

**Kinetische Studien zur OH-Bildung  
über die Reaktionen von HO<sub>2</sub>  
mit organischen Peroxyradikalen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes-Gutenberg-Universität

in Mainz

**Christoph Benedikt Maria Groß**

geboren in Köln

Mainz, Mai 2013

Dekan: aus Datenschutzgründen entfernt

1. Berichterstatter: aus Datenschutzgründen entfernt

2. Berichterstatter: aus Datenschutzgründen entfernt

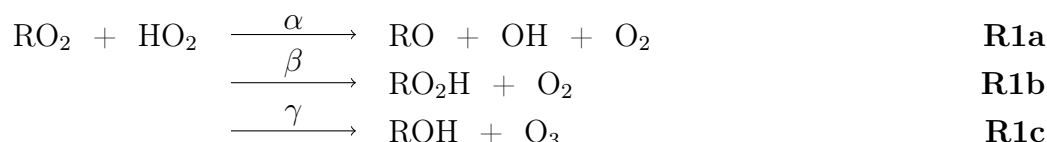
Datum der mündlichen Prüfung: 01. Juli 2013

meinen Eltern



## Zusammenfassung

Es wurde untersucht, wie sich das Substitutionsmuster organischer Peroxyradikale ( $\text{RO}_2$ ) auf die Ratenkonstante  $k_1$  und die Verzweigungsverhältnisse  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  der Reaktionen von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  auswirkt. Die Effekte der Deuterierung von  $\text{HO}_2$  wurden ebenfalls studiert. Für zwei  $\text{RO}_2$  wurde zusätzlich das UV-Absorptionsspektrum bestimmt.



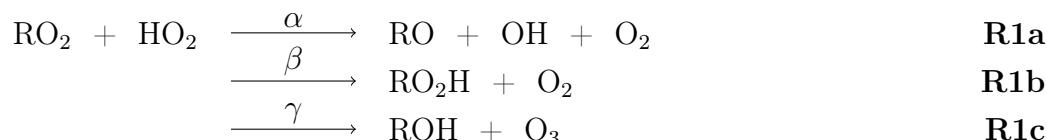
In dieser Arbeit wurde ein neues Experiment aufgebaut. Für die direkte und zeitaufgelöste Messung der OH-Konzentration wurde das Verfahren der Laser-induzierten Fluoreszenz angewendet. Die Radikalerzeugung erfolgte mittels gepulster Laserphotolyse, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden konnten. Mittels transientser Absorptionsspektroskopie konnten die Menge der photolytisch erzeugten Radikale bestimmt und die Ozonbildung über R1c quantifiziert werden. Für die Auswertung wurden kinetische Modelle numerisch an die Messdaten angepasst. Um die experimentellen Unsicherheiten abzuschätzen, wurde ein MONTE-CARLO-Ansatz gewählt.

$k_1$  und  $\alpha$  reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen des  $\text{RO}_2$ -Substitutionsmusters. Während sich eine OH-Bildung für das unsubstituierte  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  (EtP) mit  $\alpha_{\text{EtP}} \leq 5\%$  nicht nachweisen lässt, stellt R1a bei den  $\alpha$ -Oxo-substituierten  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  (AcP) und  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  (HAP) mit  $\alpha_{\text{AcP}} = (63 \pm 11)\%$  bzw.  $\alpha_{\text{HAP}} = (69 \pm 12)\%$  den Hauptkanal dar. Wie die mit  $\alpha_{\text{HEP}} = (10 \pm 4)\%$  geringfügige OH-Bildung bei  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (HEP) zeigt, nimmt die OH-Gruppe in  $\beta$ -Stellung weniger Einfluss auf den Wert von  $\alpha$  als die Oxogruppe in  $\alpha$ -Stellung. Bei der Erzeugung  $\alpha$ -Oxo-substituierter  $\text{RO}_2$  kann ebenfalls OH entstehen ( $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2/\text{OH}$ ). Die Druckabhängigkeit dieser OH-Quelle wurde mit einem innovativen Ansatz bestimmt. Mit  $\gamma_{\text{AcP}} = (15_{-6}^{+5})\%$  bzw.  $\gamma_{\text{HAP}} = (10_{-3}^{+2})\%$  lässt sich für die Reaktionen der  $\alpha$ -Oxo-substituierten  $\text{RO}_2$  eine erhebliche Ozonbildung nachweisen. Durch die Einführung der  $\alpha$ -Oxogruppe steigt  $k_1$  jeweils um  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, der Effekt der  $\beta$ -Hydroxygruppe ist halb so groß ( $k_{1\text{AcP}} = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{1\text{HAP}} = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Das Verzweigungsverhältnis  $\alpha$  steigt weiter, wenn das  $\text{HO}_2$  deuteriert wird ( $\alpha_{\text{AcP, iso}} = (80 \pm 14)\%$ ,  $k_{1\text{AcP, iso}} = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Vergleiche mit älteren Studien zeigen, dass die OH-Bildung über R1a bislang deutlich unterschätzt worden ist. Die möglichen Ursachen für die Unterschiede zwischen den Studien werden ebenso diskutiert wie die Hintergründe der beobachteten Substituenteneffekte.



## Abstract

The influence of the substitution pattern of organic peroxy radicals ( $\text{RO}_2$ ) on the rate coefficients  $k_1$  and branching ratios  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  of the reactions of  $\text{RO}_2$  with  $\text{HO}_2$  was investigated. The effect of deuteration of  $\text{HO}_2$  was also studied. In addition the UV-absorption spectra of two  $\text{RO}_2$  were recorded.



In this work a new experimental set-up was designed. The laser-induced fluorescence method was applied to measure the OH-concentration directly in a time-resolved manner. Radicals were generated by pulsed laser photolysis in order to avoid unwanted side reactions. The initial concentration of photochemically generated reactant peroxy radicals and ozone formation *via* R1c were both quantified by transient absorption spectroscopy. The data were evaluated by numerical simulation using kinetic models of the measured concentration profiles. A MONTE-CARLO approach was used to estimate the experimental uncertainties of the results.

