCH2CO2H + O3	KAPH02*0.29	*
G41267.	TrGC	HOCH2CO3 → HCHO + HO2	1.00E-11*0.7*R02	*
G41268.	TrGC	HOCH2CO3 + NO → NO2 + HO2 + HCHO	KAPNO	*
G41269.	TrGC	HOCH2CO3 + NO3 → NO2 + HO2 + HCHO	KR02N03*1.60	*
G41270.	TrGC	NC4CO3 → NC4CO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41271.	TrGC	NC4CO3 + NO2 → C5PAN18	KFPAN(temp,cair)	*
G41272.	TrGC	NC4CO3 + HO2 → NC4CO3H	KAPH02*0.71	*
G41273.	TrGC	NC4CO3 + HO2 → NC4CO2H + O3	KAPH02*0.29	*
G41274.	TrGC	NC4CO3 → NOA + HO2 + CO	1.00E-11*0.7*R02	*
G41275.	TrGC	NC4CO3 + NO → NOA + CO + HO2 + NO2	KAPNO	*

8

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41276.	TrGC	NC4CO3 + NO3 → NOA + CO + HO2 + NO2	KR02N03*1.60	*
G41277.	TrGC	C510O2 → C510O	9.20E-14*0.7*R02	*
G41278.	TrGC	C510O2 → C510OH	9.20E-14*0.3*R02	*
G41279.	TrGC	C510O2 + NO → C510O + NO2	KR02N0	*
G41280.	TrGC	C510O2 + HO2 → C510OOH	KR02H02*0.706	*
G41281.	TrGC	C510O2 + NO3 → C510O + NO2	KR02N03	*
G41282.	TrGC	NOA → CH3COCH2O + NO2	J_MCM_56_NOA	*
G41283.	TrGC	NOA + OH → MGLYOX + NO2	1.30E-13	*
G41284.	TrGC	NOA → CH3CO3 + HCHO + NO2	J_MCM_57_NOA	*
G41285.	TrGC	NOA00A → NOA0O	KDEC*0.11	*
G41286.	TrGC	NOA00A → OH + NO2 + MGLYOX	KDEC*0.89	*
G41287.	TrGC	HCOOH + OH → HO2	4.50E-13	*
G41288.	TrGC	HYPPO2 → ACETOL	8.80E-13*0.2*R02	*
G41289.	TrGC	HYPPO2 → PROPGLY	8.80E-13*0.2*R02	*
G41290.	TrGC	HYPPO2 → HYPROPO	8.80E-13*0.6*R02	*
G41291.	TrGC	NO + HYPPO2 → PROPOLNO3	KR02N0*0.023	*
G41292.	TrGC	HYPPO2 + HO2 → HYPROPO2H	KR02H02*0.520	*
G41293.	TrGC	NO + HYPPO2 → HYPROPO + NO2	KR02N0*0.977	*
G41294.	TrGC	HYPPO2 + NO3 → HYPROPO + NO2	KR02N03	*
G41295.	TrGC	IPROPO2 + NO → PROLN03	KR02N0*0.009	*
G41296.	TrGC	IPROPO2 → IPROPOLO	2.00E-12*0.6*R02	*
G41297.	TrGC	IPROPO2 → CH3CHOHCHO	2.00E-12*0.2*R02	*
G41298.	TrGC	IPROPO2 → PROPGLY	2.00E-12*0.2*R02	*
G41299.	TrGC	IPROPO2 + HO2 → IPROPOLO2H	KR02H02*0.520	*
G41300.	TrGC	IPROPO2 + NO → IPROPOLO + NO2	KR02N0*0.991	*
G41301.	TrGC	IPROPO2 + NO3 → IPROPOLO + NO2	KR02N03	*
G41302.	TrGC	CH3CHOOA → CH3CHOO	KDEC*0.24	*
G41303.	TrGC	CH3CHOOA → CH3O2 + CO + OH	KDEC*0.36	*
G41304.	TrGC	CH3CHOOA → CH4	KDEC*0.20	*
G41305.	TrGC	CH3CHOOA → CH3O2 + HO2	KDEC*0.20	*
G41306.	TrGC	OH + CH3CHO → CH3CO3	5.55E-12*EXP(311/temp)	*
G41307.	TrGC	CH3CHO → CH3O2 + HO2 + CO	J_MCM_13_CH3CHO	*
G41308.	TrGC	NO3 + CH3CHO → HNO3 + CH3CO3	KN03AL	*
G41309.	TrGC	PRONO3BO2 → PRONO3BO	4.00E-14*0.6*R02	*
G41310.	TrGC	PRONO3BO2 → PROLN03	4.00E-14*0.2*R02	*

9



Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41311.	TrGC	PRONO3BO2 → NOA	4.00E-14*0.2*R02	*
G41312.	TrGC	PRONO3BO2 + NO → PRONO3BO + NO2	KR02N0	*
G41313.	TrGC	PRONO3BO2 + HO2 → PR2O2HNO3	KR02H02*0.520	*
G41314.	TrGC	PRONO3BO2 + NO3 → PRONO3BO + NO2	KR02N03	*
G41315.	TrGC	PRONO3AO2 → PRONO3AO	6.00E-13*0.6*R02	*
G41316.	TrGC	PRONO3AO2 → PROPOLNO3	6.00E-13*0.2*R02	*
G41317.	TrGC	PRONO3AO2 → CHOPRNO3	6.00E-13*0.2*R02	*
G41318.	TrGC	PRONO3AO2 + NO → PRONO3AO + NO2	KR02N0	*
G41319.	TrGC	PRONO3AO2 + HO2 → PR1O2HNO3	KR02H02*0.520	*
G41320.	TrGC	PRONO3AO2 + NO3 → PRONO3AO + NO2	KR02N03	*
G41321.	TrGC	OH + CO2H3CHO → CO2H3CO3	2.45E-11	*
G41322.	TrGC	NO3 + CO2H3CHO → CO2H3CO3 + HNO3	KN03AL*4.0	*
G41323.	TrGC	CO2H3CHO → MGLYOX + CO + HO2 + HO2	J_MCM_15_CO2H3CHO	*
G41324.	TrGC	OH + HO12CO3C4 → BIACETOH + HO2	1.88E-11	*
G41325.	TrGC	HO12CO3C4 → CH3CO3 + HOCH2CHO + HO2	J_MCM_22_HO12CO3C4	*
G41326.	TrGC	HMVKAO → MGLYOX + HCHO + HO2	KDEC	*
G41327.	TrGC	OH + HMKVANO3 → CO2H3CHO + NO2	2.23E-12	*
G41328.	TrGC	OH + HMKVAAOH → CO2H3CHO + OH	5.77E-11	*
G41329.	TrGC	HMKVAAOH → HMKVAO + OH	J_MCM_41_HMKVAAOH	*
G41330.	TrGC	HMKVBO → CH3CO3 + HOCH2CHO	KDEC	*
G41331.	TrGC	OH + BIACETOH → CO23C3CHO + HO2	2.69E-12	*
G41332.	TrGC	BIACETOH → CH3CO3 + HOCH2CO3	J_MCM_35_BIACETOH	*
G41333.	TrGC	OH + HMKVBOOH → BIACETOH + OH	3.95E-11	*
G41334.	TrGC	HMKVBOOH → HMKVBO + OH	J_MCM_41_HMKVBOOH	*
G41335.	TrGC	MGLOO + CO → MGLYOX	1.2E-15	*
G41336.	TrGC	MGLOO → CH3COCO2H	1.0E-17*C(KPP_H20)	*
G41337.	TrGC	MGLOO + NO → MGLYOX + NO2	1.0E-14	*
G41338.	TrGC	MGLOO → MGLYOX + H2O2	6.0E-18*C(KPP_H20)	*
G41339.	TrGC	MGLOO + SO2 → MGLYOX + SO3	7.0E-14	*
G41340.	TrGC	MGLOO + NO2 → MGLYOX + NO3	1.0E-15	*
G41341.	TrGC	CH3CO2H + OH → CH3O2	8.00E-13	*
G41342.	TrGC	CH3CO3H → CH3O2 + OH	J_MCM_41_CH3CO3H	*
G41343.	TrGC	CH3CO3H + OH → CH3CO3	3.70E-12	*
G41344.	TrGC	PAN → CH3CO3 + NO2	KBPAN(temp, cair)	*
G41345.	TrGC	PAN + OH → HCHO + CO + NO2	9.50E-13*EXP(-650./temp)	*

10

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41346.	TrGC	MVKO → HCHO + ACO3	KDEC	*
G41347.	TrGC	OH + VGLYOX → CO + ACO3	2.95E-11	*
G41348.	TrGC	VGLYOX → HO2 + CO + ACO3	J_MCM_34_VGLYOX	*
G41349.	TrGC	NO3 + VGLYOX → CO + ACO3 + HNO3	KN03AL*2.0	*
G41350.	TrGC	MVKOOH → MVKO + OH	J_MCM_41_MVKOOH	*
G41351.	TrGC	OH + MVKOOH → VGLYOX + OH	2.55E-11	*
G41352.	TrGC	OH + MVKOOH → MVKO2	1.90E-12*EXP(190./temp)	*
G41353.	TrGC	MVKOOH → HCHO + OH + ACO3	J_MCM_24_MVKOOH	*
G41354.	TrGC	CH3OH + OH → HO2 + HCHO	6.01E-18*temp**2*EXP(170./temp)	*
G41355.	TrGC	OH + CH3NO3 → HCHO + NO2	1.00E-14*EXP(1060./temp)	*
G41356.	TrGC	CH3NO3 → CH3O + NO2	J_MCM_51_CH3NO3	*
G41357.	TrGC	CH3O → HCHO + HO2	7.20E-14*EXP(-1080./temp)*C(KPP_D2)	*
G41358.	TrGC	OH + CH3OOH → CH3O2	1.90E-12*EXP(190./temp)	*
G41359.	TrGC	OH + CH3OOH → HCHO + OH	1.00E-12*EXP(190./temp)	*
G41360.	TrGC	CH3OOH → CH3O + OH	J_MCM_41_CH3OOH	*
G41361.	TrGC	CH3O2NO2 → CH3O2 + NO2	HMT14(temp, cair)	*
G41362.	TrGC	OH + MACO2H → CH3CO3 + HCHO	1.51E-11	*
G41363.	TrGC	OH + MACO3H → MACO3	1.87E-11	*
G41364.	TrGC	MACO3H → CH3CO3 + HCHO + OH	J_MCM_41_MACO3H	*
G41365.	TrGC	MPAN → MACO3 + NO2	KBPAN(temp, cair)	*
G41366.	TrGC	OH + MPAN → ACETOL + CO + NO2	3.60E-12	*
G41367.	TrGC	MACRO → ACETOL + HCHO + HO2	KDEC	*
G41368.	TrGC	OH + MACROH → MACRO	2.46E-11	*
G41369.	TrGC	MACROH → ACETOL + CO + HO2 + HO2	J_MCM_17_MACROH	*
G41370.	TrGC	MACROOH → MACRO + OH	J_MCM_41_MACROOH	*
G41371.	TrGC	OH + MACROOH → MACRO2	2.82E-11	*
G41372.	TrGC	MACROOH → ACETOL + CO + HO2 + OH	J_MCM_17_MACROOH	*
G41373.	TrGC	MGLYOO + CO → MGLYOX	1.2E-15	*
G41374.	TrGC	MGLYOO + NO → MGLYOX + NO2	1.0E-14	*
G41375.	TrGC	MGLYOO → MGLYOX + H2O2	6.0E-18*C(KPP_H20)	*
G41376.	TrGC	MGLYOO + SO2 → MGLYOX + SO3	7.0E-14	*
G41377.	TrGC	MGLYOO + NO2 → MGLYOX + NO3	1.0E-15	*
G41378.	TrGC	OH + C58NO3 → ACETOL + GLYOX + HO2 + NO2	2.32E-11	*
G41379.	TrGC	C58O → ACETOL + GLYOX + HO2	KDEC	*
G41380.	TrGC	OH + C58OH → C58O	3.04E-11	*

11

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41381.	TrGC	C58OOH → C58O + OH	J_MCM_41_C58OOH	*
G41382.	TrGC	OH + C58OOH → C58O2	3.16E-11	*
G41383.	TrGC	OH + HC4ACO2H → ACETOL + CO + HO <sub>2</sub>	2.52E-11	*
G41384.	TrGC	OH + HC4ACO3H → HC4ACO3	2.88E-11	*
G41385.	TrGC	HC4ACO3H → ACETOL + CO + HO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_HC4ACO3H	*
G41386.	TrGC	C5PAN17 → HC4ACO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41387.	TrGC	OH + C5PAN17 → MACROH + CO + NO <sub>2</sub>	2.52E-11	*
G41388.	TrGC	GLYOO + CO → GLYOX	1.2E-15	*
G41389.	TrGC	GLYOO → HCOCO2H	1.0E-17*C(KPP_H20)	*
G41390.	TrGC	GLYOO + NO → GLYOX + NO <sub>2</sub>	1.0E-14	*
G41391.	TrGC	GLYOO → GLYOX + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0E-18*C(KPP_H20)	*
G41392.	TrGC	GLYOO + SO <sub>2</sub> → GLYOX + SO <sub>3</sub>	7.0E-14	*
G41393.	TrGC	GLYOO + NO <sub>2</sub> → GLYOX + NO <sub>3</sub>	1.0E-15	*
G41394.	TrGC	ACLOO + CO → ACETOL	1.2E-15	*
G41395.	TrGC	ACLOO + NO → ACETOL + NO <sub>2</sub>	1.0E-14	*
G41396.	TrGC	ACLOO → ACETOL + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0E-18*C(KPP_H20)	*
G41397.	TrGC	ACLOO + SO <sub>2</sub> → ACETOL + SO <sub>3</sub>	7.0E-14	*
G41398.	TrGC	ACLOO + NO <sub>2</sub> → ACETOL + NO <sub>3</sub>	1.0E-15	*
G41399.	TrGC	HCOCO3 → HCOCO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41400.	TrGC	HCOCO3 → CO + HO <sub>2</sub>	1.00E-11*0.7*R02	*
G41401.	TrGC	HCOCO3 + HO <sub>2</sub> → HCOCO2H + O <sub>3</sub>	KAPH02*0.29	*
G41402.	TrGC	HCOCO3 + HO <sub>2</sub> → HCOCO3H	KAPH02*0.71	*
G41403.	TrGC	HCOCO3 + NO <sub>2</sub> → GLYPAN	KFPAN(temp, cair)	*
G41404.	TrGC	HCOCO3 + NO → HO <sub>2</sub> + CO + NO <sub>2</sub>	KAPNO	*
G41405.	TrGC	HCOCO3 + NO <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + CO + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41406.	TrGC	MVKOHBO2 → MVKOHBO	8.80E-13*R02*0.6	*
G41407.	TrGC	MVKOHBO2 → MVKOHBOH	8.80E-13*R02*0.2	*
G41408.	TrGC	MVKOHBO2 → H14CO23C4	8.80E-13*R02*0.2	*
G41409.	TrGC	MVKOHBO2 + NO → MVKOHBO + NO <sub>2</sub>	KR02N0	*
G41410.	TrGC	MVKOHBO2 + HO <sub>2</sub> → MVKOHBOOH	KR02H02*0.625	*
G41411.	TrGC	MVKOHBO2 + NO <sub>3</sub> → MVKOHBO + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G41412.	TrGC	MVKOHBO2 + NO → MVKOHANO3	KR02N0*0.017	*
G41413.	TrGC	MVKOHBO2 → MVKOHBO	2.00E-12*R02*0.6	*
G41414.	TrGC	MVKOHBO2 → MVKOHBO	2.00E-12*R02*0.2	*
G41415.	TrGC	MVKOHBO2 → H13CO2CHO	2.00E-12*R02*0.2	*

12

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41416.	TrGC	MVKOHBO2 + NO → MVKOHBO + NO <sub>2</sub>	KR02N0*0.983	*
G41417.	TrGC	MVKOHBO2 + HO <sub>2</sub> → MVKOHBOOH	KR02H02*0.625	*
G41418.	TrGC	MVKOHBO2 + NO <sub>3</sub> → MVKOHBO + NO <sub>2</sub>	KR02N03	*
G41419.	TrGC	OH + ALLYLOH → ACR + HO <sub>2</sub>	2.59E-11	*
G41420.	TrGC	OH + HOCH2COCHO → HOCH2CO3 + CO	1.44E-11	*
G41421.	TrGC	HOCH2COCHO → HOCH2CO3 + CO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_34_HOCH2COCHO	*
G41422.	TrGC	NO <sub>3</sub> + HOCH2COCHO → HOCH2CO3 + CO + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*2.4	*
G41423.	TrGC	HMGLOOA → HMGLOO	KDEC*0.24	*
G41424.	TrGC	HMGLOOA → OH + CO + HOCH2CO3	KDEC*0.36	*
G41425.	TrGC	HMGLOOA → HOCH2CHO	KDEC*0.20	*
G41426.	TrGC	HMGLOOA → HOCH2CO3 + HO <sub>2</sub>	KDEC*0.20	*
G41427.	TrGC	OH + HC4CCO2H → CH3CO3 + HOCH2CHO	2.52E-11	*
G41428.	TrGC	OH + HC4CCO3H → HC4CCO3	2.88E-11	*
G41429.	TrGC	HC4CCO3H → HOCH2CHO + CH3CO3 + OH	J_MCM_41_HC4CCO3H	*
G41430.	TrGC	C5PAN19 → HC4CCO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41431.	TrGC	OH + C5PAN19 → H012CO3C4 + CO + NO <sub>2</sub>	2.52E-11	*
G41432.	TrGC	C570 → MGLYOX + HOCH2CHO + HO <sub>2</sub>	KDEC	*
G41433.	TrGC	OH + C57OH → C57O	3.04E-11	*
G41434.	TrGC	C57OOH → C57O + OH	J_MCM_41_C57OOH	*
G41435.	TrGC	OH + C57OOH → C57O2	3.16E-11	*
G41436.	TrGC	GAOO + CO → HOCH2CHO	1.2E-15	*
G41437.	TrGC	GAOO → HOCH2CO2H	1.0E-17*C(KPP_H20)	*
G41438.	TrGC	GAOO + NO → HOCH2CHO + NO <sub>2</sub>	1.0E-14	*
G41439.	TrGC	GAOO → HOCH2CHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0E-18*C(KPP_H20)	*
G41440.	TrGC	GAOO + SO <sub>2</sub> → HOCH2CHO + SO <sub>3</sub>	7.0E-14	*
G41441.	TrGC	GAOO + NO <sub>2</sub> → HOCH2CHO + NO <sub>3</sub>	1.0E-15	*
G41442.	TrGC	C590 → ACETOL + HOCH2CO3	KDEC	*
G41443.	TrGC	OH + C59OOH → C59O2	9.70E-12	*
G41444.	TrGC	C59OOH → C59O + OH	J_MCM_41_C59OOH	*
G41445.	TrGC	C59OOH → HOCH2CO3 + ACETOL + OH	J_MCM_22_C59OOH	*
G41446.	TrGC	HOCH2CO2H + OH → HCHO + HO <sub>2</sub>	2.73E-12	*
G41447.	TrGC	PHAN → HOCH2CO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41448.	TrGC	PHAN + OH → HCHO + CO + NO <sub>2</sub>	1.12E-12	*
G41449.	TrGC	HOCH2CO3H + OH → HOCH2CO3	6.19E-12	*
G41450.	TrGC	HOCH2CO3H → HCHO + HO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_HOCH2CO3H	*