$k_1$  and  $\alpha$  react very sensitively to variations of the  $\text{RO}_2$  substitution pattern. Whilst no evidence for OH-formation from the non-substituted  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  (EtP) can be found ( $\alpha_{\text{EtP}} \leq 5\%$ ), R1a could be proven to be the main reaction channel of  $\alpha$ -oxo-substituted  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  (AcP) and  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  (HAP) with  $\alpha_{\text{AcP}} = (63 \pm 11)\%$  and  $\alpha_{\text{HAP}} = (69 \pm 12)\%$ , respectively. The weak OH-formation with  $\alpha_{\text{HEP}} = (10 \pm 4)\%$  by  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (HEP) shows that an OH-group in  $\beta$ -position displays less influence on the  $\alpha$ -value than an oxo-group in  $\alpha$ -position. OH can also be produced during the formation of  $\alpha$ -oxo-substituted  $\text{RO}_2$  ( $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2/\text{OH}$ ), and the pressure dependence of this OH-source was derived using an innovative approach. With  $\gamma_{\text{AcP}} = (15_{-6}^{+5})\%$  and  $\gamma_{\text{HAP}} = (10_{-3}^{+2})\%$ , respectively, significant ozone formation from the reactions of the  $\alpha$ -oxo-substituted  $\text{RO}_2$  was found. The introduction of the  $\alpha$ -oxo-group causes an increase in  $k_1$  of  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , the effect of the  $\beta$ -hydroxy-group is half as big ( $k_{1\text{AcP}} = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{1\text{HAP}} = (2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). The branching ratio  $\alpha$  increases further if  $\text{HO}_2$  is deuterated ( $\alpha_{\text{AcP, iso}} = (80 \pm 14)\%$ ,  $k_{1\text{AcP, iso}} = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Comparison with former studies shows that OH formation *via* R1a has been underestimated significantly to date. Possible reasons for these discrepancies and explanations for the observed substitution effects are discussed.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>1 Kenntnisstand</b>	<b>7</b>
1.1 Zeitliche Entwicklung der RO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> -Forschung . . . . .	8
1.2 Theoretische Betrachtungen . . . . .	11
1.3 Die atmosphärische Bedeutung . . . . .	13
<b>2 Methoden</b>	<b>19</b>
2.1 Verfahren der Radikalerzeugung . . . . .	20
2.1.1 Cl aus 355 nm- bzw. 351 nm-Photolyse von Chlor Cl <sub>2</sub> . . . . .	22
2.1.2 OH aus 248 nm-Photolyse von Wasserstoffperoxid H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	22
2.1.3 Cl aus 248 nm-Photolyse von Phosgen COCl <sub>2</sub> . . . . .	23
2.1.4 Die Bildung von HO <sub>2</sub> und RO <sub>2</sub> aus Radikalvorläufern . . . . .	23
2.2 Spektroskopische Methoden . . . . .	25
2.2.1 Konzentrationsmessung stabiler Spezies . . . . .	25
2.2.2 Transiente Absorptionsspektroskopie (TAS) . . . . .	29
2.2.3 Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) . . . . .	31
2.3 Modellierung chemischer Systeme . . . . .	34
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>39</b>
3.1 Der Gasfluss durch die Apparatur . . . . .	40
3.1.1 Konzentrationsmessung . . . . .	42
3.2 Der Photolysestrahlengang . . . . .	44
3.3 Der LIF-Strahlengang . . . . .	45
3.4 Der UV-Absorptionsstrahlengang . . . . .	47

<b>II</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Vorarbeiten</b>	<b>51</b>
4.1	Aufnahme von FTIR-Eichspektren . . . . .	51
4.2	Bestimmung der Diffusionsratenkonstante . . . . .	53
4.3	Bestimmung der Gesamtradikaldichte . . . . .	56
4.4	Bestimmung des LIF-Eichfaktors . . . . .	57
4.5	Bestimmung der OH-Ausbeute aus $R + O_2$ . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Erste Studie:</b>	
	<b>Revision von <math>H_3CC(O)O_2</math> (AcP)</b>	<b>67</b>
5.1	Das UV-Absorptionsspektrum von $H_3CC(O)O_2$ . . . . .	67
5.2	Bestimmung von $k1_{AcP}$ und $\alpha_{AcP}$ . . . . .	70
5.2.1	Diskussion eines beispielhaften Einzalexperimentes . . . . .	74
5.2.2	Präsentation der Ergebnisse . . . . .	78
5.2.3	Experimente mit $DO_2$ . . . . .	81
5.3	Bestimmung von $\gamma_{AcP}$ . . . . .	85
5.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	89
5.4.1	Einfluss der Deuterierung des $HO_2$ . . . . .	92
<b>6</b>	<b>Zweite Studie:</b>	
	<b>Einfluss des Substitutionsmusters bei <math>C_2</math>-Peroxyradikalen</b>	<b>93</b>
6.1	Hydroxyacetylperoxy $HOCH_2C(O)O_2$ (HAP) . . . . .	93
6.1.1	Bestimmung von $k1_{HAP}$ und $\alpha_{HAP}$ . . . . .	94
6.1.2	Das UV-Absorptionsspektrum von $HOCH_2C(O)O_2$ . . . . .	100
6.1.3	Bestimmung von $\gamma_{HAP}$ . . . . .	103
6.1.4	Reevaluation der Ratenkonstante $k23_{HAH}$ . . . . .	105
6.2	Ethylperoxy $C_2H_5O_2$ (EtP) . . . . .	107
6.3	2-Hydroxyethylperoxy $HOC_2H_4O_2$ (HEP) . . . . .	111
6.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	116
6.4.1	Einfluss der Hydroxylgruppe in $\beta$ -Stellung . . . . .	117
6.4.2	Einfluss der Oxogruppe in $\alpha$ -Stellung . . . . .	117
6.4.3	Betrachtung der Ergebnisse im theoretischen Kontext . . . . .	118
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>

<b>III Anhang</b>	<b>125</b>
A Ausgewählte Literaturdaten	127
B Berechnung der Laserpulsfrequenz	130
C Zur Relaxation von $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$	131
D Herleitung der Gleichungen 4.11 und 4.19	132
E Diskussion der unerwarteten Absorption bei $250 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{TAS}} \leq 260 \text{ nm}$	134
F Auflistung aller verwendeten Chemikalien	137
G IR-Gasphasenspektren	138
H $\text{RO}_2$ -Spektren	144
I Auflistung der Variationsgrenzen aller MONTE-CARLO-Simulationen	146
J FACSIMILE-Eingabedateien	147
Abbildungsverzeichnis	173
Tabellenverzeichnis	175
Abkürzungsverzeichnis	176
Literaturverzeichnis	178
Danksagung	187



# Einleitung

Bei zahlreichen Pflanzenarten lässt sich beobachten, dass sie bis zu zwei Prozent des photosynthetisch gebundenen Kohlenstoffes als Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien,  $C_5H_8$ ) direkt wieder in die Atmosphäre emittieren<sup>[1,2]</sup>. Daher ergeben sich durch die weltweite Vegetation geschätzte Isopren-Emissionsraten von  $5 \cdot 10^{11} \text{ kg}$  pro Jahr, was der Emissionsrate von Methan gleichkommt und ungefähr 40 % der Gesamtemissionsrate organischer Spurenstoffe außer Methan entspricht<sup>[3-5]</sup>. Bemerkenswerterweise hat sich trotz dieser beeindruckenden Mengen in den vergangenen Jahrmillionen keiner der Spurenstoffe nennenswert in der Atmosphäre angereichert, sie werden also offenbar wieder entfernt.