13

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41451.	TrGC	OH + NC4CO2H → NOA + CO + HO <sub>2</sub>	2.16E-11	*
G41452.	TrGC	C5PAN18 → NC4CO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41453.	TrGC	OH + C5PAN18 → NOA + CO + CO + NO <sub>2</sub>	2.16E-11	*
G41454.	TrGC	OH + NC4CO3H → NC4CO3	2.52E-11	*
G41455.	TrGC	NC4CO3H → NOA + CO + HO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_NC4CO3H	*
G41456.	TrGC	C510O → NOA + GLYOX + HO <sub>2</sub>	KDEC	*
G41457.	TrGC	OH + C510OH → C510O	2.69E-11	*
G41458.	TrGC	C510OOH → C510O + OH	J_MCM_41_C510OOH	*
G41459.	TrGC	OH + C510OOH → C510O2	2.81E-11	*
G41460.	TrGC	CH3COCH2O → CH3CO3 + HCHO	KDEC	*
G41461.	TrGC	NOA + CO → NOA	1.2E-15	*
G41462.	TrGC	NOA + NO → NOA + NO <sub>2</sub>	1.0E-14	*
G41463.	TrGC	NOA + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.0E-18*C(KPP_H2O)	*
G41464.	TrGC	NOA + SO <sub>2</sub> → NOA + SO <sub>3</sub>	7.0E-14	*
G41465.	TrGC	NOA + NO <sub>2</sub> → NOA + NO <sub>3</sub>	1.0E-15	*
G41466.	TrGC	PROPGLY + OH → CH3CHOHCHO + HO <sub>2</sub>	1.20E-11*0.387	*
G41467.	TrGC	PROPGLY + OH → ACETOL + HO <sub>2</sub>	1.20E-11*0.613	*
G41468.	TrGC	HYPPO2H → CH3CHO + HCHO + HO <sub>2</sub>	2.00E+14*EXP(-6410./temp)	*
G41469.	TrGC	PROPOLNO3 + OH → ACETOL + NO <sub>2</sub>	9.16E-13	*
G41470.	TrGC	HYPPO2H → HYPPO2H + OH	J_MCM_41_HYPPO2H	*
G41471.	TrGC	HYPPO2H + OH → HYPPO2H	1.90E-12*EXP(190./temp)	*
G41472.	TrGC	HYPPO2H + OH → ACETOL + OH	2.44E-11	*
G41473.	TrGC	PROLN03 + OH → CH3CHOHCHO + NO <sub>2</sub>	1.71E-12	*
G41474.	TrGC	IPROPOLO2H → CH3CHO + HCHO + HO <sub>2</sub>	2.00E+14*EXP(-5505./temp)	*
G41475.	TrGC	CH3CHOHCHO + OH → CH3CHOHCO3	2.65E-11	*
G41476.	TrGC	CH3CHOHCHO + NO <sub>2</sub> → CH3CHOHCO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*2.4	*
G41477.	TrGC	CH3CHOHCHO → CH3CHO + HO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_17_CH3CHOHCHO	*
G41478.	TrGC	IPROPOLO2H + OH → IPROPOLO2H	1.90E-12*EXP(190./temp)	*
G41479.	TrGC	IPROPOLO2H + OH → CH3CHOHCHO + OH	1.83E-11	*
G41480.	TrGC	IPROPOLO2H → IPROPOLO2H + OH	J_MCM_41_IPROPOLO2H	*
G41481.	TrGC	CH3CHOO → CH3CO2H	1.00E-17*C(KPP_H2O)	*
G41482.	TrGC	CH3CHOO + CO → CH3CHO	1.20E-15	*
G41483.	TrGC	CH3CHOO + NO → CH3CHO + NO <sub>2</sub>	1.00E-14	*
G41484.	TrGC	CH3CHOO → CH3CHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.00E-18*C(KPP_H2O)	*
G41485.	TrGC	CH3CHOO + NO <sub>2</sub> → CH3CHO + NO <sub>3</sub>	1.00E-15	*

14

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41486.	TrGC	CH3CHOO + SO <sub>2</sub> → CH3CHO + SO <sub>3</sub>	7.00E-14	*
G41487.	TrGC	OH + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9.65E-20*temp**2.58*EXP(-1082./temp)	*
G41488.	TrGC	Cl + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9.60E-12*EXP(-1350./temp)	*
G41489.	TrGC	PRONO3BO → NOA + HO <sub>2</sub>	KROSEC*C(KPP_D2)	*
G41490.	TrGC	PRONO3BO → CH3CHO + HCHO + NO <sub>2</sub>	7.00E+03	*
G41491.	TrGC	PR2O2HNO3 → PRONO3BO + OH	J_MCM_41_PR2O2HNO3	*
G41492.	TrGC	PR2O2HNO3 + OH → PRONO3BO2	1.90E-12*EXP(190./temp)	*
G41493.	TrGC	PR2O2HNO3 + OH → NOA + OH	3.47E-12	*
G41494.	TrGC	PRONO3AO → CHOPRNO3 + HO <sub>2</sub>	KROPRIM*C(KPP_D2)	*
G41495.	TrGC	PRONO3AO → HCHO + CH3CHO + NO <sub>2</sub>	7.00E+03	*
G41496.	TrGC	CHOPRNO3 + OH → PRNO3CO3	3.55E-12	*
G41497.	TrGC	CHOPRNO3 → PROPALO + NO <sub>2</sub>	J_MCM_56_CHOPRNO3	*
G41498.	TrGC	CHOPRNO3 → HO <sub>2</sub> + CO + CH3CHO + NO <sub>2</sub>	J_MCM_57_CHOPRNO3	*
G41499.	TrGC	CHOPRNO3 + NO <sub>2</sub> → PRNO3CO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*2.4	*
G41500.	TrGC	PR1O2HNO3 → PRONO3AO + OH	J_MCM_41_PR1O2HNO3	*
G41501.	TrGC	PR1O2HNO3 + OH → PRONO3AO2	1.90E-12*EXP(190./temp)	*
G41502.	TrGC	PR1O2HNO3 + OH → CHOPRNO3 + OH	1.69E-12	*
G41503.	TrGC	CO2H3CO3 → MGLYOX + HO <sub>2</sub>	1.00E-11*R02	*
G41504.	TrGC	CO2H3CO3 + HO <sub>2</sub> → CO2H3CO3H	KAPH02	*
G41505.	TrGC	CO2H3CO3 + NO <sub>2</sub> → C4PAN6	KFFAN(temp, cair)	*
G41506.	TrGC	CO2H3CO3 + NO → MGLYOX + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KAFN0	*
G41507.	TrGC	CO2H3CO3 + NO <sub>2</sub> → MGLYOX + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41508.	TrGC	OH + CO23C3CHO → CH3CO3 + CO + CO	1.23E-11	*
G41509.	TrGC	CO23C3CHO → CH3CO3 + CO + CO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_34_CO23C3CHO	*
G41510.	TrGC	CO23C3CHO → CH3CO3 + HCOCO3	J_MCM_35_CO23C3CHO	*
G41511.	TrGC	NO <sub>3</sub> + CO23C3CHO → CH3CO3 + CO + CO + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*4.0	*
G41512.	TrGC	OH + CH3COCO2H → CH3CO3	8.0E-13	*
G41513.	TrGC	CH3COCO2H → CH3CO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_34_CH3COCO2H	*
G41514.	TrGC	ACO3 → ACO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41515.	TrGC	ACO3 → HO <sub>2</sub> + CO + HCHO	1.00E-11*0.7*R02	*
G41516.	TrGC	ACO3 + HO <sub>2</sub> → ACO2H + O <sub>3</sub>	KAPH02*0.29	*
G41517.	TrGC	ACO3 + HO <sub>2</sub> → ACO3H	KAPH02*0.71	*
G41518.	TrGC	ACO3 + NO <sub>2</sub> → ACRPAN	KFFAN(temp, cair)	*
G41519.	TrGC	ACO3 + NO → HO <sub>2</sub> + CO + HCHO + NO <sub>2</sub>	KAFN0	*
G41520.	TrGC	ACO3 + NO <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + CO + HCHO + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*

15

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41521.	TrGC	OH + HCOCO2H → CO + HO <sub>2</sub>	1.23E-11	*
G41522.	TrGC	HCOCO2H → HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	J_MCM_34_HCOCO2H	*
G41523.	TrGC	OH + HCOCO3H → HCOCO3	1.58E-11	*
G41524.	TrGC	HCOCO3H → HO <sub>2</sub> + CO + OH	J_MCM_41_HCOCO3H+J_MCM_15_HCOCO3H	*
G41525.	TrGC	OH + GLYPAN → CO + CO + NO <sub>2</sub>	1.22E-11	*
G41526.	TrGC	GLYPAN → HCOCO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41527.	TrGC	MVKOHBO → HOCH2CHO + HOCH2CO3	KDEC	*
G41528.	TrGC	MVKOHAOH + OH → H13CO2CHO + HO <sub>2</sub>	2.10E-11	*
G41529.	TrGC	MVKOHAOH → HOCH2CO3 + HOCH2CHO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_22_MVKOHAOH	*
G41530.	TrGC	H14CO23C4 + OH → H1CO23CHO + HO <sub>2</sub>	4.44E-12	*
G41531.	TrGC	H14CO23C4 → HOCH2CO3 + HOCH2CO3	J_MCM_35_H14CO23C4	*
G41532.	TrGC	MVKOHBOOH + OH → H14CO23C4 + OH	4.39E-12	*
G41533.	TrGC	MVKOHBOOH → MVKOHBO + OH	J_MCM_41_MVKOHBOOH	*
G41534.	TrGC	MVKOHBOOH → HOCH2CHO + HOCH2CO3 + OH	J_MCM_22_MVKOHBOOH	*
G41535.	TrGC	MVKOHANO3 + OH → H13CO2CHO + NO <sub>2</sub>	4.37E-12	*
G41536.	TrGC	MVKOHAO → HOCH2COCHO + HCHO + HO <sub>2</sub>	KDEC	*
G41537.	TrGC	OH + H13CO2CHO → H13CO2CO3	2.66E-11	*
G41538.	TrGC	NO <sub>3</sub> + H13CO2CHO → H13CO2CO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*4.0	*
G41539.	TrGC	H13CO2CHO → HOCH2CHO + CO + HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	J_MCM_15_H13CO2CHO	*
G41540.	TrGC	MVKOHAOOH + OH → H13CO2CHO + OH	5.98E-11	*
G41541.	TrGC	MVKOHAOOH → MVKOHAO + OH	J_MCM_41_MVKOHAOOH+J_MCM_22_MVKOHAOOH	*
G41542.	TrGC	OH + ACR → ACO3	1.99E-11	*
G41543.	TrGC	O <sub>3</sub> + ACR → CH2OOB + GLYOX	2.9E-19*0.5	*
G41544.	TrGC	O <sub>3</sub> + ACR → GLYOOB + HCHO	2.9E-19*0.5	*
G41545.	TrGC	ACR → ACO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_19_ACR	*
G41546.	TrGC	NO <sub>3</sub> + ACR → ACO3 + HNO <sub>3</sub>	KN03AL*1.2	*
G41547.	TrGC	ACR → HCHO + CO + HO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	J_MCM_18_ACR	*
G41548.	TrGC	HMGLOO + CO → HOCH2COCHO	1.20E-15	*
G41549.	TrGC	HMGLOO → HOCH2COCO2H	1.00E-17*C(KPP_H20)	*
G41550.	TrGC	HMGLOO + NO → HOCH2COCHO + NO <sub>2</sub>	1.00E-14	*
G41551.	TrGC	HMGLOO → HOCH2COCHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.00E-18*C(KPP_H20)	*
G41552.	TrGC	HMGLOO + SO <sub>2</sub> → HOCH2COCHO + SO3	7.00E-14	*
G41553.	TrGC	HMGLOO + NO <sub>2</sub> → HOCH2COCHO + NO <sub>3</sub>	1.00E-15	*
G41554.	TrGC	CH3CHOHCO3 → CH3CHO + HO <sub>2</sub>	1.00E-11*R02	*
G41555.	TrGC	CH3CHOHCO3 + HO <sub>2</sub> → IPROPOLPER	KAPH02	*

16

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41556.	TrGC	CH3CHOHCO3 + NO <sub>2</sub> → IPROPOLPAN	KFPAN(temp, cair)	*
G41557.	TrGC	CH3CHOHCO3 + NO → CH3CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KAPNO	*
G41558.	TrGC	CH3CHOHCO3 + NO <sub>3</sub> → CH3CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41559.	TrGC	PRNO3CO3 → PRNO3CO2H	1.00E-11*0.3*R02	*
G41560.	TrGC	PRNO3CO3 + NO <sub>2</sub> → PRNO3PAN	KFPAN(temp, cair)	*
G41561.	TrGC	PRNO3CO3 + HO <sub>2</sub> → PRNO3CO3H	KAPH02*0.71	*
G41562.	TrGC	PRNO3CO3 + HO <sub>2</sub> → PRNO3CO2H + O <sub>3</sub>	KAPH02*0.29	*
G41563.	TrGC	PRNO3CO3 → CH3CHO + NO <sub>2</sub>	1.00E-11*0.7*R02	*
G41564.	TrGC	PRNO3CO3 + NO <sub>3</sub> → CH3CHO + NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41565.	TrGC	PRNO3CO3 + NO → CH3CHO + NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KAPNO	*
G41566.	TrGC	PROPALO → CH3CHO + HO <sub>2</sub> + CO	KDEC	*
G41567.	TrGC	OH + CO2H3CO3H → CO2H3CO3	7.34E-12	*
G41568.	TrGC	CO2H3CO3H → MGLYOX + HO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_CO2H3CO3H	*
G41569.	TrGC	CO2H3CO3H → CH3CO3 + HO <sub>2</sub> + HCOCO3H	J_MCM_22_CO2H3CO3H	*
G41570.	TrGC	C4PAN6 → CO2H3CO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41571.	TrGC	OH + C4PAN6 → MGLYOX + CO + NO <sub>2</sub>	3.74E-12	*
G41572.	TrGC	OH + ACO2H → HO <sub>2</sub> + CO + HCHO	8.66E-12	*
G41573.	TrGC	OH + ACO3H → ACO3	1.22E-11	*
G41574.	TrGC	ACO3H → HO <sub>2</sub> + CO + HCHO + OH	J_MCM_41_ACO3H	*
G41575.	TrGC	ACRPAN → ACO3 + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp, cair)	*
G41576.	TrGC	OH + ACRPAN → HOCH2CHO + CO + NO <sub>2</sub>	8.63E-12	*
G41577.	TrGC	H1CO23CHO + OH → CO + CO + HOCH2CO3	1.44E-11	*
G41578.	TrGC	H1CO23CHO → CO + CO + HOCH2CO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_34_H1CO23CHO+J_MCM_35_H1CO23CHO	*
G41579.	TrGC	H13CO2CO3 + NO <sub>2</sub> → C4PAN10	KFPAN(temp, cair)	*
G41580.	TrGC	H13CO2CO3 + HO <sub>2</sub> → H13CO2CO3H	KAPH02	*
G41581.	TrGC	H13CO2CO3 → HOCH2COCHO + HO <sub>2</sub>	1.00E-11*R02	*
G41582.	TrGC	H13CO2CO3 + NO → HOCH2COCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KAPNO	*
G41583.	TrGC	H13CO2CO3 + NO <sub>3</sub> → HOCH2COCHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	KR02N03*1.60	*
G41584.	TrGC	GLYOOB → GLYOO	KDEC*0.24	*
G41585.	TrGC	GLYOOB → OH + CO + CO + HO <sub>2</sub>	KDEC*0.36	*
G41586.	TrGC	GLYOOB → HCHO	KDEC*0.20	*
G41587.	TrGC	GLYOOB → HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	KDEC*0.20	*
G41588.	TrGC	HOCH2COCO2H + OH → HOCH2CO3	2.89E-12	*
G41589.	TrGC	HOCH2COCO2H → HOCH2CO3 + HO <sub>2</sub>	J_MCM_34_HOCH2COCO2H	*
G41590.	TrGC	IPROPOLPER + OH → CH3CHOHCO3	9.34E-12	*

17

Table 1: Isoprene reactions of MCM (... continued)

#	labels	reaction	rate constant	reference
G41591.	TrGC	IPROPOLPER → CH <sub>3</sub> CHO + HO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_IPROPOLPER	*
G41592.	TrGC	IPROPOLPAN → CH <sub>3</sub> CHOHCO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp,cair)	*
G41593.	TrGC	IPROPOLPAN + OH → CH <sub>3</sub> CHO + CO + NO <sub>2</sub>	2.34E-12	*
G41594.	TrGC	PRNO3CO2H + OH → CH <sub>3</sub> CHO + NO <sub>2</sub>	3.14E-13	*
G41595.	TrGC	PRNO3PAN → PRNO3CO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp,cair)	*
G41596.	TrGC	PRNO3PAN + OH → CH <sub>3</sub> CHO + CO + NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.43E-13	*
G41597.	TrGC	PRNO3CO3H + OH → PRNO3CO <sub>3</sub>	3.77E-12	*
G41598.	TrGC	PRNO3CO3H → CH <sub>3</sub> CHO + NO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_PRNO3CO3H	*
G41599.	TrGC	C4PAN10 → H13CO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	KBPAN(temp,cair)	*
G41600.	TrGC	OH + C4PAN10 → HOCH <sub>2</sub> COCHO + CO + NO <sub>2</sub>	5.83E-12	*
G41601.	TrGC	OH + H13CO <sub>2</sub> CO3H → H13CO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9.43E-12	*
G41602.	TrGC	H13CO <sub>2</sub> CO3H → HOCH <sub>2</sub> COCHO + HO <sub>2</sub> + OH	J_MCM_41_H13CO2CO3H	*

\*Notes:

See MCM v3, available at <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>.