Hauptverantwortlich dafür sind die atmosphärische Oxidation der organischen Spurenstoffe (RH) und die Auswaschung der Oxidationsprodukte über Niederschläge<sup>[4]</sup>. Eine besondere Rolle kommt dabei den Hydroxylradikalen (OH) zu, die meist den oxidativen Abbau der Spurenstoffe einleiten<sup>[6,7]</sup>. OH-Radikale entstehen in der Atmosphäre direkt oder indirekt über photochemische Prozesse, etwa durch die Photolyse von Ozon und sich daran anschließende Reaktionen<sup>[3]</sup>. Die atmosphärische OH-Konzentration ergibt sich über ein photochemisches Gleichgewicht, das von den verschiedenen Quellen und Senken für OH abhängt. Da die Lebensdauer von OH in der Atmosphäre laut Schätzungen maximal 1 s beträgt<sup>[6]</sup>, passt sich die OH-Gleichgewichtskonzentration sehr schnell den jeweiligen Bedingungen an. Mittags kann sie Maximalwerte im Bereich einiger  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  erreichen, gewöhnlich liegen diese aber eine Größenordnung darunter<sup>[8]</sup>. Die Reaktionen von OH mit RH, bei denen das OH verbraucht wird, stellen die wichtigste Senke für das atmosphärische OH dar<sup>[3]</sup>. Bereits aus dieser einfachen Betrachtung wird ersichtlich, dass erhöhte Emissionen organischer Spurenstoffe, die OH-Gleichgewichtskonzentration – und damit die Oxidationskraft der Atmosphäre<sup>[4]</sup> – senken sollten. Tatsächlich existieren aber verschiedene Mechanismen, aufgrund derer OH als Produkt der OH-initiierten Oxidation der Spurenstoffe auftreten kann. In diesem Fall wird das OH also mehr oder weniger effizient recycelt, wodurch die Reaktionen der Spurenstoffe mit OH ihre Wirkung als OH-Senke anteilig oder vollständig verlieren können.

Durch die Reaktion mit OH werden organische Spurenstoffe in Hydroperoxy- ( $\text{HO}_2$ ) oder organische Peroxyradikale ( $\text{RO}_2$ ) überführt. Die atmosphärischen Lebensdauern der Peroxyradikale übersteigen die von OH gewöhnlich um zwei Größenordnungen, sodass die Konzentrationen der Peroxyspezies die OH-Konzentration – bei üblichen Werten im Bereich von  $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$  – deutlich übertreffen<sup>[6,9]</sup>. Bei der Oxidation organischer Spurenstoffe fungieren sie als Schlüsselintermediate, deren Reaktionen letztlich bestimmen, wie effizient das OH-Recycling abläuft. Abbildung 0.1 zeigt schematisch verschiedene Wege, über die das OH-Recycling stattfinden kann. Für anthropogen beeinflusste atmosphärische Bedingungen, die sich durch erhöhte  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen\* auszeichnen, ist ein solcher Recyclingweg schon lange bekannt. Wie durch die blauen Pfeile angedeutet, bewirkt  $\text{NO}_x$  unter diesen Bedingungen katalytisch die Umwandlung der Peroxyspezies in OH sowie die Anreicherung des OH-Vorläufers Ozon in der Atmosphäre.

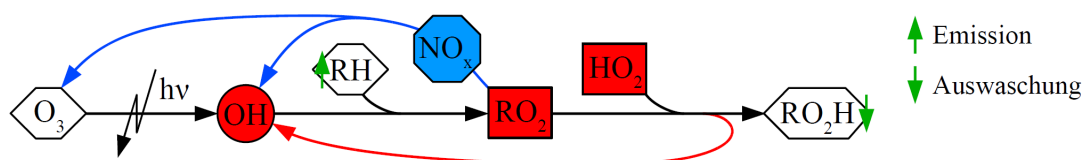


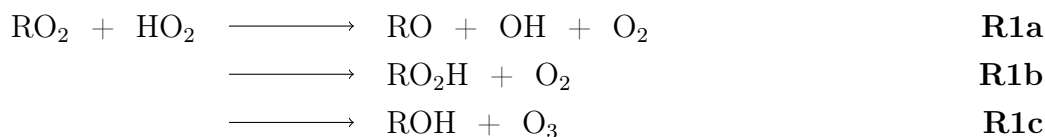
Abbildung 0.1: OH-Recycling während des oxidativen Abbaus organischer Spurenstoffe.

Herrschen wenig verschmutzte atmosphärische Bedingungen vor, steht nicht genügend  $\text{NO}_x$  zur Verfügung, um diesen Reaktionspfad zu beschreiten. Man ging daher lange davon aus, dass die Peroxyspezies miteinander zu stabilen Verbindungen – hauptsächlich Hydroperoxiden ( $\text{RO}_2\text{H}$ ) – reagieren würden, die über Niederschläge aus der Atmosphäre ausgewaschen würden. Demnach wären verhältnismäßig niedrige OH-Konzentrationen zu erwarten. Es zeigt sich jedoch, dass entsprechende chemische Modelle die unter derartigen Bedingungen gemessenen OH-Konzentrationen deutlich unterschätzen, wenn größere Mengen von Isopren anwesend sind<sup>[6]</sup>. Die Flugzeug-gestützte Messkampagne GABRIEL über den tropischen Regenwäldern und Meeren von Guyana, Surinam und Französisch Guyana führte diese Unstimmigkeiten besonders deutlich vor Augen<sup>[4,10,11]</sup>. Die atmosphärischen Bedingungen während dieser Kampagne waren durch eine sehr niedrige mittlere  $\text{NO}$ -Konzentration von  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ , sowie hohe Emissionsraten von Isopren und verschiedenen Monoterpenen gekennzeichnet. Tagsüber wurden in der Grenzschicht über dem Regenwald mittlere Isoprenkonzentrationen von  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  gemessen – zehnmal mehr als über dem atlantischen Ozean. Trotz dieser großen Mengen an Isopren und

\* $\text{NO}_x$  bezeichnet die Summe von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ . Ein Abkürzungsverzeichnis findet sich im Anhang.

an weiteren Kohlenwasserstoffen, lag die OH-Konzentration über dem Wald im Durchschnitt bei  $5,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und damit lediglich 40 % unterhalb des Wertes, der über dem Meer gemessen worden war. Wie LELIEVELD et al. darlegen, lassen sich diese Befunde nur dann erklären, wenn es auch unter  $\text{NO}_x$ -armen Bedingungen Wege gibt, die 40 - 80 % des zur Einleitung des Isoprenabbaus verbrauchten OH recyceln<sup>[4]</sup>.

In mehreren experimentellen<sup>[12-19]</sup> und theoretischen Studien<sup>[20,21]</sup> konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  nicht immer zur Bildung stabiler Produkte führen. Statt dessen kann der lange Zeit unbekannte Reaktionskanal R1a beschriftet werden, der keine Änderung der Radikaldichte bewirkt und OH direkt recycelt. In Abbildung 0.1 ist diese Route als roter Pfeil dargestellt. Der Anteil  $\alpha$  von R1, der über Kanal R1a verläuft, ist abhängig von der chemischen Natur der organischen Peroxyradikale. Für die  $\text{RO}_2$ , die sich direkt nach dem OH-Angriff auf Isopren bilden, konnte eine OH-Bildung via R1a nicht nachgewiesen werden<sup>[22]</sup>. Für einige  $\text{RO}_2$ , die im weiteren Verlauf des oxidativen Isoprenabbaus gebildet werden, wurden hingegen hohe  $\alpha$ -Werte gemessen. Als Beispiel sei die intensiv erforschte Reaktion von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$  erwähnt, für die  $\alpha$ -Werte zwischen 40 und 50 % bestimmt worden sind<sup>[14-16]</sup>.



Um ein besseres Verständnis der globalen Oxidationskraft der Atmosphäre zu erhalten, ist es notwendig, Kanal R1a in atmosphärenchemischen Modellen zu berücksichtigen. Es dürfte aber praktisch unmöglich sein, die Werte von  $\alpha$  und der Ratenkonstante  $k_1$  für die Reaktionen aller in der Atmosphäre vorkommenden  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  direkt zu messen. Daher werden Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen (SAR) benötigt, die es erlauben, durch Begutachtung der chemischen Struktur eines  $\text{RO}_2$  die Größen von  $\alpha$  und  $k_1$  verlässlich abzuschätzen. Diese können aber nur auf Basis fundierter experimenteller Daten für eine breite Auswahl unterschiedlich substituierter  $\text{RO}_2$  erstellt werden. Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war es, diese experimentellen Daten zu messen. Dazu wurden zwei experimentelle Studien durchgeführt, die im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden teilweise bereits in ein aktualisiertes atmosphärenchemisches Modell eingeflechtet<sup>[7]</sup>. In der Zusammenfassung der Arbeit wird dargelegt, welchen Einfluss sie demnach auf die Lösung der Unstimmigkeiten bezüglich der beobachteten atmosphärischen OH-Konzentrationen haben.





# Teil I

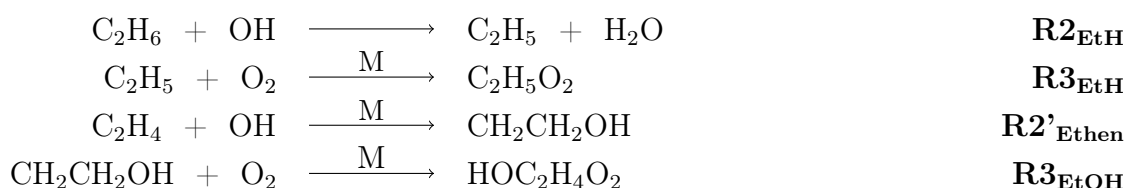
## Grundlagen



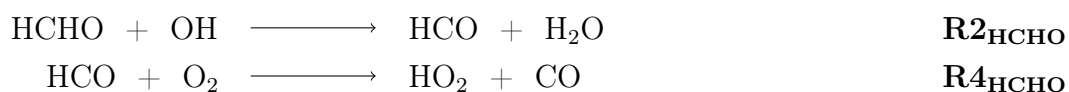
# Kapitel 1

## Kenntnisstand

Peroxyradikale treten in der Atmosphäre als wichtige Zwischenstufen beim oxidativen Abbau organischer Spurenstoffe (RH) auf, der meist von OH-Radikalen eingeleitet wird. Dies kann entweder über die Abstraktion eines H-Atoms oder über die Addition des OH an eine C-C-Mehrfachbindung geschehen. In beiden Fällen wird das OH verbraucht, und ein eventuell substituiertes Alkylradikal gebildet, das durch Addition von O<sub>2</sub> in ein RO<sub>2</sub> überführt wird. Dies sei beispielhaft für Ethan C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (EtH) und Ethen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gezeigt:



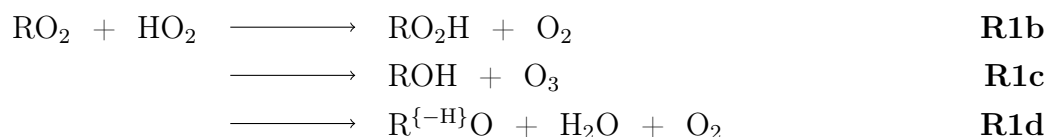
Weist das Alkylradikal eine O-Substitution am Radikalkohlenstoff auf, kann das O<sub>2</sub> in manchen Fällen statt dessen ein H-Atom abstrahieren. Wie sich am Beispiel Formaldehyd HCHO zeigen lässt, bilden sich dann HO<sub>2</sub> und ein stabiles Oxidationsprodukt:



In der Atmosphäre stehen den Peroxyradikalen eine Vielzahl von Reaktionen offen, so können je nach den Umgebungsbedingungen Reaktionen mit NO<sub>x</sub>, anderen Peroxyspezies, NO<sub>3</sub>, ClO und BrO sowie unimolekulare Reaktionen nachgewiesen werden. Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, konzentriert sich der nachfolgende Überblick jedoch auf die Reaktionen von RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub>. Es sei aber auf entsprechende Übersichtsartikel und Lehrbücher verwiesen, denen – soweit keine anderen Quellen zitiert sind – die in diesem Kapitel dargestellten Informationen entlehnt sind<sup>[3,9,23]</sup>.