Reference: Saunders, S. M. and Jenkin, M. E. and Derwent, R. G. and Pilling, M. J.: World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, Atmos. Environ., 31, 1249,1997.

18

Table 2: Photolysis frequencies used for the classes of species:

Class	Species	Reference
J_MCM13	CH <sub>3</sub> CHO	Atkinson et al. (1997)
J_MCM15	HOCH <sub>2</sub> CHO	Magneron et al. (2005); Atkinson et al. (2005)
J_MCM17	ipentanal	Zhu et al. (1999)
J_MCM18	MACR	Gierczak et al. (1997); Atkinson et al. (2005)
J_MCM19	MACR	Gierczak et al. (1997); Atkinson et al. (2005)
J_MCM22	Acetol	Orlando et al. (1999); Atkinson et al. (2005)
J_MCM23	MVK	Gierczak et al. (1997); Atkinson et al. (2005)
J_MCM24	MVK	Gierczak et al. (1997); Atkinson et al. (2005)
J_MCM31	Glyox	Orlando and Tyndall (2001); Atkinson et al. (2005)

## References


- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R. J., Kerr, J., Rossi, M., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 1329, 1997.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - reactions of organic species, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 5, 6295-7168, 2005.
- Gierczak, T., Burkholder, J., Tahkdar, R., Mellouki, A., Barone, S., and Ravishankara, A.: Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 110, 1-10, 1997.
- Magneron, I., Mellouki, A., Le Bras, G., Moortgat, G., Horowitz, A., and Wirtz, K.: Photolysis and OH-initiated oxidation of glycolaldehyde under atmospheric conditions, J. Phys. Chem. A, 109, 4552-4561, 2005.
- Orlando, J. and Tyndall, G.: The atmospheric chemistry of the HC (O) CO radical, International Journal of Chemical Kinetics, 33, 2001.
- Orlando, J., Tyndall, G., Fracheboud, J., Estupiñan, E., Haberkorn, S., and Zimmer, A.: The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone, Atmospheric Environment, 33, 1621-1629, 1999.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, Atmos. Environ., 31, 1249, <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM>, 1997.
- Zhu, L., Cronin, T., and Narang, A.: Wavelength-Dependent Photolysis of i-Pentanal and t-Pentanal from 280 to 330 nm, J. Phys. Chem. A, 103, 7248-7253, 1999.

19

# H Datenblätter

## H.1 UG11-Filter, Schott

### Data Sheet



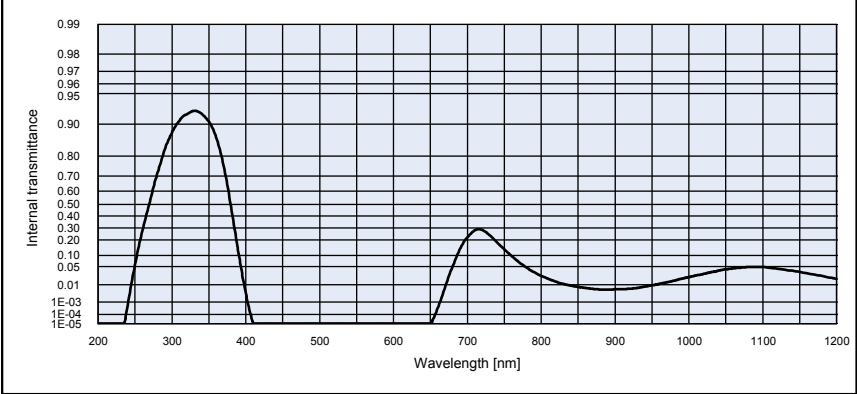
  

<b>UG11</b>			<b>Density</b> $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] 2.92			<b>Notes</b> Ionically colored glass Band pass filter [!] Long-term changes in the polished surface are possible V Transmission changes are possible under the action of intense ultraviolet radiation All data without tolerances are to be understood to be reference values. Guaranteed values are only those values listed in the section "Spectral values guaranteed".												
<b>Reflection factor</b> $P_d$ 0.91			<b>Bubble content</b> Bubble class 2															
<b>Reference thickness</b> d [mm] 1			<b>Chemical resistance</b> FR class 0 SR class 3.0 AR class 2.2															
<b>Spectral values guaranteed</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>ti (254 nm)</td><td>≥ 0.06</td></tr> <tr><td>ti (334 nm)</td><td>≥ 0.90</td></tr> <tr><td>ti (405 nm)</td><td>≤ 0.001</td></tr> <tr><td>ti (694 nm)</td><td>≤ 0.26</td></tr> <tr><td>ti (725 nm)</td><td>≤ 0.32</td></tr> </table>			ti (254 nm)	≥ 0.06	ti (334 nm)				≥ 0.90	ti (405 nm)	≤ 0.001	ti (694 nm)	≤ 0.26	ti (725 nm)	≤ 0.32	<b>Transformation temperature</b> $T_g$ [°C] 545		
ti (254 nm)	≥ 0.06																	
ti (334 nm)	≥ 0.90																	
ti (405 nm)	≤ 0.001																	
ti (694 nm)	≤ 0.26																	
ti (725 nm)	≤ 0.32																	
<b>Refractive index n</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr><th><math>\lambda</math> [nm]</th><th>Element</th><th>n</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>365</td><td>Hg</td><td>1.59</td></tr> <tr><td>587.6</td><td>He</td><td>1.56</td></tr> </tbody> </table>			$\lambda$ [nm]	Element	n				365	Hg	1.59	587.6	He	1.56	<b>Thermal expansion</b> $\alpha_{30/70} [10^{-6}/K]$ 7.8 $\alpha_{20/300} [10^{-6}/K]$ 9.0 $\alpha_{20/200} [10^{-6}/K]$			
$\lambda$ [nm]	Element	n																
365	Hg	1.59																
587.6	He	1.56																
			<b>Temperature coefficient</b> $T_k$ [nm/°C]															

Colorimetric evaluation												
Illuminant	A ( Planck T = 2856 K )			Illuminant	Planck T = 3200 K			Illuminant	D65 ( T <sub>e</sub> = 6504 K )			
	d [mm]	1	2		3	d [mm]	1		2	3	d [mm]	1
x				x				x				
y				y				y				
Y				Y				Y				
$\lambda_d$ [nm]				$\lambda_d$ [nm]				$\lambda_d$ [nm]				
$P_e$				$P_e$				$P_e$				

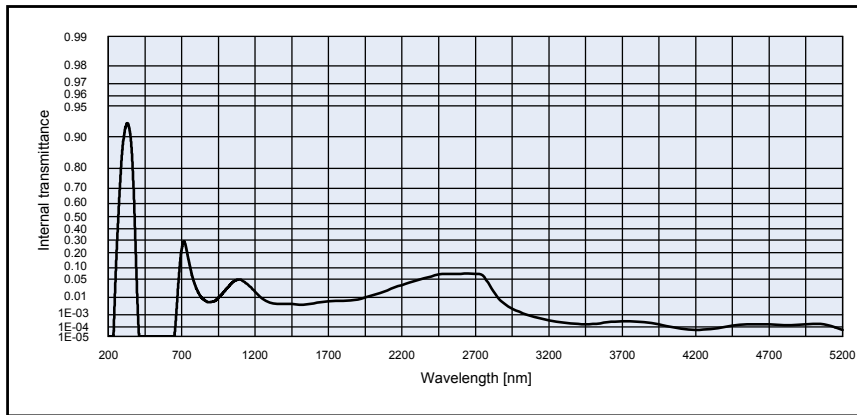
  



STATUS DECEMBER 2004
Page 1/2

UG11

SCHOTT



Internal transmittance  $\tau_i$  at reference thickness  $d$  [mm] = 1  
 The internal transmittance values, tabulated and graphically represented, are reference values only

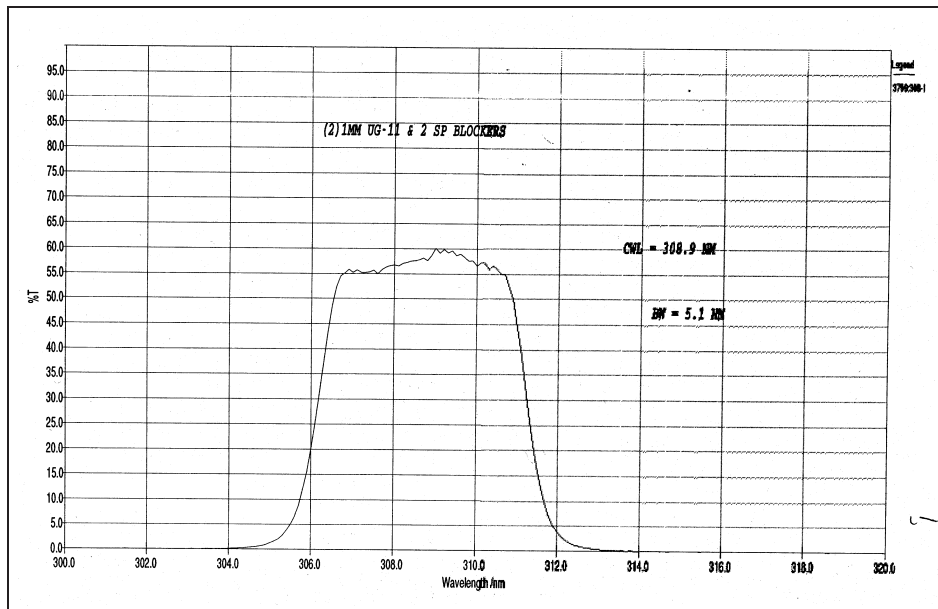
$\lambda$ [nm]	$\tau_i$	$\lambda$ [nm]	$\tau_i$	$\lambda$ [nm]	$\tau_i$	$\lambda$ [nm]	$\tau_i$	$\lambda$ [nm]	$\tau_i$	$\lambda$ [nm]	$\tau_i$
200	< 1.0E-05	500	< 1.0E-05	800	2.4E-02	1100	4.9E-02	2200	3.2E-02	3700	3.2E-04
210	< 1.0E-05	510	< 1.0E-05	810	1.8E-02	1110	4.6E-02	2250	3.8E-02	3750	3.2E-04
220	< 1.0E-05	520	< 1.0E-05	820	1.4E-02	1120	4.3E-02	2300	4.6E-02	3800	3.0E-04
230	< 1.0E-05	530	< 1.0E-05	830	1.1E-02	1130	3.9E-02	2350	5.3E-02	3850	2.6E-04
240	6.1E-04	540	< 1.0E-05	840	9.1E-03	1140	3.7E-02	2400	6.0E-02	3900	2.2E-04
250	5.6E-02	550	< 1.0E-05	850	8.0E-03	1150	3.3E-02	2450	6.8E-02	3950	1.7E-04
260	2.8E-01	560	< 1.0E-05	860	7.0E-03	1160	3.0E-02	2500	7.0E-02	4000	1.2E-04
270	5.2E-01	570	< 1.0E-05	870	6.3E-03	1170	2.7E-02	2550	7.0E-02	4050	9.0E-05
280	7.1E-01	580	< 1.0E-05	880	5.9E-03	1180	2.4E-02	2600	7.0E-02	4100	6.7E-05
290	8.3E-01	590	< 1.0E-05	890	5.8E-03	1190	2.1E-02	2650	7.2E-02	4150	5.7E-05
300	8.8E-01	600	< 1.0E-05	900	5.9E-03	1200	1.8E-02	2700	7.0E-02	4200	5.2E-05
310	9.1E-01	610	< 1.0E-05	910	6.1E-03	1250	8.8E-03	2750	6.4E-02	4250	5.4E-05
320	9.2E-01	620	< 1.0E-05	920	6.4E-03	1300	5.5E-03	2800	3.0E-02	4300	6.1E-05
330	9.3E-01	630	< 1.0E-05	930	7.0E-03	1350	4.6E-03	2850	1.1E-02	4350	7.6E-05
340	9.2E-01	640	< 1.0E-05	940	8.1E-03	1400	4.8E-03	2900	4.8E-03	4400	1.0E-04
350	9.1E-01	650	< 1.0E-05	950	9.4E-03	1450	4.7E-03	2950	2.5E-03	4450	1.4E-04
360	8.7E-01	660	3.6E-04	960	1.1E-02	1500	4.3E-03	3000	1.6E-03	4500	1.7E-04
370	7.6E-01	670	8.1E-03	970	1.3E-02	1550	4.3E-03	3050	1.0E-03	4550	1.7E-04
380	4.8E-01	680	5.0E-02	980	1.5E-02	1600	5.0E-03	3100	7.0E-04	4600	1.8E-04
390	1.2E-01	690	1.4E-01	990	1.8E-02	1650	6.0E-03	3150	5.0E-04	4650	1.7E-04
400	4.0E-03	700	2.2E-01	1000	2.1E-02	1700	6.6E-03	3200	3.7E-04	4700	1.7E-04
410	1.0E-05	710	2.8E-01	1010	2.5E-02	1750	6.7E-03	3250	2.9E-04	4750	1.6E-04
420	< 1.0E-05	720	2.8E-01	1020	2.8E-02	1800	6.8E-03	3300	2.4E-04	4800	1.5E-04
430	< 1.0E-05	730	2.4E-01	1030	3.3E-02	1850	7.2E-03	3350	2.1E-04	4850	1.5E-04
440	< 1.0E-05	740	1.9E-01	1040	3.7E-02	1900	8.0E-03	3400	1.8E-04	4900	1.6E-04
450	< 1.0E-05	750	1.4E-01	1050	4.1E-02	1950	1.0E-02	3450	1.8E-04	4950	1.7E-04
460	< 1.0E-05	760	9.7E-02	1060	4.4E-02	2000	1.2E-02	3500	1.9E-04	5000	1.9E-04
470	< 1.0E-05	770	6.7E-02	1070	4.6E-02	2050	1.6E-02	3550	2.1E-04	5050	1.9E-04
480	< 1.0E-05	780	4.7E-02	1080	4.8E-02	2100	2.0E-02	3600	2.6E-04	5100	1.4E-04
490	< 1.0E-05	790	3.3E-02	1090	4.8E-02	2150	2.6E-02	3650	3.0E-04	5150	9.4E-05

STATUS DECEMBER 2004

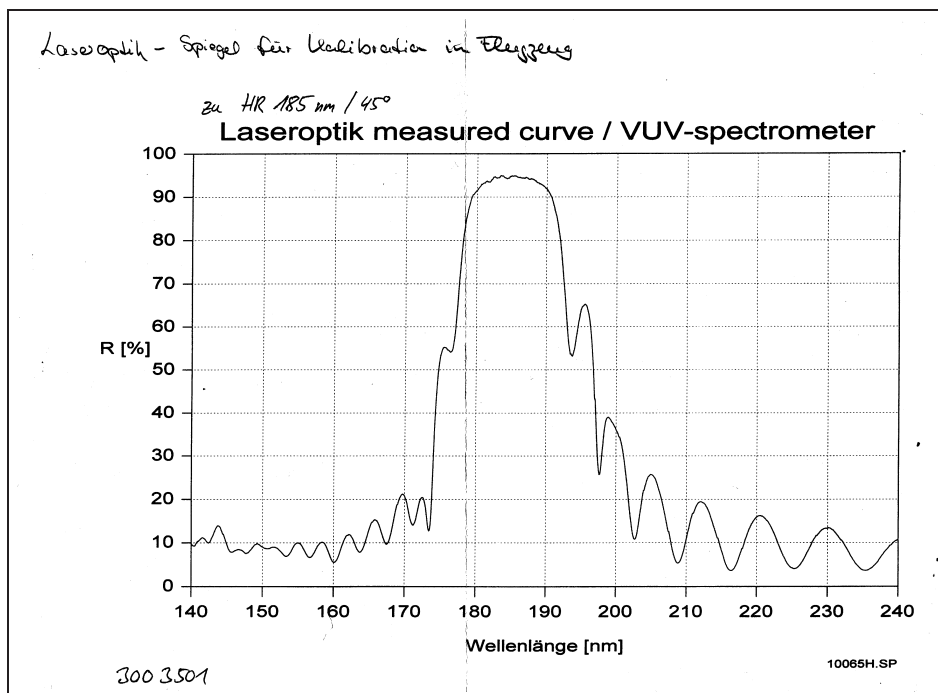
Page 2/2

## H.2 Bandpaßfilter (Barr) für Fluoreszenzdetektor

Transmission von UG-11 und 2 Bandpaßfilter



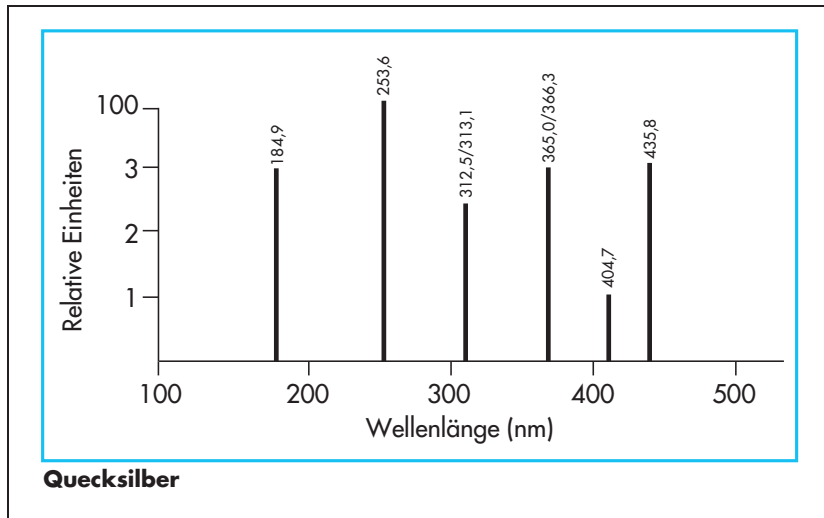
## H.3 Filter für 185 nm (45°) in In-Flug-Kalibrationseinheit





## H.4 Penray-Linienstrahler LOT-Oriel

Linienpektrum der Quecksilberdampfampe



## H.5 Quarzglasfaser

TECS Coated Silica/Silica Fiber

### TECS-Coated Silica/Silica Fiber Specifications

Core Diameter	μm	200 ± 8	365 ± 14	550 ± 19	910 ± 30
Clad Diameter	μm	240 ± 5	400 ± 8	600 ± 10	1000 ± 15
Coating Diameter	μm	260 ± 6	425 ± 10	630 ± 10	1035 ± 15
Buffer Diameter1	μm	400 ± 30	730 ± 30	1040 ± 30	1400 ± 50
Maximum Attenuation @ 820nm	dB/km	12	12	12	12
Maximum Core Offset	μm	5	7	9	10
Numerical Aperture2		0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Acceptance Angle (Full)		25°	25°	25°	25°
Maximum Power Capability					
– CW3	kW	0.2	0.7	1.5	5.0
– Pulsed4	MW	1.0	3.4	7.6	25.1
Operating Temperature @ 820nm		-60°C to +125°C	-60°C to +125°C	-60°C to +125°C	-60°C to +125°C
Proof Test Level	kpsi	100	100	100	100
Minimum Bend Diameter					
– Recommended Short Term5	mm	24	40	60	100
– Recommended Long Term6	mm	48	80	120	200
Standard Length	m	1100	500	300	50
<b>Type</b>					
Low-OH <sup>-</sup>	Part Number	FG-200-LCR	FG-365-LER	FG-550-LER	FG-910-LER
	Stock Number	98-0400-1367-8	98-0400-1361-1	98-0400-1362-9	98-0400-3373-4
High-OH <sup>-</sup>	Part Number	FG-200-UCR	FG-365-UER	FG-550-UER	FG-910-UER
	Stock Number	98-0400-1368-6	98-0400-1369-4	98-0400-1370-2	98-0400-3635-6

<sup>1</sup> Standard buffer coating is Tefzel® 210.  
<sup>2</sup> 2 meters, 50% intensity, uncoated and mode stripped.  
<sup>3</sup> Based on 1 MW/cm<sup>2</sup> for 1064nm Nd:YAG laser and input spot size equal to 80 percent of the core diameter.  
<sup>4</sup> Based on 5 GW/cm<sup>2</sup> for 1064nm Nd:YAG laser with 10 nsec. pulse length and input spot size equal to 80 percent of the core diameter.  
<sup>5</sup> Recommended geometric strain during installation is 100% of proof test level, based on statistical analysis of fiber failures.  
<sup>6</sup> Recommended geometric strain is 50% of proof test level, based on statistical analysis of fiber failures.