## 1.1 Zeitliche Entwicklung der RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>-Forschung

Eine Zusammenstellung der Ratenkonstanten und Verzweigungsverhältnisse verschiedener Studien zu den Reaktionen ausgewählter RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> findet sich in Anhang A. In ihrem umfassenden Übersichtsartikel<sup>[23]</sup> von 1992 zu organischen Peroxyradikalen beschrieben LIGHTFOOT et al. für die Reaktionen von RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> drei mögliche Kanäle:



Die Autoren stellten heraus, dass R1b der wichtigste Reaktionskanal für die Reaktionen aller bis dato untersuchten RO<sub>2</sub> (H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>, HOCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub>) sei. Bei der Reaktion von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> lasse sich zudem auch Kanal R1c nachweisen, während es bei niedrigen Drücken für die Reaktionen von H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> und HOCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> klare Indizien für Kanal R1d gebe. Da bei allen RO<sub>2</sub> eine negative Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante *k*<sub>1</sub> beobachtet worden sei, vermuteten LIGHTFOOT et al., dass die Reaktion über ein komplexes Zwischenprodukt verlaufe, bei dem es sich wahrscheinlich um das Hydrotetroxid RO<sub>4</sub>H handele.

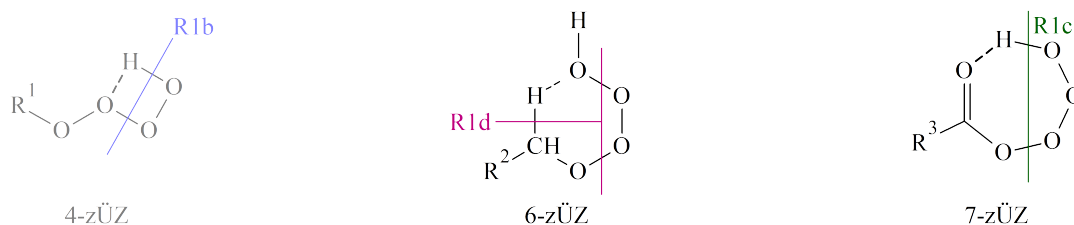
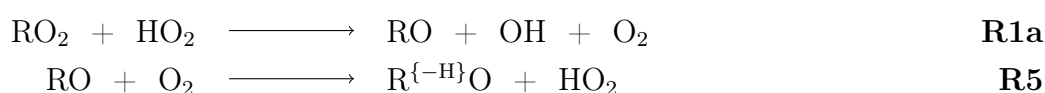


Abbildung 1.1: Postulierte zyklische Übergangszustände (zÜZ) der Zerfallsreaktionen von RO<sub>4</sub>H. Man nimmt an, dass R1d über 6-zÜZ und R1c über 7-zÜZ verläuft. Dem zunächst für R1b angenommenen 4-zÜZ messen neuere theoretische Studien 4-zÜZ keine Bedeutung mehr bei (siehe Abschnitt 1.2).

Wie Abbildung 1.1 verdeutlicht, entspräche R1b dann dem Zerfall des RO<sub>4</sub>H über einen 4-gliedrigen zyklischen Übergangszustand (4-zÜZ), was in neueren theoretischen Studien aber bestritten wird<sup>[20,24,25]</sup>. Gemäß der Vorschläge von MOORTGAT et al.<sup>[26]</sup> verliefen demnach R1c über einen 7-gliedrigen (7-zÜZ) und R1d über einen 6-gliedrigen

Übergangszustand (6-zÜZ). Später konnten WALLINGTON et al. ebenfalls für die Reaktion von H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Beteiligung von Reaktionskanal R1d nachweisen und verwiesen auf Analogien zwischen 6-zÜZ und einem von RUSSELL für die Selbstreaktionen von RO<sub>2</sub> angenommenen 6-gliedrigen Übergangszustand<sup>[27,28]</sup>. Offenkundig kann R1d in dieser Form nur dann existieren, wenn das organische Peroxyradikal in α-Stellung zur Peroxygruppe ein H-Atom trägt, das im Verlauf der Reaktion auf das entstehende Wasser transferiert werden kann. Für das Auftreten von R1c erscheint es notwendig, dass sich in α-Stellung zur Peroxygruppe eine Oxogruppe befindet, auf die ein H-Atom übertragen werden kann. In der Tat konnte R1c auch für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)O<sub>2</sub> nachgewiesen werden<sup>[29]</sup>.

War man bislang davon ausgegangen, dass R1b grundsätzlich der Hauptkanal sei, so ergaben Studien von WALLINGTON et al., dass er bei der Reaktion von H<sub>2</sub>CFO<sub>2</sub> nur eine untergeordnete Rolle spiele<sup>[30]</sup>. Das Hauptprodukt sei FCHO, das über R1d oder über den ebenfalls denkbaren Reaktionskanal R1a entstanden sein müsse. Letzterer führe zur Bildung eines OH- sowie eines Oxyradikals, das anschließend über Reaktion R5 in das beobachtete FCHO umgewandelt werden könne. Die Autoren fassten R1a und R1d als carbonylbildende Kanäle zusammen und merkten an, dass diese nur bei RO<sub>2</sub> mit elektronenziehenden Substituenten aufträten. Es sei erwähnt, dass die weiter oben beschriebenen Indizien für eine Beteiligung von R1d an der Reaktion von H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> bei den Autoren keine Beachtung fanden. Bereits zuvor war R1a im Zusammenhang mit der Reaktion von H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> postuliert, wegen seiner endothermen Energiebilanz aber als bedeutungslos für diese Reaktion eingestuft worden<sup>[31]</sup>.



Später berichteten CATOIRE et al., dass für die Reaktion von CCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> weder die Hydroperoxidbildung via R1b noch die OH-Entstehung über R1a nachweisbar seien<sup>[32]</sup>. Statt dessen verlaufe die Reaktion vollständig über den zu R1d analogen Reaktionskanal R1d', bei dem ein Cl-Atom – ähnlich dem H-Transfer bei R1d – über einen 6-gliedrigen Übergangszustand transferiert werde. Erste sichere Belege für eine Beteiligung von R1a fanden SULBAEK ANDERSEN et al. bei der Untersuchung der Reaktion von C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>C(O)O<sub>2</sub>. Für diese Reaktion entsprach das Verzweigungsverhältnis des ozonbildenden Kanals R1c den bis dahin angenommenen Werten für die Reaktionen der strukturell ähnlichen, aber nicht-halogenierten H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)O<sub>2</sub>. Anders als man zu dieser Zeit für die

beiden letztgenannten RO<sub>2</sub> annahm, stellten die Autoren aber fest, dass die Reaktion von C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>C(O)O<sub>2</sub> sonst exklusiv über den OH-bildenden Kanal verlaufe<sup>[12]</sup>. HURLEY et al. untersuchten die Reaktionen von C<sub>x</sub>F<sub>2x+1</sub>C(O)O<sub>2</sub> (x = 1 - 4) und stellten fest, dass sie alle anteilig über R1a verlaufen würden. Die Daten lassen tendenziell eine sinkende Bedeutung von R1a für steigende Kettenlängen erkennen, wobei die für x < 4 ermittelten Werte aber innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind<sup>[13]</sup>.

HASSON et al. wiesen auf Unstimmigkeiten in der Kohlenstoffbilanz der Produktstudien von NIKI et al. und CRAWFORD et al. an der Reaktion von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> hin<sup>[14,33,34]</sup>. Nur für etwa die Hälfte des zur Erzeugung von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> umgesetzten H<sub>3</sub>CCHO fänden sich Reaktionsprodukte, die auf R1b und R1c zurückgingen, sodass ein weiterer Reaktionskanal von Bedeutung sein müsse. Anhand einer neuen Produktstudie konnten die Autoren diesen fehlenden Reaktionspfad mit R1a identifizieren. Zudem zeigten sie, dass die Reaktion von H<sub>3</sub>CC(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ebenfalls anteilig über R1a verlaufe, für die Reaktion von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> aber einzig Kanal R1b von Bedeutung sei. In einer theoretischen Studie untermauerten HASSON et al. diese Ergebnisse mittels quantenchemischer Berechnungen, womit sich Abschnitt 1.2 beschäftigt<sup>[20]</sup>. In einer weiteren experimentellen Produktstudie wiesen HASSON et al. ebenfalls für die Reaktionen von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C(O)O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>C(O)CH(O<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>ClCH(O<sub>2</sub>)C(O)CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>ClC(CH<sub>3</sub>)(O<sub>2</sub>)CHO die Bildung von OH via Reaktion R1a nach<sup>[19]</sup>.

Der Nachweis von R1a erfolgte in allen bislang erwähnten Studien indirekt über eine Reaktionsproduktanalyse der komplexen Reaktionsgemische, was potentiell ein erhebliches Fehlerpotential in sich birgt. Darum fügten JENKIN et al. ihren Reaktionsgemischen Benzol zu, das während der Experimente teilweise in Phenol überführt wurde, was unter den gegebenen Bedingungen nur durch eine Reaktion mit OH eingeleitet worden sein konnte. Die Reaktionsgemische wurden dadurch zwar noch komplexer, qualitativ konnte die OH-Bildung aber mit deutlich größerer Sicherheit belegt werden. Mit ihren Studien bestätigten die Autoren, dass die Reaktionen von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>CC(O)CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anteilig über R1a verlaufen. Zudem konnten sie erstmalig die Beteiligung des OH-bildenden Kanals an den Reaktionen von HOCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachweisen<sup>[15,17,18]</sup>.

Die einzige bislang veröffentlichte Studie, in der die OH-Bildung via R1a direkt gemessen wurde, stammt von DILLON und CROWLEY<sup>[16]</sup>. Sie erzeugten die Peroxyradikale durch gepulste Laserphotolyse (PLP) und verwendeten ein geeichtes OH-LIF-System,

um zeitliche Profile der OH-Konzentration aufzuzeichnen. Die Autoren bestätigten bei den Reaktionen von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  und  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$  die OH-Bildung via R1a und wiesen sie zudem für die Reaktionen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2^*$  nach. Bei den Reaktionen von  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{CCH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClC}_5\text{H}_8\text{O}_2^*$  und  $\text{HOC}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^*$  konnten die Autoren eine Bildung von OH nicht feststellen. Zur Bestimmung der Verzweigungsverhältnisse von den Reaktionskanälen R1b, R1c und R1d war die Apparatur jedoch nicht geeignet, da sie für die entsprechenden Produkte blind war.

Wie in Abschnitt 2.3 näher erläutert wird, ist die numerische Simulation der Experimente von DILLON und CROWLEY weniger komplex als die der zuvor beschriebenen Produktstudien, was ihre Fehleranfälligkeit deutlich verringert. Da die von den Autoren verwendeten Methoden auch in der vorliegenden Arbeit angewendet worden sind, werden sie in den Abschnitten 2.1 und 2.2.3 eingehend beschrieben. Wie die Autoren selber vermerkten, könnte die Genauigkeit ihres experimentellen Ansatzes weiter verbessert werden, wenn nicht nur die Konzentration des Reaktionsproduktes OH sondern auch die der Edukte  $\text{RO}_2$  und  $\text{HO}_2$  gemessen würde. Dem ist in den hier vorgestellten Studien nachgekommen worden, indem ein ähnliches PLP-LIF-System mit den notwendigen Komponenten für eine zeitaufgelöste Messung der transienten UV-Absorption der Reaktionsgemische ausgestattet worden ist. Dadurch wurden eine genaue Messung der Gesamtradikaldichte sowie die Quantifizierung der Ozonbildung über Kanal R1c möglich.

## 1.2 Theoretische Betrachtungen

HASSON et al. haben in einer theoretischen Studie zu den Reaktionen von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  und  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$  die Energien wichtiger Minima und Übergangszustände auf den Potentialhyperflächen der entsprechenden  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ -Systeme berechnet<sup>[20]</sup>, wobei alle Geometrien auf dem B3LYP/6-311G(2d,d,p)-Level optimiert worden sind. Für das System  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$  sind ihre Ergebnisse exemplarisch in Abbildung 1.2 als Auftragung der Energie gegen die Reaktionskoordinate dargestellt.

Laut dieser Studie bildet sich im Falle von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  zunächst eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen beiden Radikalen aus, wobei sowohl der äußere Peroxysauerstoff des  $\text{RO}_2$  als auch der Sauerstoff der Carbonylgruppe als H-Brückenakzeptor dienen könne.