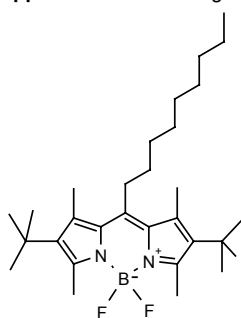
## H.6 Laserfarbstoff Pyrromethen-597



PO Box 31126  
Dayton, OH 45437  
Tel: 937.252.2989 Fax: 937.258.3937  
E-mail: info@exciton.com  
www.exciton.com

## PYRROMETHENE 597-8C9

**Synonym:** 2,6-di-tert-butyl-8-nonyl-1,3,5,7-tetramethylpyrromethene- BF<sub>2</sub> Complex  
**Catalog No.:** 05971 **CAS Registry Number:** N/A  
**Chemical Formula:** C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>BF<sub>2</sub> **MW:** 486.54  
**Appearance:** Red-orange solid **Melting Point:** 247°C



**Suggested Use:** lithography, fl hydrocarbon probe or tagant, electro-luminescence, DVD (digital video data)

**Solubility Limits (g/l) (room temperature):**

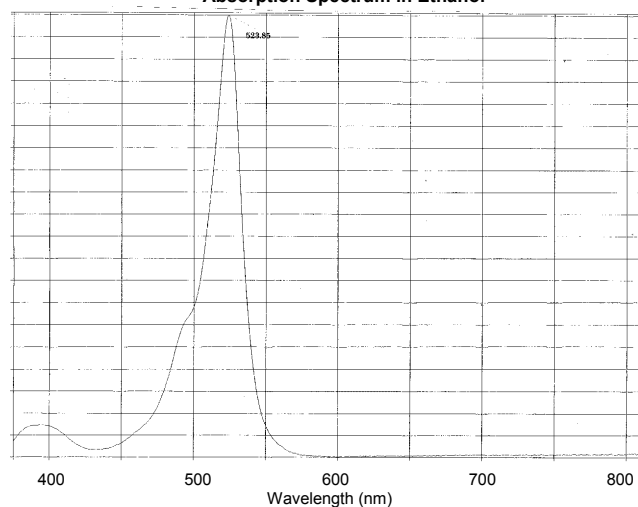
Ethanol	3.7	EPH	very soluble
Heptane	≥10.3	PPH	very soluble
Ethyl Acetate	very soluble	Toluene	very soluble
Acetonitrile	very soluble	THF	very soluble
p-Dioxane	very soluble	Dow Corning 200 Silicone Oil	0.47

**Spectral Information:**

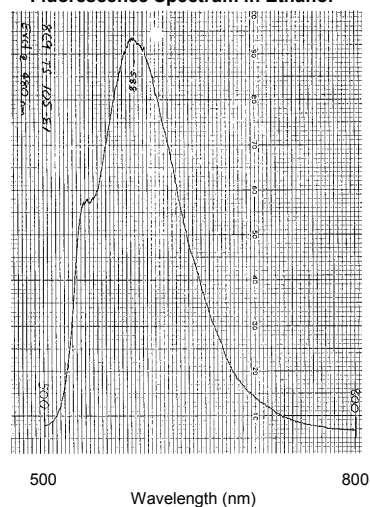
$\lambda_{\text{max,abs}}$  = 524nm (ethanol), 525nm (methylene chloride), 527.8nm (diesel fuel)

$\lambda_{\text{max,fl}}$  = 588nm (ethanol), 585nm (methylene chloride), 590nm (diesel fuel)

Absorption Spectrum in Ethanol



Fluorescence Spectrum in Ethanol



## H.7 Fluoreszenzdetektor (MCP), Hamamatsu

**HAMAMATSU**

Type No. : R5916U-52

Serial No. : XC0074

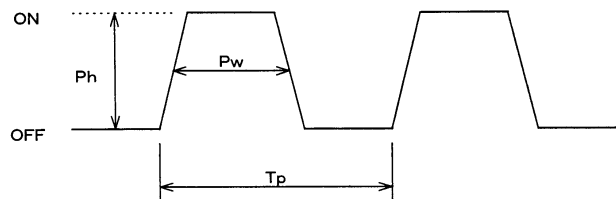
### 1) Test Parameters and Results

a. Photocathode Spectral Response and Quantum Efficiency .....	Fig. 1
b. Photocathode Luminous Sensitivity Note 1) .....	72 $\mu\text{A}/\text{lm}$
c. Average Current Gain and Dark Current Characteristics Note 2) .....	Fig. 2
Average Current Gain at -3000 V .....	$3.3 \times 10^5$
Average Dark Current at -3000 V .....	0.002 nA
d. Output Waveform .....	Fig. 3
Rise Time Note 3) .....	193 ps
e. Instrument Response Function (IRF) Note 4) .....	Fig. 4
IRF at FWHM .....	119.2 ps
f. Pulse Height Distribution (PHD) Note 5) .....	Fig. 5
Dark Counts .....	0.2 $\text{s}^{-1}$ (cps)
g. Switching Ratio Note 6) .....	$9.2 \times 10^7$
h. Switching Noise Note 7) .....	Fig. 6
i. Gate Rise Time Note 8) .....	971 ps

### 2) Maximum Ratings

a. Maximum Supply Voltage.....	-3400 V
b. Recommended Supply Voltage.....	-2900 ~ -3100 V
c. Maximum Anode Current	
Continuous .....	100 nA
Pulsed Peak Note 9) .....	350 mA
Ambient Temperature in both Operation and Storage.....	-50~+50 $^{\circ}\text{C}$

### 3) Input Gate Pulse Specifications



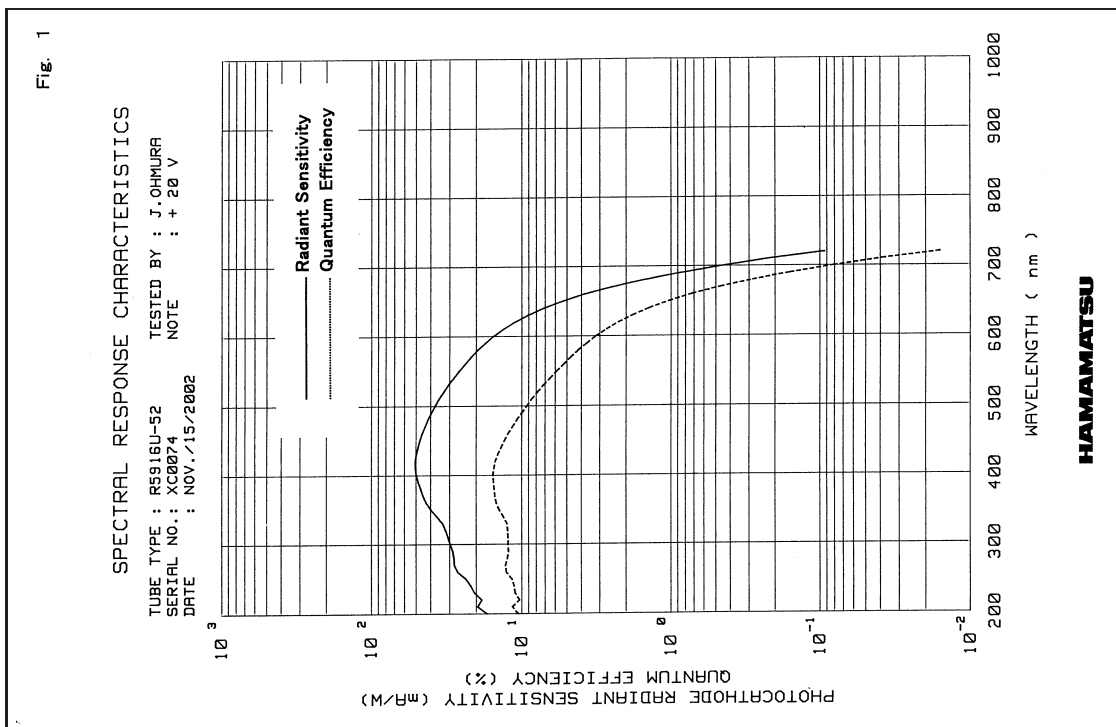
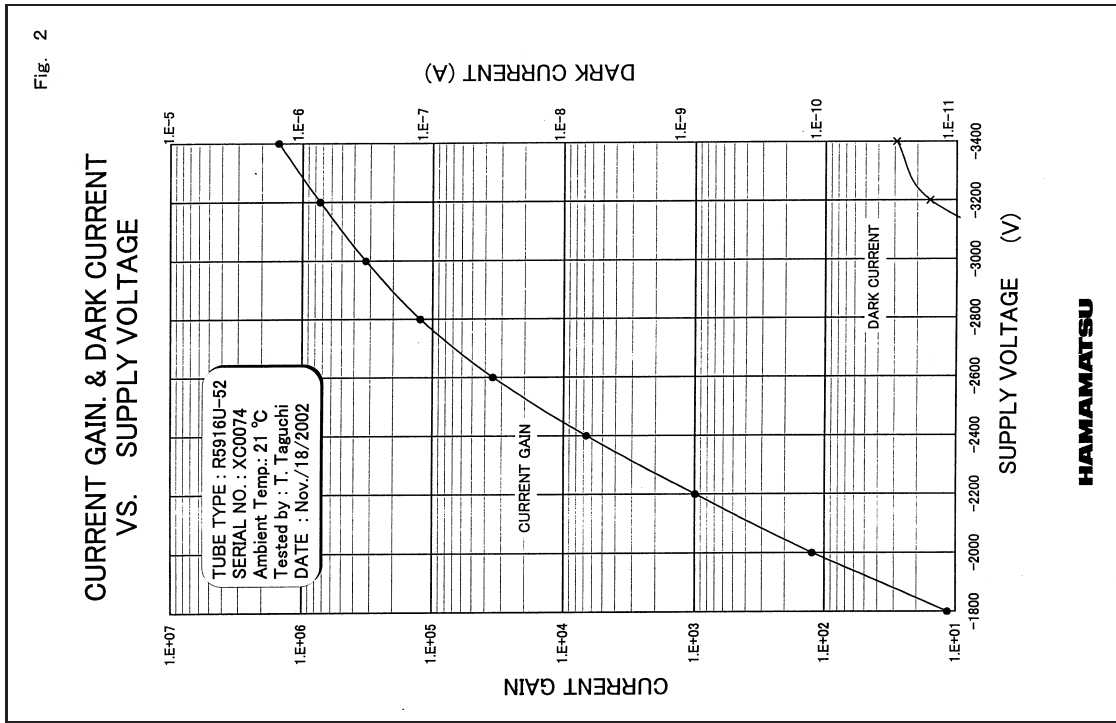
$P_w$  : 5 (ns) ~ 10 ( $\mu$  s)  
 $P_h$  : +10 (V) ~ +50 (V)  
 Duty Cycle :  $P_w/T_p \leq 0.01$

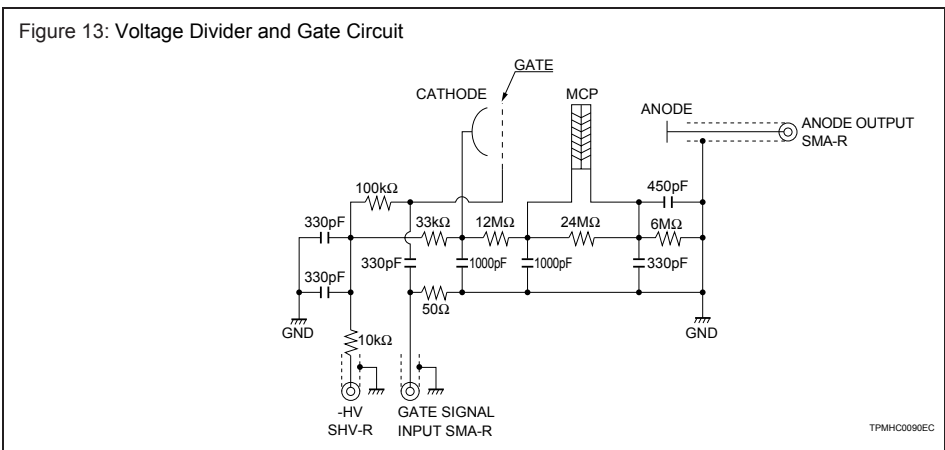
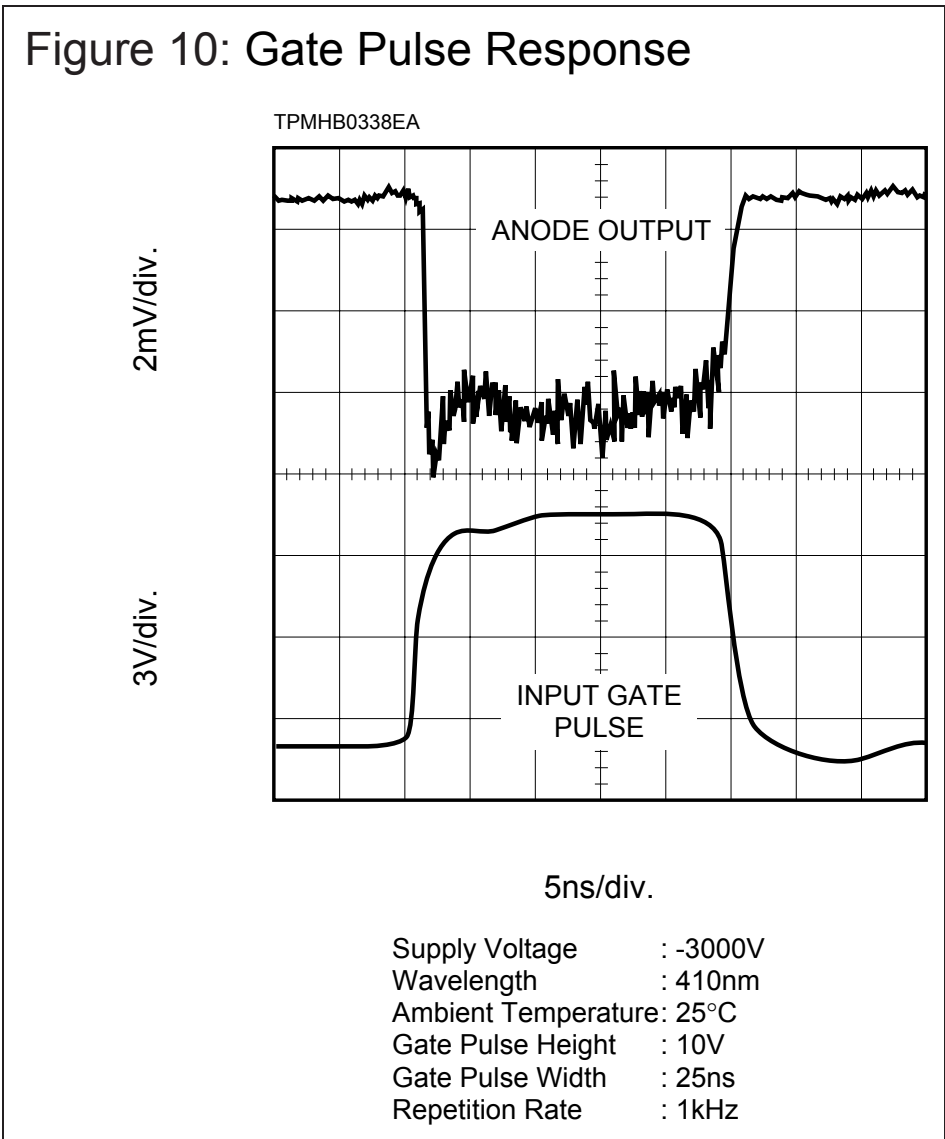
### 4) Dimensional Outlines .....

Fig. A

**HAMAMATSU**

Hamamatsu Photonics K. K. Electron Tube Center  
 314-5, Shimokanzo, Toyooka-mura, Iwata-gun, Shizuoka-ken, 438-0193 Japan, Telephone: 0539/62-3151, Fax: 0539/62-2205

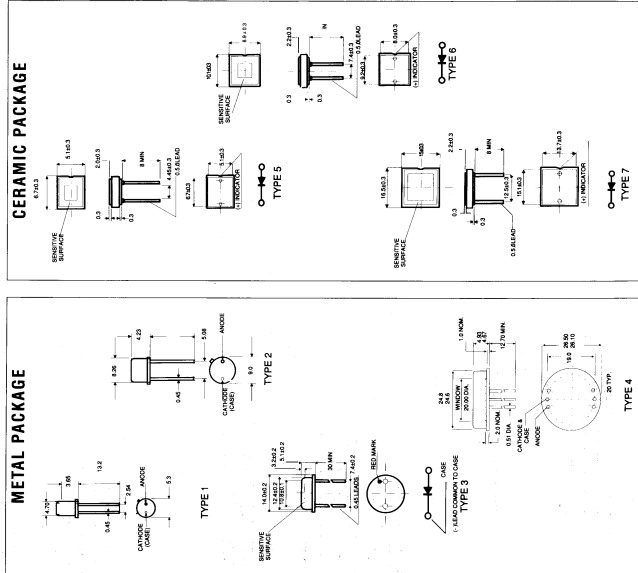




# H.8 UV-Dioden

## ABSOLUTE MAXIMUM RATINGS

DC Reverse Voltage	Max Rating
Peak Pulse Current (1µs, 1% duty cycle)	5V
Peak DC Current	200mA
Storage Temperature Range	10mA
Operating Temperature Range	-55°C to +125°C
Soldering Temperature (2mm from the case for 100)	-55°C to +70°C
	260°C

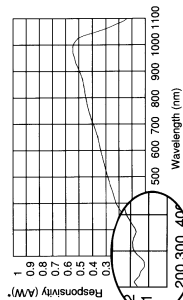


## NEW FROM CENTRONIC SUPER UV PHOTODIODES



This latest UV series operates over the full wavelength range of 190-1100nm but offers designers greater flexibility for analytical, light measurement, HPLC, photometry and fluorescence applications.

Further details and samples are available upon request.



Centronic introduces Series 7 Super UV Photodiodes which replaces the Series 1, and with a performance to match current industry standard devices. They are particularly intended for applications where high shunt resistance and maximum sensitivity in the 190-400nm range is critical.

Sizes range from 1mm<sup>2</sup> to 100mm<sup>2</sup> active area with a variety of package styles and window materials available to suit your application needs.

### ELECTRICAL/OPTICAL SPECIFICATIONS

Characteristics measured at 22°C (±2)

Type No.	Active Area mm <sup>2</sup>	Responsivity A/W		Dark Current I <sub>sc</sub> (nA)	Capacitance pF		Shunt Resistance Ohm @ 10V		Package Type	Window Options Available		
		Typical	λ-addition		Typical	Minimum	Typical	Minimum			Typical	
OSD1-2-7	1.2	1.1x1.1	0.14	0.19	2	3x10 <sup>15</sup>	40	0.1	0.5	5	1	O,U
OSD5-6-7	5.8	2.4x2.4	0.14	0.19	3	6x10 <sup>15</sup>	170	0.4	0.5	3	2,5	O,U,O
OSD35-7	33.6	5.8x5.8	0.14	0.19	20	1.5x10 <sup>14</sup>	1000	2.0	0.5	0.5	3.6	O,O
OSD100-7	100	10x10	0.14	0.19	50	2x10 <sup>14</sup>	3000	6.0	0.05	0.2	4.7	O,O

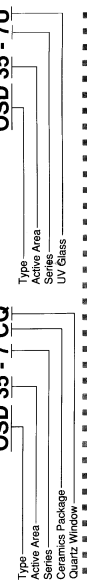
\* Measured without cover window

### ORDERING INFORMATION

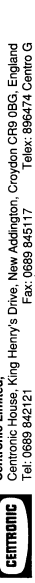
When ordering use Centronic's type number. Please add suffix C if ceramic package is required. Type required. For special response requirements to 190 nm specify a Quartz Window.

Q = Quartz window  
O = Open Frame (ceramic versions only)  
U = UV transmitting glass (metal package only)

### Ceramic Package



### Metal Package



Centronic Limited  
Centronic House, King Henry's Drive, New Addington, Croydon CR9 0BG, England  
Tel: 0689 842121 Fax: 0689 845117 Telex: 896274 Centro G

## H.9 Taupunktgenerator Licor LI-610

# CERTIFICATE of CALIBRATION

## LI-610 Portable Dew Point Generator

Serial Number: **DPG-629B**

Standards Used:

Precision Thermistor Serial Number: **#2**

Multimeter: **Hewlett Packard Model 3468A Serial Number: 2137A16238**

Platinum RTD Probe Serial Number: **Minco Model S7297PA1L120S Serial Number: 1194**

Standard Resistor: **Julie Research Model NB-102 Serial Number: 1156**

The copper condenser block temperature is used to calibrate the LI-610. The temperature of the condenser block can be measured with greater accuracy and resolution than the dew point of the output air stream as measured by a dew point hygrometer.

The water temperature inside the condenser block is established by the block temperature, and air brought to saturation at the water temperature will have a dew point equal to the water temperature. Design testing has confirmed that air leaving the LI-610 is saturated at flow rates up to 2 liters min<sup>-1</sup>, with a dew point equal to the block and water temperature.

The platinum Resistance-Temperature-Detector (RTD) mounted on the copper condenser block is calibrated at two temperatures: 0 °C and 49.90 °C. The slight non-linearity of the RTD is corrected electronically. A precision thermistor is used to calibrate the condenser block at 0 °C and 49.90 °C, as it offers much greater sensitivity than the RTD.

See the instruction manual for more information on calibration standards.

Cooling Block Temperature errors after calibration:

At 0 °C      **.00 °C.**

At 25 °C     **-0.02 °C.**

At 49.90 °C   **.00 °C.**

This certifies that the dew point generated will be within  $\pm .2$  °C of the setting when operated according to the instructions.

Date of Calibration: November 20, 2003

Calibration Technician:         *Jeremy A. Aiko*        

**LI-COR**  
Biosciences

LI-COR, Inc. • Environmental • 4421 Superior Street • P.O. Box 4425 • Lincoln, NE 68504  
Phone: 402-467-3576 • FAX: 402-467-2819 • Toll-free 1-800-447-3576 (U.S. & Canada)  
E-mail: envsales@licor.com • www.licor.com

# H.10 H<sub>2</sub>O-Monitor Licor LI-7000

IRG4-0350 Calibrated 20 Oct 2003  
Calibration file: L:\MICHAEL\CALS\IRG4\0350\20031020.raw

### H2O Measurements

Type	Time	H2O(C)	610kPa	H2O(ppm)	H2O(A_W)	H2O(B_W)	H2O(Abs)	H2O(SD)	CO2(Abs)	Temp(C)	T(C)	Pak(Pa)	Press	C_Agc	H_Agc	Diag	
1	H2O70	00:46:41	-99.00	-2.46	0.00	151398	151107	0.0003	6.96E-5	0.00009	25.00	27.91	97.76	1.26	0.58340	0.61710	OC
2	H2O70	01:01:57	2.55	18.34	6.35	152374	154223	0.0493	5.71E-5	0.00006	25.00	27.91	97.76	1.26	0.58340	0.61510	OCH
3	H2O70	01:17:02	7.55	18.57	8.98	1564398	1529152	0.06407	5.71E-5	0.00005	25.00	27.91	97.75	1.26	0.58340	0.61440	OC
4	H2O70	01:32:06	12.56	18.68	12.55	1581144	1515663	0.08209	6.47E-5	0.00007	25.00	27.90	97.72	1.26	0.58340	0.64440	OCH
5	H2O70	01:47:10	17.54	18.80	17.27	1598548	1497396	0.10294	5.91E-5	0.00008	25.00	27.89	97.73	1.26	0.58340	0.65150	OCH
6	H2O70	02:02:16	21.79	19.06	25.32	1625122	1478643	0.13150	5.47E-5	0.00011	25.10	27.90	97.74	1.26	0.58340	0.66230	OCH
7	H2O70	04:27:58	-99.00	1.81	0.00	1514759	1582807	-0.00056	6.68E-5	0.00005	35.00	38.15	97.72	1.26	0.58020	0.61440	OC
8	H2O70	04:43:12	3.55	19.30	6.76	1554030	1543617	0.04875	6.17E-5	0.00000	35.00	38.23	97.70	1.26	0.58020	0.63030	OC
9	H2O70	04:58:17	10.56	19.60	10.91	1571624	1525294	0.07062	7.69E-5	0.00000	35.00	38.26	97.69	1.25	0.58020	0.63740	OCH
10	H2O70	05:13:22	17.53	19.75	17.12	1596685	1503054	0.09802	6.07E-5	0.00002	35.00	38.29	97.69	1.25	0.58020	0.64710	OC
11	H2O70	05:28:28	24.55	20.04	26.29	1624680	1473690	0.13148	6.29E-5	0.00005	35.00	38.32	97.72	1.26	0.58020	0.65890	OC
12	H2O70	05:43:33	33.29	20.54	43.45	1671713	1427512	0.18223	5.98E-5	0.00012	35.00	38.31	97.71	1.26	0.58070	0.67790	OCH
13	H2O70	08:10:09	-99.00	1.13	0.00	1517191	1586009	-0.00096	6.40E-5	-0.00012	45.00	48.99	97.65	1.25	0.58040	0.61220	OC
14	H2O70	08:25:26	4.55	20.47	7.19	1556384	1567057	0.04859	7.00E-5	-0.00013	45.00	49.09	97.64	1.25	0.57730	0.62810	OC
15	H2O70	08:40:32	13.56	20.85	13.16	1580882	1523394	0.07735	7.15E-5	-0.00009	45.00	49.16	97.64	1.25	0.57820	0.63790	OC
16	H2O70	08:55:39	22.54	21.11	23.08	1613323	1490538	0.11534	6.10E-5	-0.00002	45.00	49.14	97.66	1.25	0.57820	0.65100	OCH
17	H2O70	09:10:44	31.55	21.61	39.03	1658947	1448721	0.16379	5.28E-5	0.00008	45.00	49.16	97.66	1.25	0.57820	0.66910	OC
18	H2O70	09:25:49	42.81	22.60	71.54	1752375	1375155	0.23994	5.85E-5	0.00022	45.00	49.18	97.65	1.25	0.57820	0.69940	OC

H2O(C) - LI-610 Dewpoint generator set point  
610kPa - Overpressure (kPa) in the LI-610  
H2O(A\_W) - raw detector output for cell A  
H2O(B\_W) - raw detector output for cell B  
H2O(Abs) - H2O absorbance (unfiltered)  
H2O(SD) - Standard deviation of H2O(Abs) (50 samples over 10 seconds)  
CO2(Abs) - CO2 absorbance (unfiltered)  
Temp(C) - Oven temperature  
T(C) - LI-7000s temperature measurement  
Pak(Pa) - Atmospheric pressure (measured by Ruska G200)  
F(l/min) - Flow through cell B, liters/min.  
C\_Agc - CO2 AGC value  
H\_Agc - H2O AGC value  
Diag - LI-7000s diagnostic value (0 = normal), plus 'C' indicates CO2 stability achieved, and 'F' indicates H2O stability achieved.

### H2O Computations

Num	ppt	abs / kPa	ppt / K	Coeffs	Predicted	Error	%Error	Temp	Drift at 10 ppt	%C
1	0	0E0	0	3.15045E1	0	0	0.000	27C	1.680	-0.203
2	6.3	5.002E-4	0.0211	2.2128E4	0.0214	0.0003	1.311	38C	-0.349	
3	9	6.552E-4	0.0298	6.65924E5	0.0303	0.0005	1.619	48C	-2.595	
4	12.6	8.398E-4	0.0417		0.0425	0.0007	1.793			
5	17.3	1.053E-3	0.0574		0.0585	0.0011	1.906			
6	25.3	1.366E-3	0.0841		0.086	0.0018	2.183			
7	0	0E0	0		0	0	0.000			
8	6.8	5.044E-4	0.0217		0.0216	-0.0001	-0.519			
9	10.9	7.282E-4	0.0351		0.0349	-0.0001	-0.334			
10	17.1	1.009E-3	0.055		0.055	0.0000	-0.059			
11	26.3	1.35E-3	0.0844		0.0845	0.0001	0.111			
12	43.5	1.87E-3	0.1396		0.1406	0.001	0.744			
13	0	0E0	0		0	0	0.000			
14	7.2	5.07E-4	0.0223		0.0217	-0.0006	-2.580			
15	13.2	8.013E-4	0.0408		0.0398	-0.0011	-2.587			
16	23.1	1.19E-3	0.0716		0.0699	-0.0017	-2.403			
17	39	1.685E-3	0.1212		0.1191	-0.002	-1.662			
18	71.5	2.465E-3	0.222		0.222	0.0000	-0.010			

mmolH2O/mol - H2O concentration in cell B  
abs/kPa - H2O absorbance / pressure  
ppt/K - H2O concentration / temperature in degrees K  
Coeffs - computed calibration coeffs (fit 3rd order poly to previous 2 columns)  
Predicted - predicted H2O (mmol/mol/K)  
%Error - percent error of the predicted value.

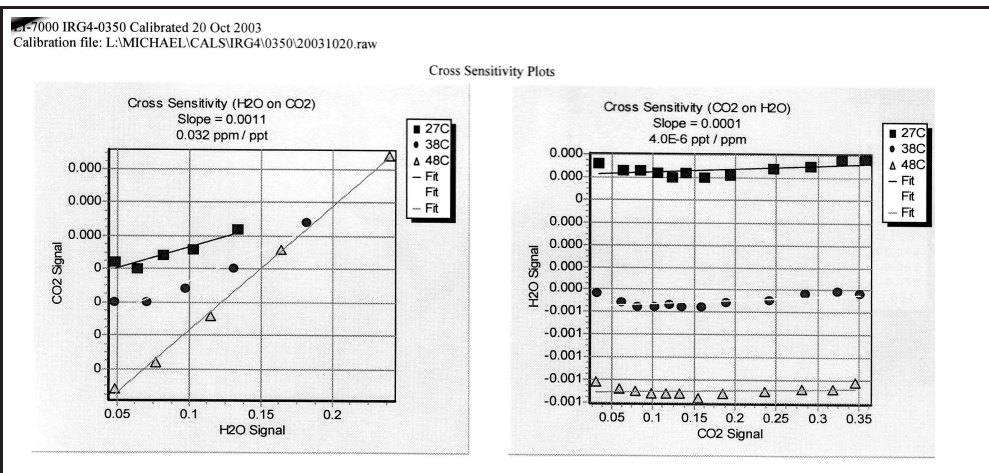
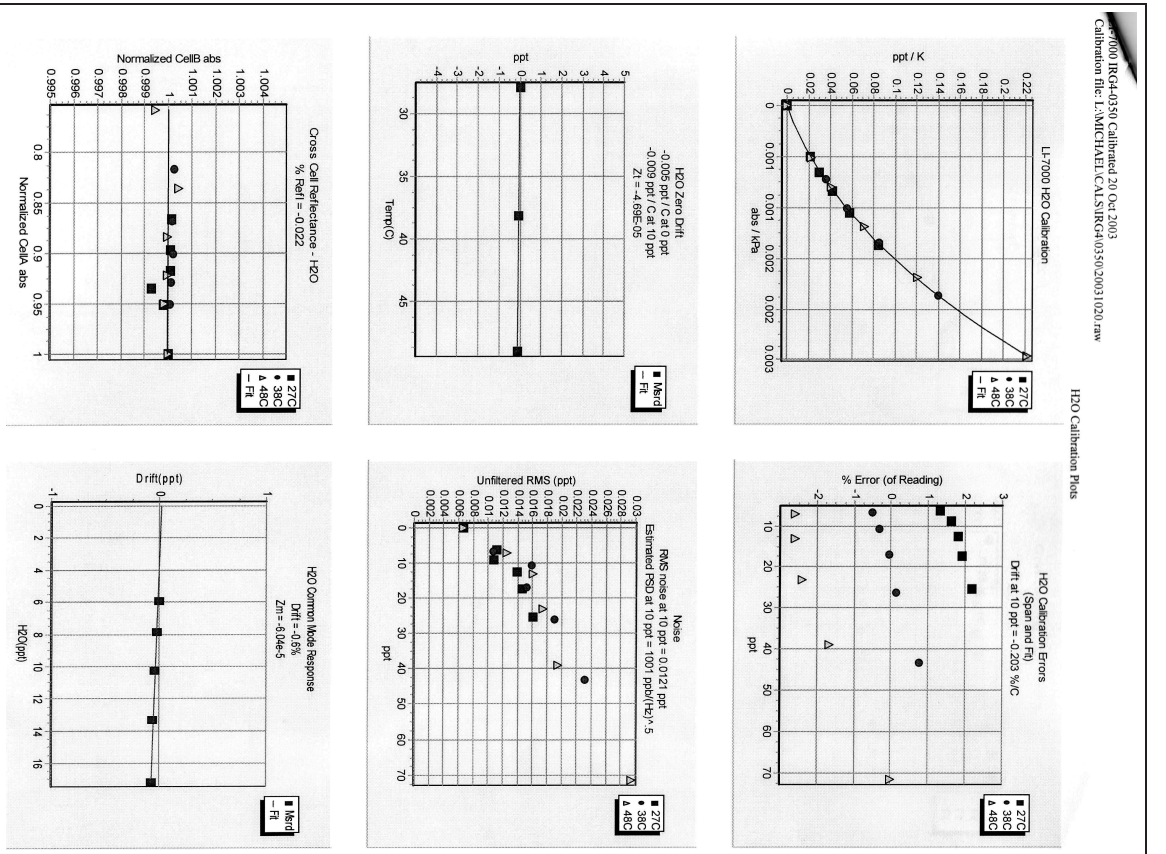
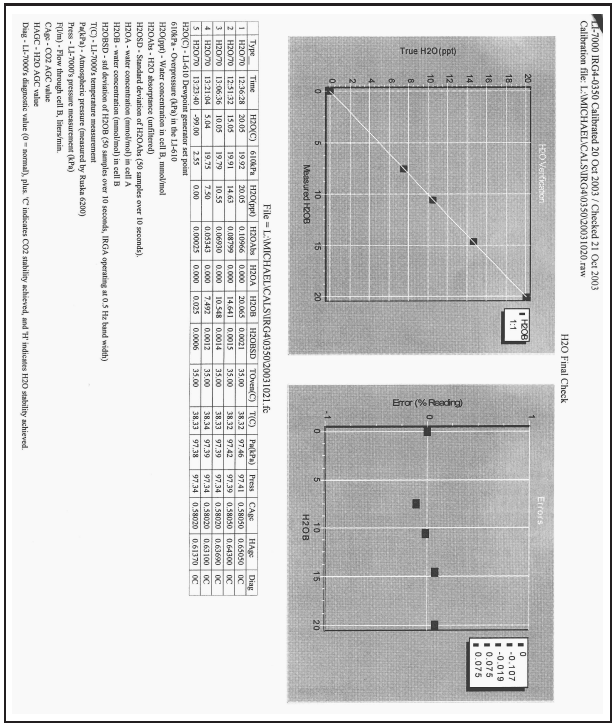
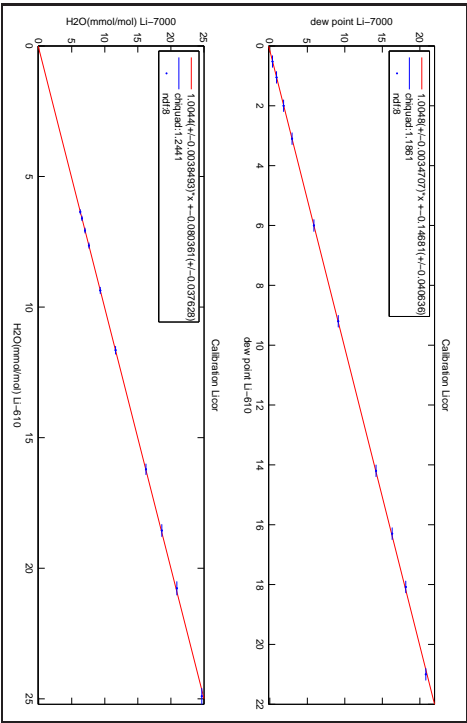





Abbildung H.1: Bild unten: Kalibration von Li-7000 mit Li-610, durchgeführt am 13.09.06.