\*Wie die Autoren anmerkten, handelte es sich hierbei um eine Mischung mehrerer isomerer  $\text{RO}_2$ .

Die dabei entstehenden Produkte werden hier entsprechend als „Peroxyaddukt“ bzw. als „Carbonyladdukt“ bezeichnet. Das Peroxyaddukt könne über den offenen ÜZb zu den Produkten von Kanal R1b – Persäure und  $O_2$  – weiterreagieren. In Übereinstimmung mit einer Studie von HOU und WANG verlief R1b demnach über einen direkten H-Transfer vom  $HO_2$  auf das  $RO_2$ , da der zuvor postulierte 4-zÜZ energetisch unerreichbar sei<sup>[24]</sup>. Das Carbonyladdukt hingegen reagiere zunächst zum Hydrotetroxid  $RO_4H$ , dem neben der Rückreaktion zwei weitere Zerfallswege offenständen. So könne es in einer konzertierten Reaktion über ÜZc in die Produkte von R1c – Carbonsäure und Ozon – zerfallen und andererseits über ÜZa in das Carboxylradikal und  $HO_3$ , das schließlich unter  $O_2$ -Freisetzung  $OH$  bilden könne, was R1a entspräche. Offenbar findet sich der zuvor postulierte zyklische Übergangszustand 7-zÜZ in ÜZc wieder. Die Autoren stellten durch Berechnungen der Mastergleichungen heraus, dass das Verhältnis der Produkte aus R1b zur Summe der Produkte aus R1a und R1c von den relativen Energien des Peroxy- und des Carbonyladduktes abhingen. Die Verteilung zwischen R1a und R1c ergebe sich aus den Energien von ÜZa und ÜZc relativ zueinander. Durch Variation der Energien des Carbonyladduktes und von R1c innerhalb der Fehlergrenzen ihrer Berechnungen konnten die Autoren die Ergebnisse ihrer experimentellen Studie<sup>[14]</sup> reproduzieren.

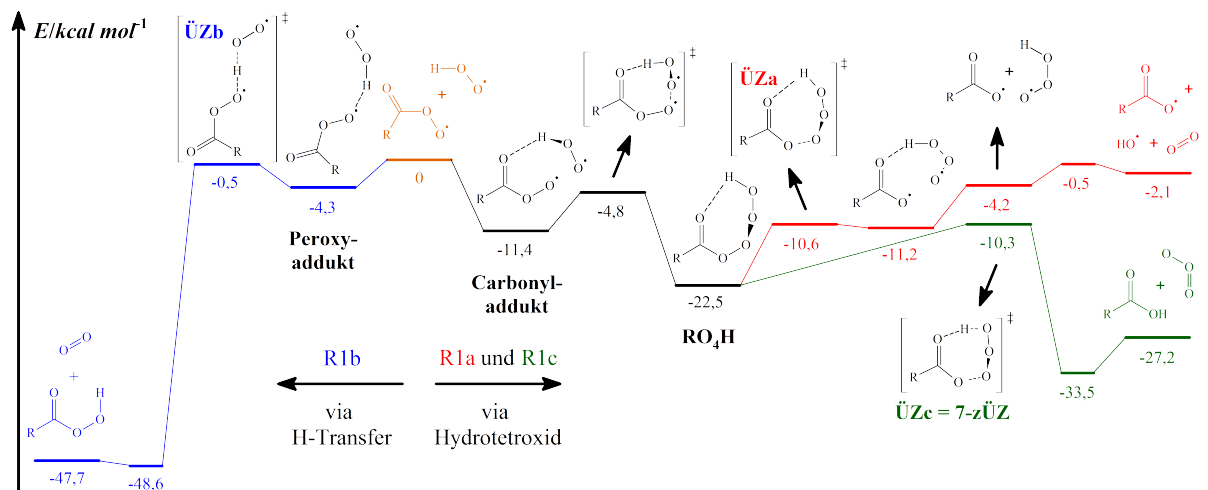


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Energien wichtiger Spezies auf der Potentialhyperfläche des Systems  $H_3CC(O)O_2 + HO_2$  nach HASSON et al.<sup>[20]</sup>.

Im Fall von  $H_3CC(O)CH_2O_2$  und  $C_2H_5O_2$  seien die Energien der analogen Strukturen verschoben, der H-Transfer via R1b sei aber auch für diese Radikale energetisch möglich. Während sich auch bei  $H_3CC(O)CH_2O_2$  ein Carbonyladdukt und daraus ein  $RO_4H$  bil-



den könne, sei dies für  $C_2H_5O_2$ , das keine Carbonylgruppe aufweist, nicht möglich. Hier werde die Entstehung des  $RO_4H$  statt dessen durch die Bildung einer H-Brückenbindung zum inneren Peroxysauerstoff des  $RO_2$  eingeleitet. Eine OH-Bildung aus dem  $RO_4H$  sei nur für  $H_3CC(O)CH_2O_2$  energetisch möglich, wohingegen für  $C_2H_5O_4H$  nur der Zerfall in die Edukte offenstehe. Das Fehlen der  $\alpha$ -ständigen Oxogruppe verhindert bei beiden den konzertierten Zerfall in ROH und Ozon. Somit finden sich Erklärungen für die beobachtete Produktverteilung für alle drei  $RO_2$  (siehe Tabelle A.1).

HOU et al. haben auf Basis B3LYP/6-311G(d,p)-optimierter Geometrien eine theoretische Studie zu den Reaktionen von  $HO_2$  mit  $H_2CClO_2$ ,  $HCCL_2O_2$  und  $Cl_3CO_2$  durchgeführt<sup>[21]</sup>. Sie erklären die Messergebnisse von CATOIRE et al.<sup>[32]</sup> für  $Cl_3CO_2$  derart, dass sich zunächst ausschließlich das Hydroperoxid bilde. Die Reaktion sei so exotherm, dass die Überschussenergie für einen direkten Zerfall des Hydroperoxids in  $CCl_3O$  und OH ausreichend sei. Dies steht in direktem Gegensatz zu den Aussagen von CATOIRE et al., die die Bildung von OH auf Basis ihrer experimentellen Studie explizit ausschließen. Es sei erwähnt, dass HOU et al. davon ausgehen, dass die gesamte Reaktionsenthalpie von R1b auf dem Hydroperoxid verbleibe, obgleich mit  $O_2$  ein weiteres Reaktionsprodukt entsteht. Den von CATOIRE et al. vorgeschlagenen 6-gliedrigen Übergangszustand für den Reaktionskanal R1d' haben HOU et al. in ihrer Studie nicht berücksichtigt.