# H.11 NIST NO-Standard & NO-Monitor TEI



**National Institute of Standards & Technology**

**Certificate of Analysis**

**Standard Reference Material® 2627a**

**Nitric Oxide in Nitrogen**

(Nominal Amount-of-Substance Fraction - 5 µmol/mol)

*This certificate reports the certified value for Lot 48-G-XX.*

This Standard Reference Material (SRM) is a primary gas mixture that, the amount-of-substance fraction expressed as concentration [1], may be related to secondary working standards. The SRM is intended for the calibration of instruments used for nitric oxide determinations, for monitoring source emissions, and for other applications including the analysis of chemical and combustion process streams.

This SRM mixture is supplied in a DOT 3AL specification aluminum (6061 alloy) cylinder with a water volume of 6 L. Mixtures are shipped with a nominal pressure exceeding 12.4 MPa (1800 psi) which provides the user with 0.75 m<sup>3</sup> (25.8 ft<sup>3</sup>) of useable mixture. The cylinder is the property of the purchaser and is equipped with a CGA-600 stainless steel valve, which is the recommended outlet for this nitric oxide mixture. NIST recommends that this cylinder NOT be used below 0.7 MPa (100 psi).

**Certified Value:** This SRM mixture has been certified for nitric oxide (NO) and total oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>) concentrations. The certified values, given below, apply to the identified cylinder and NIST sample number.

Nitric Oxide (NO):	4.83 µmol/mol ± 0.05 µmol/mol
Total Oxides of Nitrogen (NO <sub>x</sub> ):	4.87 µmol/mol ± 0.05 µmol/mol
Cylinder Number:	XF003391B
NIST Sample Number:	48-G-48

The uncertainty of the certified value includes the estimated uncertainty in the NIST standards, the analytical comparisons to the lot standard (LS), and the uncertainty of comparing the LS with each of the mixtures comprising this lot. This uncertainty is expressed as an expanded uncertainty,  $U = k \cdot u$ , with  $k$ , determined from experiment and a coverage factor of  $k = 2$ . The true value for the nitric oxide amount-of-substance fraction is asserted to lie in the interval defined by the certified value  $\pm U$  with a level of confidence of approximately 95 % [2].

**Expiration of Certification:** This certification is valid until **01 November 2005**, within the measurement uncertainties specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate. However, the certification will be nullified if the SRM is contaminated or modified.

**Hydrotest Date:** 05/98      **Blend Date:** 06/00

The support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by C.S. Davis.

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 28 February 2003

SRM 2627a

Wille E. May, Chief  
Analytical Chemistry Division  
John Rumble, Jr., Chief  
Measurement Services Division

Page 1 of 2

<b>Thermo</b> ELECTRON CORPORATION	
Spezifikationen	
Messbereiche	0-5, 10, 20, 50, 100 und 200 ppb 0-10, 20, 50, 100, 200 und 500 µg/m <sup>3</sup>
Benutzerdefinierbare Messbereiche	0-5 bis 200 ppb 0-10 bis 500 µg/m <sup>3</sup>
Rauschen	25 ppt RMS (bei 120 s Mittelwertzeit)
Nachweisgrenze	50 ppt (12 s Mittelwertzeit)
Nulldrift (24 h)	vernachlässigbar
Kalibrierdrift (24 h)	± 1% des Messbereiches
Ansprechzeit	60 s (10 s Mittelwertzeit) 90 s (60 s Mittelwertzeit) 300 s (300 s Mittelwertzeit)
Linearität	± 1% des Messbereichs
Messgasfluss	1 l/min.
Betriebstemperatur	15 °C bis 35 °C (Betrieb i.a. möglich im Bereich 5 °C bis 40 °C)
Leistungsbedarf	400 W bei 210-250 V/50 Hz
Abmessungen	425 x 219 x 584 mm <sup>3</sup>
Ausgänge	NO, NO <sub>2</sub> und NO <sub>x</sub> , wählbare Spannungsbereiche, 4-20 mA, RS-232, RS-485

# H.12 Kolbendruckflußmesser DryCal, Bios

**Bios International Calibration Certificate**

Cert No. 3690  
 Product: DC-UC-1  
 Serial No. 10601  
 Call Date 19 December 2004  
 Sale Date 17 December 2004  
 Annual Maint. Recommended

**Calibration Standards Used**

The calibration standards used to calibrate the product were in force at the time that the product was calibrated. As the DryCal is a true primary standard there are no known drift factors. Bios recommends annual preventative maintenance to help ensure proper instrument function. All units tested in accordance with Bios International Corporation test number PRC5-2 Rev. B or PRC1-10 Rev. B using high-purity bottled nitrogen.

Asset Number	Description	Cal Date	Due Date
ML-500-10 102175	ML-500 Low Flow Cell	4/30/2004	4/30/2005
ML-500-24 106989	ML-500 Medium Flow Cell	11/19/2004	11/19/2005

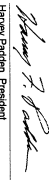
**As Shipped Test Data**

Technician	Lab. Temperature	Lab. Pressure	761.54 mmHg
Jacqueline Shives	19.6 °C		

Instrument Reading (ml/min)	Lab Standard Reading (ml/min)	Lab Standard Unit No.	Deviation	Allowable Deviation	Condition Shipped
29.94	30.056	2175	-0.38%	1.00%	In Tolerance
100.7	100.56		0.15 %	1.00%	In Tolerance
491.4	500.35	0499	-1.79%	2.00%	In Tolerance

The above deviation consists of the RSS of the expanded uncertainties of the working standards (0.25%), experimental errors (0.25%), and the error of the device under test (DUT), which is the remainder of the allowable deviation.

Each DryCal flow calibrator is dynamically tested by comparing it to a laboratory standard primary piston prover of much higher accuracy (±0.25% or better) but of similar operating principles. Flow generators of ±0.03% stability are used for the comparison. Use of provers of similar construction to the device under test assures the validity of the flow generator as a transfer standard. The primary laboratory standards are qualified by direct measurement of their dimensions (diameter, length of measured path, time base) against NIST traceable gauges and instruments (NIST numbers available upon request). A rigorous analysis of their accuracy in accordance with the International Guide to Uncertainty in Measurements has been performed, assuring their traceable accuracy. Test procedures ensure temperature matching of the laboratory standards and the device under test.

  
 Harvey Pradon, President

Bios International Corporation  
 10 Park Plaza, Butler, NJ 07425 USA  
 www.biosintl.com

Printed 17 December 2004  
 Page 1 of 1

CAL204 Rev. E This report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Bios International Corporation. Results only relate to the items calibrated. All calibrations performed in accordance with ISO 17025.

**Bios International Calibration Certificate**

Cert No. 2891  
 Product: DC-HC-1  
 Serial No. 10604  
 Call Date 28 September 2004  
 Sale Date 17 December 2004  
 Annual Maint. Recommended

**Calibration Standards Used**

The calibration standards used to calibrate the product were in force at the time that the product was calibrated. As the DryCal is a true primary standard there are no known drift factors. Bios recommends annual preventative maintenance to help ensure proper instrument function. All units tested in accordance with Bios International Corporation test number PRC5-2 Rev. B or PRC1-10 Rev. B using high-purity bottled nitrogen.

Asset Number	Description	Cal Date	Due Date
ML-500-24 100989	ML-500 Medium Flow Cell	10/14/2003	10/14/2004
ML-500-44 100992	ML-500 High Flow Cell	10/19/2003	10/19/2004

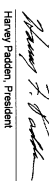
**As Shipped Test Data**

Technician	Lab. Temperature	Lab. Pressure	749.1 mmHg
Jacqueline Shives	23.6 °C		

Instrument Reading (ml/min)	Lab Standard Reading (ml/min)	Lab Standard Unit No.	Deviation	Allowable Deviation	Condition Shipped
499.2	500.73	0499	-0.31%	1.00%	In Tolerance
509.9	501.0	0392	0.02%	1.00%	In Tolerance
491.90	491.40	0392	-0.02%	1.50%	In Tolerance

The above deviation consists of the RSS of the expanded uncertainties of the working standards (0.25%), experimental errors (0.25%), and the error of the device under test (DUT), which is the remainder of the allowable deviation.

Each DryCal flow calibrator is dynamically tested by comparing it to a laboratory standard primary piston prover of much higher accuracy (±0.25% or better) but of similar operating principles. Flow generators of ±0.03% stability are used for the comparison. Use of provers of similar construction to the device under test assures the validity of the flow generator as a transfer standard. The primary laboratory standards are qualified by direct measurement of their dimensions (diameter, length of measured path, time base) against NIST traceable gauges and instruments (NIST numbers available upon request). A rigorous analysis of their accuracy in accordance with the International Guide to Uncertainty in Measurements has been performed, assuring their traceable accuracy. Test procedures ensure temperature matching of the laboratory standards and the device under test.

  
 Harvey Pradon, President

Bios International Corporation  
 10 Park Plaza, Butler, NJ 07425 USA  
 www.biosintl.com

Printed 17 December 2004  
 Page 1 of 1

CAL204 Rev. E This report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Bios International Corporation. Results only relate to the items calibrated. All calibrations performed in accordance with ISO 17025.

# I Abkürzungen

AERROBIC	Aerosol formation from Biogenic Organic Carbon
ATHOS	Airborne Tropospheric Hydrogen Oxides Sensor
CIMS	Chemical Ionisation Mass Spectroscopy
CMLD	Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory
DOAS	Differential Absorption Spectroscopy
ECHAM	European Centre Hamburg Model
AC-GCM	Atmospheric Chemistry General Circulation Model
ESRL	Earth System Research Laboratory
GABRIEL	Guyanas Atmosphere-Biosphere Exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet, Oct. 2005, Suriname
GFD	Gesellschaft für Flugzieldarstellung, Hohn
GTA - ABLE	Global Tropospheric Experiment - Amazon Boundary Layer Experiment
HORUS	Hydroxyl Radical measurement Unit based on fluorescence Spectroscopy
HO <sub>x</sub> COMP	HO <sub>x</sub> Intercomparison Campaign 2005, Jülich
IMAU	Institute for Marine and Atmospheric research Utrecht
INTEX-A	Intercontinental Chemical Transport Experiment
KNMI	Royal Netherlands Meteorological Institute
LBA	Large Scale Biosphere Atmosphere Experiment in Amazonia
LBA-CLAIRE	Cooperative LBA Airborne Regional Experiment
LIF	Laser Induced Fluorescence
LIF-FAGE	Laser Induced Fluorescence - Fluorescence Assay by Gas Expansion
LT	Local Time
NMHC	Non-Methane Hydrocarbons
MCM	Master Chemical Mechanism
MECCA	Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere
MIESR	Matrix Isolation Electron Spin Resonance
MESSy	Modular Earth Submodel System
MIM	Mainz Isoprene Mechanism
MIME	Mainz Isoprene Mechanism Extended
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PROPHET	Program for Research on Oxidants: Photochemistry, Emissions, and Transport
PTR-MS	Proton Transfer Reaction Mass Spectroscopy
SOS	Southern Oxidants Study
UT	Universal Time Coordinates
VOC	Volatile Organic Compound



# Literaturverzeichnis

- Aloisio, S. und Francisco: Radical-Water Complexes in Earth's Atmosphere, *Acc. Chem. Res.*, 33, 825–830, 2000.
- Aloisio, S., Francisco, J. S., und Friedl, R.: Experimental Evidence for the Existence of the HO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Complex, *J. Phys. Chem.*, 104, 6597–6601, 2000.
- Anderson, J. G.: The absolute concentration of OH(X<sup>2</sup>II) in the Earth's stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 165–168, 1976.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., und Rossi, M. J. and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 1461–1738, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., und Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 6295–7168, 2005.
- Bailey, A. E., Heard, D. E., Paul, P. H., und Pilling, M. J.: Collisional quenching of OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, v' = 0) by N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> between 204 and 294 K. Implications for atmospheric measurements of OH by laser-induced fluorescence, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 2915–2920, 1997.
- Bailey, A. E., Heard, D. E., Henderson, D. A., und Paul, P. H.: Collisional quenching of OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, v' = 0) by H<sub>2</sub>O between 211 and 294 K and the development of a unified model for quenching, *Chemical Physics Letters*, 302, 132–138, 1999.
- Bañuelos Prieto, J. and López Arbeloa, F., Martínez Martínez, V., Arbeloa López, T., und López Arbeloa, I.: Photophysical Properties of the Pyrromethene 597 Dye: Solvent Effect, *J. Phys. Chem.*, 108, 5503–5508, 2004.
- Bates, D. und Nicolet, M.: The photochemistry of atmospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, 55, 301–327, 1950.
- Bates, D. und Witherspoon, A.: The photochemistry of some minor constituents of the Earth's atmosphere (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 112, 101–124, 1952.
- Berresheim, H., Elste, T., Tremmel, H. G., Allen, A. G., Hansson, H.-C., Rosman, K., Dal Maso, M., Mäkelä, J. M., Kulmala, M., und O'Dowd, C. D.: Gas-aerosol relationships of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.*, 107, 8100ff, 2002.
- Blitz, M., Heard, D., und Pilling, M.: OH formation from CH<sub>3</sub>CO + O<sub>2</sub>: a convenient experimental marker for the acetyl radical, *Chemical Physics Letters*, 365, 374–379, 2002.
- Bloss, W. J., Lee, J. D., Bloss, C., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Siese, M., Heard, D. E., und Pilling, M. J.: Validation of the calibration of a laser-induced fluorescence instrument for the measurement of OH radicals in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 6029–6061, 2003.
- Bozem, H.: Spurengstransport über dem tropischen Regenwald während der GABRIEL Kampagne, Master's thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. A., Walters, S., Rasch, P. J., Müller, J.-F., Granier, C., und Tie, X. X.: MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 103, 28 265–28 290, doi:10.1029/98JD02397, 1998.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., und Tyndall, G. S.: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, 1999.
- Brauers, T., Aschmutat, U., Brandenburger, U., Dorn, H., Hausmann, M., Hessling, M., Hofzumahaus, A., Holland, F., Plass-Dülmer, C., und Ehhalt, D.: Intercomparison of tropospheric OH



- radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence, *Geophysical Research Letters*, 23, 1996.
- Brune, W. H., Stevens, P. S., , und Mather, J. H.: Measuring OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere by laser-induced fluorescence, *J. Atmos. Sci.*, 52, 3328 – 3336, 1995.
- Butler, T. M., Taraborrelli, D., Brühl, C., Fischer, H., Harder, H., Martinez, M., Williams, J., Lawrence, M. G., und Lelieveld, J.: Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESy chemistry-climate model: lessons from the GABRIEL airborne field campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 6273–6312, 2008.
- Cadle, R. und Allen, E.: Atmospheric photochemistry, *Science*, 167, 243–249, 1970.
- Calvert, J. G., Yarwood, G., und Dunker, A. M.: An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 463 – 502, 1994.
- Campbell, M. J., Sheppard, J. C., und Au, B. F.: Measurement of Hydroxyl Concentration in Boundary Layer Air by Monitoring CO Oxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 175–178, 1979.
- Cantrell, C. A., Zimmer, A., und Tyndall, G. S.: Absorption cross sections for water vapor from 183 to 193 nm, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2195 – 2198, 1997.
- Cantrell, C. A., Edwards, G. D., Stephens, S., Mauldin, L., Kosciuch, E., Zondlo, M., und Eisele, F.: Peroxy radical observations using chemical ionization mass spectrometry during TOPSE, *J. Geophys. Res.*, 108, 8611, 2003.
- Carlaw, N., Creasey, D. J., Harrison, D., Heard, D. E., Hunter, M. C., Jacobs, P. J., Jenkin, M. E., Lee, J. D., Lewis, A. C., Pilling, M. J., Saunders, S. M., und Seakins, P. W.: OH and HO<sub>2</sub> radical chemistry in a forested region of north-western Greece, *Atmos. Environ.*, 35, 4725–4737, 2001.
- Chameides, W. L. und Walker, J. C. G.: A photochemical theory of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751–8760, 1973.
- Chan, C. Y., Hard, T. M., Mehrazbadeh, A. A., George, L. A., und O'Brien, R. J.: Third-Generation FAGE Instrument for Tropospheric Hydroxyl Radical Measurements, *J. Geophys. Res.*, 95, 18 569–18 576, 1990.
- Chen, X. und Mopper, K.: Determination of the Tropospheric Hydroxyl Radical by Liquidphase Scrubbing and HPLC: Preliminary Results, *J. Atmos. Chem.*, 36, 31–105, 2000.
- Crawford, J., Davis, D., Olson, J., Chen, G., Liu, S., Gregory, G., Barrick, J., Sachse, G., Sandholm, S., Heikes, B., Singh, H., und Blake, D.: Assessment of upper tropospheric HO<sub>x</sub> source over the tropical Pacific based on NASA GTE/PEM data: Net affect on HO<sub>x</sub> and other photochemical parameters, *J. Geophys. Res.*, 104, 16 255–16 273, 1999.
- Crawford, J., Shetter, R. E., Lefer, B., Cantrell, C., Junkermann, W., Madronich, S., und Calvert, J.: Cloud impacts on UV spectral actinic flux observed during the International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison (IPMMI), *J. Geophys. Res.*, 108, 8545, 2003.
- Creasey, D. J., Halford-Maw, P. A., Heard, D. E., Pilling, M. J., und Whitaker, B. J.: Implementation and initial deployment of a field instrument for measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere by laser-induced fluorescence, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2907–2913, 1997.
- Creasey, D. J., Heard, D. E., und Lee, J. D.: Absorption cross-section measurements of water vapour and oxygen at 185 nm. Implications for the calibration of field instruments to measure OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals, *J. Geophys. Res.*, 27, 1651–1654, 2000.
- Crutzen, P.: A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere, *Pure and Applied Geophysics*, 106, 1385–1399, 1973.
- Crutzen, P. J.: Overview of tropospheric chemistry: Developements during the past quarter century and a look ahead, *Faraday Discuss.*, 100, 1–21, 1995.
- Damian-Iordache, V.: KPP - Chemistry simulation development environment, Master's thesis, University of Iowa, USA, 1996.
- Dasgupta, P., Li, J., Zhang, G., Luke, W., McClenny, W., Stutz, J., und Fried, A.: Summertime Ambient Formaldehyde in Five U. S. Metropolitan Areas: Nashville, Atlanta, Houston, Philadelphia, and Tampa, *Environmental Science and Technology*, 39, 4767–4783, 2005.
- Davis, D. D., Rodgers, M. O., und Fischer, S. D.: A Theoretical Assessment of the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O Interference Problem in the Detection of Natural Levels of OH Via Laser Induced Fluorescence, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 73–76, 1981a.

- Davis, D. D., Rodgers, M. O., Fischer, S. D., und Asai, K.: An Experimental Assessment of the  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  Interference Problem in the Detection of Natural Levels of OH Via Laser Induced Fluorescence, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 69–72, 1981b.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., und Molina, M. J.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4, NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 1997.
- Demtröder, W.: *Experimentalphysik3*, Springer Verlag, Berlin, 2000.
- Demtröder, W.: *Molekülphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2003.
- Di Carlo, P., Brune, W. H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M. A., Young, V., Shepson, P. B., Riemer, D., Apel, E., und Campbell, C.: Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs, *Science*, 304, 722 – 725, 2004.
- Dieke, G. und Crosswhite, H.: The ultraviolet bands of OH, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2, 97–199, 1962.
- Dillon, T. J. und Crowley, J. N.: Direct detection of OH formation in the reactions of  $\text{HO}_2$  with  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  and other substituted peroxy radicals, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 7111 – 7146, 2008.
- Dorn, H., Brandenburger, U., Brauers, T., und Hausmann, M.: A New In Situ Laser Long-Path Absorption Instrument for the Measurement of Tropospheric OH Radicals, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52, 3373–3380, 1995.
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P., Volkamer, R., und Molina, L.: Measurements of OH and  $\text{HO}_2$  concentrations during the MCMA-2006 field campaign, Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8, 13 689–13 739, 2008a.
- Dusanter, S., Vimal, D., und Stevens, P. S.: Technical Note: Measuring tropospheric OH and  $\text{HO}_2$  by laser-induced fluorescence at low pressure - a comparison of calibration techniques, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 321–340, 2008b.
- Edwards, G. D., Cantrell, A. C., Stephens, S., Hill, B., Goyea, O., Shetter, R. E., Mauldin, R. L., Kosciuch, E., Tanner, D., und Eisele, F. L.: Chemical Ionization Mass Spectrometer Instrument for the Measurement of Tropospheric  $\text{HO}_2$  and  $\text{RO}_2$ , *Anal. Chem.*, 75, 5312 – 5327, 2003.
- Eerdeken, G., Ganzeveld, L., Vilà-Guerau de Arellano, J., Klüpfel, T., Sinha, V., Yassaa, N., Williams, J., Harder, H., Kubistin, D., Martinez, M., und Lelieveld, J.: Flux estimates of isoprene, methanol and acetone from airborne PTRMS measurements over the tropical rainforest during the GABRIEL 2005 campaign, manuscript in preparation for ACP, 2008.
- Ehhalt, D. H. und Rohrer, F.: Dependence of the OH concentration on solar UV, *J. Geophys. Res.*, 105, 3565–3571, 2000.
- Eisele, F. L. und Tanner, D. J.: Ion-Assisted Tropospheric OH Measurements, *J. Geophys. Res.*, 96, 9295–9308, 1991.
- Eisele, F. L., Mount, G. H., Fehsenfeld, F. C., Harder, J., Marovich, E., Parrish, D. D., Roberts, J., und Trainer, M.: Intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado, *J. Geophys. Res.*, 99, 605–626, 1994.
- Eisele, F. L., Mauldin III, R. L., Tanner, D. J., Fox, J. R., Mouch, T., und Scully, T.: An inlet/sampling duct for airborne OH and sulfuric acid measurements, *J. Geophys. Res.*, 102, 27 993–28 001, 1997.
- Emmerson, K. M., Carslaw, N., Carpenter, L. J., Heard, D. E., Lee, J. D., und Pilling, M. J.: Urban Atmospheric Chemistry During the PUMA Campaign 1: Comparison of Modelled OH and  $\text{HO}_2$  Concentrations with Measurements, *J. Atmos. Chem.*, 52, 143–164, 2005.
- Faloona, I.: A study of atmospheric oxidation by measurements of hydroxyl and hydroperoxy radicals, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State University, USA, 2000.
- Faloona, I. C., Tan, D., Leshner, R. L., Hazen, N., Frame, C. L., Simpas, J. B., Harder, H., Martinez, M., Di Carlo, P., Ren, X., und Brune, W.: A Laser-induced Fluorescence Instrument for Detecting Tropospheric OH and  $\text{HO}_2$ : Characteristics and Calibration, *J. Atmos. Chem.*, 47, 139–167, 2004.
- FAO: Forestry Paper 140, Global Forest Resources Assessment 2000 (FRA 2000), Food and Agricul-



- tural Organization of the United Nations, Rome, Italy, pp. 1–149, 2001.
- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Liu, S., Trainer, M., Westberg, H., und Zimmermann, P.: Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochem. Cycles*, 6, 389–430, 1992.
- Felton, C. C., Sheppard, J. C., und Campbell, M. J.: Measurements of the diurnal OH cycle by a  $^{14}\text{C}$ -tracer method, *Nature*, 335, 53–55, 1988.
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts, J. N. J.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- Freeman, A. J.: Configuration Interaction Study of the Electronic Structure of the OH Radical by the Atomic and Molecular Orbital Methods, *J. Phys. Chem.*, 28, 230–243, 1958.
- Fried, A., Crawford, J., Olson, J., Walega, J., Potter, W., Wert, B., Jordan, C., Anderson, B., Shetter, R., Lefer, B., Blake, D., Blake, N., Meinardi, S., Heikes, B., OSullivan, D., Snow, J., Fuelberg, H., Kiley, C. M., Sandholm, S., Tan, D., Sachse, G., Singh, H., Faloon, I., Harward, C. N., und Carmichael, G. R.: Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons, *J. Geophys. Res.*, 108, 8798 ff., doi:10.1029/2003JD003451, 2003.
- Frost, G. J., Ellison, G. B., und Vaida, V.: Organic Peroxyl Radical Photolysis in the Near-Infrared: Effects on Tropospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. A*, 103, 10 169–10 178, 1999.
- Fuentes, J. D., Lerdau, M., Atkinson, R., und et al.: Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81, 1537–1575, 2000.
- Ganzeveld, L., Eerdekens, G., Feig, G., Fischer, H., Harder, H., Königstedt, R., Kubistin, D., Martinez, M., Meixner, F., Scheeren, B., Williams, J., und Lelieveld, J.: Surface and Boundary Layer Exchanges of Volatile Organic Compounds, Nitrogen Oxides and Ozone during the GABRIEL Campaign, in preparation for ACP, 2008.
- Gebhardt, S., Colomb, A., Hofmann, R., Williams, J., und Lelieveld, J.: Halogenated organic species over the tropical South American rainforest, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3185–3197, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/3185/2008/>, 2008.
- George, L. A., Hard, T. M., und O'Brien, R. J.: Measurement of free radicals OH and HO<sub>2</sub> in Los Angeles smog, *J. Geophys. Res.*, 104, 11 643–11 655, 1999.
- German, K.: Radiative and predissociative lifetimes of the  $V' = 0, 1$ , and 2 levels of the  $A \Sigma$  state of OH and OD, *Journal of Chemical Physics*, 63, 5252, 1975.
- Gierczak, T., Burkholder, J. B., Talukdar, R. K., Mellouki, A., Barone, S. B., und Ravishankara, A. R.: Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 110, 1 – 10, 1997.
- Goldstein, A. H., McKay, M., Kurpius, M. R., Schade, G. W., Lee, A., Holzinger, R., und Rasmussen, R. A.: Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs, *Geophys. Res. Lett.*, 31, doi:10.1029/2004GL021259, 2004.
- Granier, C., Pétron, G., Müller, J.-F., und Brasseur, G.: The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmospheric Environment*, 34, 5255–5270, 2000.
- Guenther, A. B., Monson, R. K., und Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, 96, 10 799 – 10 808, 1991.
- Guenther, A. B., Hewitt, G. N., Erickson, D., und et al.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, 1995.
- Gurk, C.: Untersuchungen zur Verteilung von Kohlendioxid in der Tropopause region., Master's thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
- Hard, T. M., O'Brien, J., R., Chan, C. Y., und Mehrabzadeh, A. A.: Tropospheric Free Radical Determination by FAGE, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 768–777, 1984.
- Hard, T. M., Chan, C. Y., Mehrabzadeh, A. A., Pan, W. H., und O'Brien, R. J.: Diurnal cycle of tropospheric OH, *Nature*, 332, 617–620, 1986.
- Hard, T. M., Chan, C. Y., Mehrabzadeh, A. A., und O'Brien, R. J.: Diurnal HO<sub>2</sub> Cycles at Clean

- Air and Urban Sites in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 9785–9794, 1992.
- Hard, T. M., George, L. A., und O'Brien, R. J.: FAGE Determination of Tropospheric HO and HO<sub>2</sub>, *J. Atmos. Sci.*, 52, 3354–3372, 1995.
- Hard, T. M., George, L. A., und O'Brien, R. J.: An Absolute Calibration for Gas-Phase Hydroxyl Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1783–1790, 2002.
- Hasson, A., Tyndall, G., und Orlando, J.: A product yield study of the reaction of HO<sub>2</sub> radicals with Ethyl Peroxy (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>), Acetyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>), and Acetonyl Peroxy (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Radicals, *J. Phys. Chem. A*, 108, 5979–5989, 2004.
- Heard, D. E.: Atmospheric Field Measurements of the Hydroxyl Radical Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 57, 191–216, 2006.
- Heard, D. E. und Pilling, M. J.: Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Troposphere, *Chem. Rev.*, 103, 5163 – 5198, 2003.
- Hewitt, C. und Harrison, R.: Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical - a review, *Atmospheric Environment*, 19, 545–554, 1985.
- Hofzumahaus, A., Aschmutat, U., Hessling, M., Holland, F., und Ehhalt, D.: The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2541–2544, 1996.
- Hofzumahaus, A., Brauers, T., Aschmutat, U., Brandenburger, U., Dorn, H.-P., Hausmann, M., Heß ling, M., Holland, F., Plass-Dülmer, C., Sedlacek, M., Weber, M., und Ehhalt, D. H.: Reply, *J. Geophys. Res.*, 24, 3039 – 3040, 1997.
- Holland, F., Hessling, M., und Hofzumahaus, A.: In Situ Measurement of Tropospheric OH Radicals by Laser-Induced Fluorescence: A Description of the KFA Instrument, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52, 3393–3401, 1995.
- Holland, F., Aschmutat, U., Heß ling, M., Hofzumahaus, A., und Ehhalt, D. H.: Highly Time Resolved Measurements of OH during POPCORN Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, 31, 205 – 225, 1998.
- Holland, F., Hofzumahaus, A., Schäfer, J., Kraus, A., und Pätz, H. W.: Measurements of OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ, *J. Geophys. Res.*, 108, 8246, doi:10.1029/2001JD001393, 2003.
- Houweling, S., Dentener, F., und Lelieveld, J.: The impact of non-methane hydrocarbon compounds on tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, 103, 10673 – 10696, 1998.
- Hübler, G., Perner, D., Platt, U., Toennissen, A., und Ehhalt, D.: Groundlevel OH radical concentration- New measurements by optical absorption, *Journal of Geophysical Research*, 89, 1309–1319, 1984.
- IUPAC: Supplement V, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1329, 1997.
- Jackson, A. V. und Hewitt, C. N.: Atmosphere Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29, 175 – 228, 1999.
- Jaeglé, L., Jacob, D. J., Wennberg, P. O., Spivakovsky, C. M., Hanisco, T. F., Lanzendorf, E. J., Hintsä, E. J., Fahey, D. W., Keim, E. R., Proffitt, M. H., Atlas, E. L., Flocke, F., Schauffler, S., McElroy, C. T., Midwinter, C., Pfister, L., und Wilson, J. C.: Observed OH and HO<sub>2</sub> in the upper troposphere suggest a major source from convective injection of peroxides, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3181–3184, 1997.
- Janzen, E., Wang, Y., und Shetty, R.: Spin trapping with alpha.-pyridyl 1-oxide N-tert-butyl nitrones in aqueous solutions. A unique electron spin resonance spectrum for the hydroxyl radical adduct, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 2923–2925, 1978.
- Jenkin, M. E., Hurley, M. D., und Wallington, T. J.: Investigation of the radical product channel of the CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction in the gas phase, *Phys. Chem.*, 9, 3149–3162, 2007.
- Jenkin, M. E. und Saunders, S. M. und Pilling, M.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmospheric Environment*, 31, 81–104, 1997.
- Jöckel, P., Tost, H., Pozzer, A., Brühl, C., Buchholz, J., Ganzeveld, L., Hoor, P., Kerkweg, A., Lawrence, M. G., Sander, R., Steil, B., Stiller, G., Tanarhte, M., Taraborrelli, D., van Aardenne, J., und Lelieveld, J.: The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSEY1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5067–

- 5104, 2006.
- Kanaya, Y., Sadanaga, Y., Hirokawa, J., Kajii, Y., und Akimoto, H.: Development of a Ground-Based LIF Instrument for Measuring HOx Radicals: Instrumentation and Calibrations, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 73–110, 2001.
- Karl, T., Guenther, A., Yokelson, R. J., Greenberg, J., Potosnak, M., Blake, D. R., und Artaxo, P.: The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 112, doi:10.1029/2007JD008539, 2007.
- Kesselmeier, J. und Staudt, M.: Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.*, 33, 23–88, 1999.
- Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M., und Wahner, A.: Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L05818, 2005.
- Koppmann, R., Kesselmeier, J., Meixner, F. X., Schatzmann, M., Leitl, B., Hoffmann, T., Dlugi, R., Zelger, M., Kleffmann, J., Neftel, A., Dommen, J., Thomas, C., Trautmann, T., und Neininger, B.: Emission and chemical transformation of biogenic volatile organic compounds (ECHO) - Investigations in and above a mixed forest stand, [http://www.fz-juelich.de/icg/icg-2/datapool/page/70/ECHO\\_Final\\_Report.pdf](http://www.fz-juelich.de/icg/icg-2/datapool/page/70/ECHO_Final_Report.pdf), 2003.
- Kubistin, D., Harder, H., Martinez, M., Rudolf, M., Sander, R., Bozem, H., Eerdeken, G., Fischer, H., Gurk, C., Klüpfel, T., Königstedt, R., Parchatka, U., Schiller, C. L., Stickler, A., Taraborrelli, D., Williams, J., und Lelieveld, J.: Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: comparison of measurements with the box model MECCA, *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 8, 15239–15289, 2008.
- Kuhn, U., Andreae, M. O., Ammann, C., Araújo, A. C., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Dindorf, T., Frattoni, M., Gatti, L. V., Ganzeveld, L., Kruijt, B., Lelieveld, J., Lloyd, J., Meixner, F. X., Nobre, A. D., Pöschl, U., Spirig, C., Stefani, P., Thielmann, A., Valentini, R., und Kesselmeier, J.: Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2855–2879, 2007.
- Lanzendorf, E. J., Hanisco, T. F., und Donahue, N. M. and Wennberg, P. O.: Comment on: “The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign“ by Hofzumahaus et al. and “Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence“ by Brauers et al., *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3037–3038, 1997.
- Lawrence, M. G., Rasch, P. J., von Kuhlmann, R., Williams, J., Fischer, H., de Reus, M., Lelieveld, J., Crutzen, P. J., Schultz, M., Stier, P., Huntrieser, H., Heland, J., Stohl, A., Forster, C., Elbern, H., Jakobs, H., und Dickerson, R. R.: Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 267–289, 2003.
- Lelieveld, J., Peters, V., Dentener, F. J., und Krol, M.: Stability of tropospheric hydroxyl chemistry, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2002JD002272, 2002.
- Lelieveld, J., Dentener, F. J., Peters, W., , und Krol, M. C.: On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2337 – 2344, 2004.
- Lelieveld, J., Butler, T. M., Crowley, J., Dillon, T., Fischer, H., Ganzeveld, L., Harder, H., Lawrence, M. G., Martinez, M., Taraborrelli, D., und Williams, J.: Tropical forest sustains atmospheric oxidation capacity, in preparation, 2008.
- Lenhard, U.: Entwicklung eines physikalischen Modells zur Beschreibung polarisationsaufgelöster, stoßinduzierter Energietransferprozesse kleiner Radikale in Flammen: ps-LIF Messungen und Simulationen von OH und NO, Cuvillier Verlag Göttingen, 2005.
- Levy, H.: Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141– 143, 1971.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., und McElroy, M. B.: Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, 86, 7210–7254, 1981.

- LOT-Oriel: Pen-Ray Linienstrahler, LOT-Oriel Gruppe Europa, Im Tiefen See 58, D-64293 Darmstadt, <http://www.lot-oriel.com>, 2005.
- Lowe, D. C. und Schmidt, U.: Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 10844–10858, 1983.
- Madronich, S. und Flocke, S.: The role of solar radiation in atmospheric chemistry, *Handbook of Environmental Chemistry*, pp. 1–26, Springer, New York, 1998.
- Martinez, M., Harder, H., Kovacs, T. A., Simpas, J. B., Bassis, J., Leshner, R., Brune, W. H., Frost, G. J., Williams, E. J., Stroud, C. A., Jobson, B. T., Roberts, J. M., Hall, S. R., Shetter, R. E., Wert, B., Fried, A., Alicke, B., Stutz, J., Young, V. L., White, A. B., und Zamora, R. J.: OH and HO<sub>2</sub> concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999, *J. Geophys. Res.*, 108, 4617, doi:10.1029/2003JD003551, 2003.
- Martinez, M., Harder, H., Ren, X., Leshner, R. L., und Brune, W. H.: Measuring atmospheric naphthalene with laser-induced fluorescence, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 563–569, 2004.
- Martinez, M., Harder, H., Kubistin, D., Rudolf, M., Bozem, H., Butler, T., Eerdeken, G., Fischer, H., Gurk, C., Hofmann, R., Königsstedt, R., Klüpfel, T., Lawrence, M., Parchatka, U., Schiller, C., Stickler, A., Williams, J., und Lelieveld, J.: Hydroxyl Radicals in the Tropical Troposphere over the Suriname rain forest: Observations, manuscript in preparation for ACP, 2008.
- Mather, J. H., Stevens, P. S., und Brune, W. H.: OH and HO<sub>2</sub> measurements using laser-induced fluorescence, *J. Geophys. Res.*, 102, 6427–6436, 1997.
- McConnell, J. C., McElroy, M. B., und Wofsy, S. C.: Natural sources of atmospheric CO, *Nature*, 233, 187, 1971.
- McGrath, W. F. und Norrish, F. R. S.: Influence of water on the photolytic decomposition of ozone, *Nature*, pp. 235–237, 1958.
- McKeen, S. A., Gierczak, T., Burkholder, J. G., Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Keim, E. R., Gao, R.-S., Liu, S. C., Ravishankara, A. R., und Fahey, D. W.: The photochemistry of acetone in the upper troposphere: A source of odd-hydrogen radicals, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3177–3180, 1997a.
- McKeen, S. A., Mount, G., Eisele, F., Williams, E., Harder, J., Goldan, P., Kuster, W., Liu, S. C., Baumann, K., Tanner, D., Fried, A., Sewell, S., Cantrell, C., und Shetter, R.: Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, 102, 6467–6493, 1997b.
- Mihelcic, D., Ehhalt, D., Klomfass, J., Kulesa, G., Schmidt, U., und Trainer, M.: Measurements of free radicals in the atmosphere by matrix isolation and electron paramagnetic resonance, *Ber. Bun. Geschellshaft Phys. Chem.*, 82, 1978.
- Mihelcic, D., Müsgen, P., und Ehhalt, D. H.: An improved method of measuring tropospheric NO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> by matrix isolation and electron spin resonance, *J. Atmos. Chem.*, 3, 341–361, 1985.
- Mihelcic, D., Volz-Thomas, A., Pätz, H. W., Kley, D., und Mihelcic, M.: Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples, *J. Atmos. Chem.*, 11, 271–297, 1990.
- Möller, D.: *Luft. Chemie - Physik - Biologie - Reinhaltung - Recht*, DeGruyter, 2003.
- Nádasdi, R., Kovács, G., Szilágyi, I., Demeter, A., Dóbbé, S., Bérces, T., und Márta, F.: Exciplex laser photolysis study of acetone with relevance to tropospheric chemistry, *Chemical Physics Letters*, 440, 31–35, 2007.
- Neuroth, R., Dorn, H., und Platt, U.: High resolution spectral features of a series of aromatic hydrocarbons and BrO: Potential interferences in atmospheric OH-measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12, 287–298, 1991.
- Nicolet, M.: Ozone and hydrogen reactions, *Ann. Geophys.*, 26, 531–546, 1970.
- Olson, J., Crawford, J., Chen, G., Fried, A., Evans, M., Jordan, C., Sandholm, S., Davis, D., Anderson, B., Avery, M., Barrick, J. D., Blake, D. R., Brune, W. H., Eisele, F. L., Flocke, F., Harder, H., Jacob, D. J., Kondo, Y., Lefer, B. L., Martinez, M., Mauldin, R. L., Sachse, G. W., Shetter, R. E., Singh, H. B., Talbot, R. W., und Tan, D.: Testing fast photochemical theory during TRACE-P based on measurements of OH, HO<sub>2</sub>, and CH<sub>2</sub>O, *J. Geophys. Res.*, 109, D15S10, doi: 10.1029/2003JD004278, 2004.
- Ortgies, G.: Is UV laser-induced fluorescence a method to monitor tropospheric OH, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 905–908, 1980.

- Partridge, W. P. und Laurendeau, N. M.: Performance of Pyrromethene 580 and 597 in a commercial Nd:YAG-pumped dye-laser system, *Optics Letters*, 19, 1630–1632, 1994.
- Paulson, S. E. und Orlando, J.: The reactions of ozone with alkenes: An important source of HO<sub>x</sub> in the boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3727–3730, 1996.
- Paulson, S. E., Sen, A. D., Liu, P., Fenske, J. D., und Fox, M. J.: Evidence for formation of OH radicals from the reaction of O<sub>3</sub> with alkenes in the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3193–3196, 1997.
- Penkett, S. A., Monks, P. S., Carpenter, L. J., Clemitshaw, K. C., Ayers, G. P., Gillet, R. W., Galbally, I. E., und Meyer, C. P.: Relationships between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in clean marine air over the Southern Ocean, *J. Geophys. Res.*, 102, 12 805–12 817, 1997.
- Perner, D., Ehhalt, D., Paetz, H., Platt, U., Roeth, E., und Volz, A.: OH-radicals in the lower troposphere, *Geophysical Research Letters*, 3, 466–468, 1976.
- Perner, D., Platt, U., Trainer, M., Hübler, G., Drummond, J., Junkermann, W., Rudolph, J., Schuberth, B., Volz, A., Ehhalt, D., et al.: Measurements of tropospheric OH concentrations: A comparison of field data with model predictions, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 5, 185–216, 1987.
- Pfister, G., Baumgartner, D., Maderbacher, R., und Putz, E.: Aircraft measurements of photolysis rate coefficients for ozone and nitrogen dioxide under cloudy conditions, *Atmospheric environment*, 34, 4019–4029, 2000.
- Pinho, P. G., Pio, C. A., und Jenkin, M. E.: Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data, *Atmospheric Environment*, 39, 1303 – 1322, 2005.
- Platt, U., Rateike, M., Junkermann, W., Rudolph, J., und Ehhalt, D.: New tropospheric OH measurements, *J. Geophys. Res.*, 93, 5159–5166, 1988.
- Platt, U., Alicke, B., Dubois, R., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Martinez, M., Mihelcic, D., Klüpfel, T., Lohrmann, B., Pätz, W., Perner, D., Rohrer, F., Schäfer, J., und Stutz, J.: Free Radicals and Fast Photochemistry during BERLIOZ, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 42, 359–394, 2002.
- Poisson, N., Kanakidou, M., und Crutzen, P. J.: Impact of Non-Methane Hydrocarbons on Tropospheric Chemistry and the Oxidizing Power of the Global Troposphere: 3-Dimensional Modelling Results, *J. Atmos. Chem.*, 36, 157–230, 2000.
- Pöschl, U., Von Kuhlmann, R., Poisson, N., und Crutzen, P. J.: Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J. Atmos. Chem.*, 37, 29–52, 2000.
- Preston, K. F. und Cvetanovic, R. J.: Collisional deactivation of excited oxygen atoms in the photolysis of NO<sub>2</sub> at 2288 Å, *J. Chem. Phys.*, 45, 2888–2893, 1966.
- Reiner, T., Hanke, M., und Arnold, F.: Atmospheric peroxy radical measurement by ion molecule reaction-mass spectroscopy: A novel analytic method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid, *J. Geophys. Res.*, 102, 1997.
- Reiner, T., Hanke, M., Arnold, F., Zierreis, H., Schlager, H., und Junkermann, W.: Aircraft-borne measurements of peroxy radicals by chemical conversion/ion molecule reaction mass spectrometry: Calibration, diagnostics and results, *J. Geophys. Res.*, 104, 1999.
- Ren, X., Shao, K., Shao, G., und Tang, X.: Measurement of gas-phase OH using liquid phase scrubbing and high performance liquid chromatography, *Huanjing Huaxue*, 20, 81–85, 2001.
- Ren, X., Harder, H., Martinez, M., Faloon, I. C., Tan, D., Leshner, R. L., Di Carlo, P., Simpas, J. B., und Brune, W. H.: Interference Testing for Atmospheric HO<sub>x</sub> Measurements by Laser-induced Fluorescence, *jac*, 47, 169–190, 2004.
- Ren, X., Brune, W. H., Olinger, A., Metcalf, A. R., Simpas, J. B., Shirley, T., Schwab, J. J., Bai, C., Roychowdhury, U., Li, Y., Cai, C., Demerjian, L., He, Y., Zhou, X., Gao, H., und Hou, J.: OH, HO<sub>2</sub> and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison, *J. Geophys. Res.*, 111, doi:doi:10.1029/2005JD006126, 2006.
- Ren, X., Olson, J. R., Crawford, J. H., Brune, W. H., Mao, J., Long, R. B., Chen, Z., Chen, G., Avery, M. A., Sachse, G. W., Barrick, J. D., Diskin, G. S., Huey, L. G., Fried, A., Cohen, R. C., Heikes,



- B., Wennberg, P., Singh, H. B., Blake, D. R., und Shetter, R. E.: HO<sub>x</sub> chemistry during INTEX-A 2004: Observation, model calculation, and comparison with previous studies, *J. Geophys. Res.*, 113, doi:doi:10.1029/2007JD009166, 2008.
- Rodriguez Bares, S.: Untersuchung zur Ozonolyse einfacher Alkene in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR, Reports of Forschungszentrum Jülich, 4040, 2003.
- Rohrer, F. und Berresheim, H.: Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation, *Nature*, 442, 184–187, 2006.
- Salmon, R. A., Schiller, C. L., und Harris, G. W.: Evaluation of the Salicylic Acid-Liquid Phase Scrubbing Technique to Monitor Atmospheric Hydroxyl Radicals, *J. Atmos. Chem.*, 48, 81–104, 2004.
- Sander, R. und Kerkweg, A.: MECCA-2.0, User Manual Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere, 2006.
- Sander, R., Kerkweg, A., Jöckel, P., und Lelieveld, J.: Technical note: The new comprehensive atmospheric chemistry module MECCA, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 445–450, 2005.
- Sander, S. P., Finlayson-Pitts, B. J., Friedl, R. R., Golden, D. M., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Orkin, V. L., und Ravishankara, A. R.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25, NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 2003.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E., und Orkin, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2, NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 2006.
- Sandu, A. und Sander, R.: Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1, *Atmos. Chem. Phys.*, electronic supplement, 2005.
- Sandu, A., Verwer, J. G., Blom, J. G., Spee, E. J., Carmichael, G. R., und Potra, F. A.: Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems II: Rosenbrock solvers, *Atmos. Environ.*, 31, 3459–3472, 1997.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., und Pilling, M. J.: World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmos. Environ.*, 31, 1249, <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM>, 1997.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., und Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161–180, 2003.
- Schlosser, E., Brauers, T., Dorn, H.-P., Fuchs, H., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Wahner, A., Kanaya, Y., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dülmer, C., Stange, G., und Schurath, U.: Formal Blind Intercomparison of OH Measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2009.
- Schmidt, U.: Molecular hydrogen in the atmosphere, *Tellus*, 26, 78–90, 1974.
- Schmidt, U.: The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 83, 941–946, 1978.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change, A Wiley-Interscience publication, 1998.
- Singh, H. B., O’Hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Kanakidou, M., und Crutzen, P. J.: Acetone in the atmosphere: Distribution, sources and sinks, *J. Geophys. Res.*, 99, 1805–1819, 1994.
- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., und Lelieveld, J.: The Comparative Reactivity Method - a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2213–2227, 2008.
- Smith, C., Pope, F., Cronin, B., Parkes, C., und Orr-Ewing, A.: Absorption cross sections of formaldehyde at wavelengths from 300 to 340 nm and at 294 and 245 K, *J. Phys. Chem. A*, 110, 11 645 – 11 653, 2006.
- Smith, G. P. und Crosley, D. R.: A Photochemical Model of Ozone Interference Effects in Laser Detection of Tropospheric OH, *J. Geophys. Res.*, 95, 16 427 – 16 442, 1990.

- Sommariva, R., Bloss, W. J., Brough, N., Carslaw, N., Flynn, M., Haggerstone, A.-L., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Lewis, A. C., McFiggans, G., Monks, P. S., Penkett, S. A., Pilling, M. J., Plane, J. M. C., Read, K. A., Saiz-Lopez, A., Rickard, A. R., and Williams, P. I.: OH and HO<sub>2</sub> chemistry during NAMBLEX: roles of oxygenates, halogen oxides and heterogeneous uptake, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1135–1153, 2005.
- Speiser, S.: Molecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules in solution and in a supersonic jet expansion, *Pure and applied chemistry*, 64, 1481–1487, 1992.
- Stevens, P. S., Mather, J. H., und Brune, W. H.: Measurements of tropospheric OH and HO<sub>2</sub> by laser-induced fluorescence at low pressure, *J. Geophys. Res.*, 99, 3543–3557, 1994.
- Stickler, A., Fischer, H., Bozem, H., Gurk, C., Schiller, C., Martinez-Harder, M., Kubistin, D., Harder, H., Williams, J., Eerdeken, G., Yassaa, N., Ganzeveld, L., Sander, R., und Lelieveld, J.: Chemistry, transport and dry deposition of tracegases in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean and the Guayanas during the GABRIEL field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3933–3956, 2007.
- Stimpfle, R. M. und Anderson, J. G.: In-Situ Detection of OH in the Lower Stratosphere with a Balloon Borne High Repetition Rate Laser System, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 1503–1506, 1988.
- Tan, D., Faloon, I., Simpas, J. B., Brune, W., Olson, J., Crawford, J., Avery, M., Sachse, G., Vay, S., Sandholm, S., Guan, H.-W., Vaughn, T., Mastromarino, J., Heikes, B., Snow, J., Podolske, J., und Singh, H.: OH and HO<sub>2</sub> in the tropical Pacific: Results from the PEM-Tropics B, *J. Geophys. Res.*, 106, 32 667–32 681, 2001a.
- Tan, D., Faloon, I., Simpas, J. B., Brune, W., Shepson, P. B., Couch, T. L., Summer, A. L., Carroll, M. A., Thornberry, T., Apel, E., Riemer, D., und Stockwell, W.: HO<sub>x</sub> budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign, *J. Geophys. Res.*, 106, 24 407–24 427, 2001b.
- Tanaka, N. und Sisk, W. N.: The photodegradation of pyrromethene 567 and pyrromethene 597 by pyrromethene 546, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 172, 109–114, 2005.
- Tanner, D. J. und Eisele, F. L.: Present OH measurement limits and associated uncertainties, *J. Geophys. Res.*, 100, 2883–2892, 1995.
- Tanner, D. J., Jefferson, A., und Eisele, F. L.: Selected ion chemical ionization mass spectrometric measurement of OH, *J. Geophys. Res.*, 102, 6415–6425, 1997.
- Taraborrelli, D., Lawrence, M. G., Butler, T. M., Sander, R., und Lelieveld, J.: Mainz Isoprene Mechanism 2 (MIM2): an isoprene oxidation mechanism for regional and global atmospheric modelling, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8, 14 033–14 085, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/8/14033/2008/>, 2008.
- Thompson, B., Harteck, P., und Reeves, R. J.: Ultraviolet absorption coefficients of CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> between 1850 and 4000 Å, *J. Geophys. Res.*, 68, 6431–6436, 1963.
- Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., Cohen, R. C., Martinez, M., Harder, H., Brune, W. H., Williams, E. J., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Hall, S. R., Shetter, R. E., Wert, B. P., und Fried, A.: Ozone production rates as a function of NO<sub>x</sub> abundances and HO<sub>x</sub> production rates in the Nashville urban plume, *J. Geophys. Res.*, 107, doi:doi:10.1029/2001JD000932, 2002.
- Tyndall, G. S., Orlando, J. J., J., W. T., und Hurley, M. D.: Pressure Dependence of the Rate Coefficients and Product Yields for the Reaction of CH<sub>3</sub>CO Radicals with O<sub>2</sub>, *Int. J. Chem. Kinetics*, 29, 655–663, 1997.
- Vaghjiani, G. L. und Ravishankara, A. R.: Absorption cross sections of CH<sub>3</sub>OOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vapors between 210 nm and 365 nm at 297 K, *J. Geophys. Res.*, 94, 3487–3492, 1989.
- Von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., und Crutzen, P. J.: A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model descriptions and ozone results, *J. Geophys. Res.*, 108, doi:10.1029/2002JD002893, 2003.
- Von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Pöschl, U., und Crutzen, P. J.: Sensitivities in global scale modelling of isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1–17, 2004.
- Wallace, R. W.: Generation of tunable UV from 2619 to 3150 Å, *Optics Communications*, 4, 316–318, 1971.
- Wang, C. C. und Davis, L. I. J.: Measurement of Hydroxyl Concentrations in Air Using a Tunable uv Laser Beam, *Physical Review Letters*, 32, 349–352, 1974.

- Wang, Y., Jacob, D. J., und Logan, J. A.: Global simulations of tropospheric O<sub>3</sub> - NO<sub>x</sub> - hydrocarbon chemistry. 3 Origin of tropospheric ozone effects of non-methane hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 103, 10 757–10 767, 1998.
- Warneke, C., Holzinger, R., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Pöschl, U., Williams, J., Hoor, P., Fischer, H., Crutzen, P. J., Scheeren, H. A., und Lelieveld, J.: Isoprene and Its Oxidation Products Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, and Isoprene Related Peroxides Measured Online over the Tropical Rain Forest of Suriname in March 1998, *J. Atmos. Chem.*, 38, 167–185, 2001.
- Watanabe, T., Yoshida, M., und Fujiwara, S.: Spin Trapping of Hydroxyl Radical in the Troposphere for Determination by Electron Spin Resonance and Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 54, 2470–2474, 1982.
- Weber, M. J. P.: Liquid Lasers, *Handbook of Lasers*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- Weinstock, B.: Carbon Monoxide: Residence Time in the Atmosphere, *Science*, 166, 224–225, 1969.
- Wennberg, P. O., Cohen, R. C., Hazen, N. L., Lapson, L. B., Allen, N. T., Hanisco, T. F., Oliver, J. F., Lanham, N. W., Demusz, J. N., und Anderson, J. G.: Aircraft-borne, laser-induced fluorescence instrument for the in situ detection of hydroxyl and hydroperoxyl radicals, *Rev. Sci. Instrum.*, 65, 1858 – 1876, 1994.
- White, J.: Long optical paths of large aperture, *J. Opt. Soc. Amer.*, 32, 285 – 288, 1942.
- Williams, J., Yassaa, N., Bartenbach, S., und Lelieveld, J.: Mirror image hydrocarbons from Tropical and Boreal forests, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 973 – 980, 2007.
- Zeng, G., Heard, D. E., Pilling, M. J., und H., R. S.: A master equation study of laser-generated interference in the detection of hydroxyl radicals using laser-induced fluorescence, *J. Geophys. Res.*, 25, 4497 – 4500, 1998.
- Zimmermann, P. R., Greenberg, J. P., und Westberg, C. E.: Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 93, 1407–1416, 1988.