Um genauere theoretische Studien und daraus verlässliche Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen erstellen zu können, sind weitere experimentelle Arbeiten als Referenz nötig. Die im Verlauf der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Studien sollen neben der Bereitstellung kinetischer Daten für atmosphärische Modelle genau diesem Zweck dienen. Auf die Untersuchung halogener Spezies ist verzichtet worden, da sie beim Abbau der meist nicht-halogenierten organischen Spurenstoffe praktisch bedeutungslos sind. Der Fokus lag vielmehr auf den atmosphärisch hochgradig relevanten oxygenierten  $RO_2$ , deren Substitutionsmuster systematisch variiert worden ist. Zudem sind Experimente mit deuteriertem  $HO_2$  durchgeführt worden.

## 1.3 Die atmosphärische Bedeutung

Abbildung 1.3 gibt einen groben Überblick über die wichtigsten Spezies und Reaktionen, die am atmosphärischen, OH-initiierten Abbau organischer Spurenstoffe beteiligt sind.

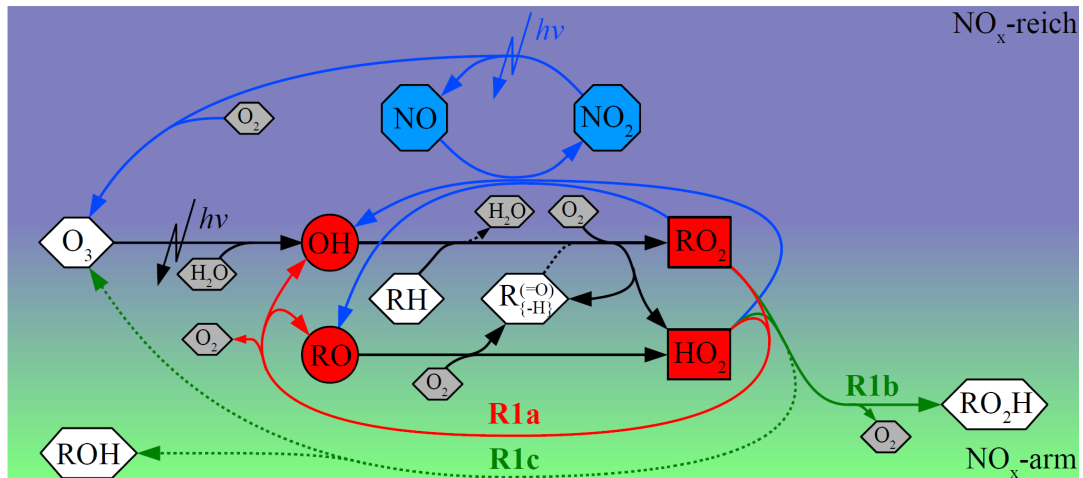
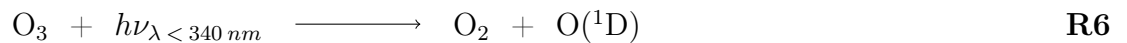


Abbildung 1.3: Vereinfachtes Schema der wichtigsten Spezies und Reaktionen, die an der atmosphärischen, OH-initiierten Oxidation organischer Spurenstoffe beteiligt sind. Die Vertreter der HO<sub>x</sub>- und RO<sub>x</sub>-Familien sind in roter und die der NO<sub>x</sub>-Familie in blauer Farbe dargestellt. Nicht-radikalische Spurenstoffe sind weiß, Wasser und Sauerstoff grau gekennzeichnet. Der blau hinterlegte Bereich bezieht sich auf NO<sub>x</sub>-reiche, der grün hinterlegte auf NO<sub>x</sub>-arme Bedingungen.

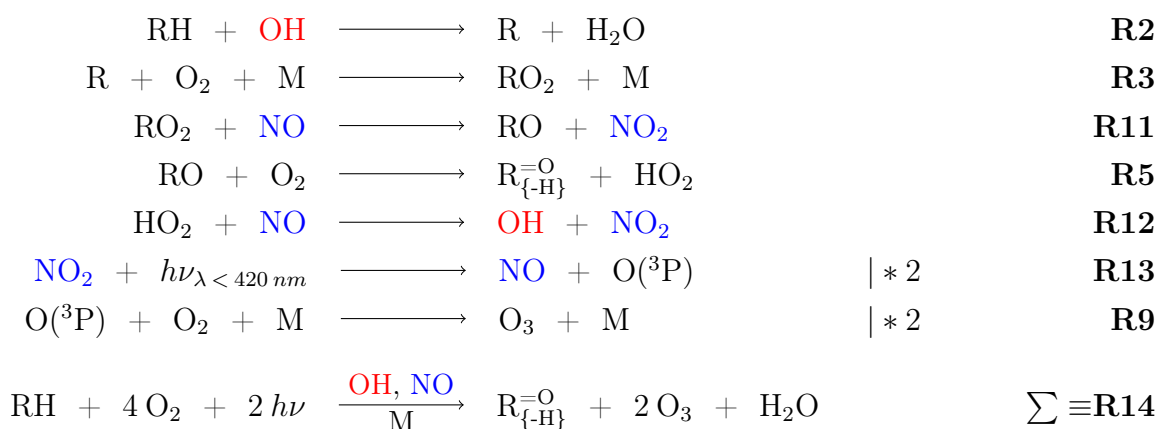
Das Schema ist in zwei überlappende Bereiche unterteilt, die als „NO<sub>x</sub>-reich“ bzw. „NO<sub>x</sub>-arm“ gekennzeichnet sind und sich auf verschiedene atmosphärische Bedingungen hinsichtlich der NO<sub>x</sub>-Konzentration beziehen. Der Überlappungsbereich ist unabhängig von den NO<sub>x</sub>-Bedingungen von großer Bedeutung. So stellt die Ozonphotolyse in Anwesenheit von Wasserdampf tagsüber immer eine Hauptquelle für atmosphärisches OH dar<sup>[35]</sup>. Das O<sub>3</sub> wird dabei in O<sub>2</sub> und ein angeregtes Sauerstoffatom O(<sup>1</sup>D) zerlegt. Trifft dieses auf ein Wassermolekül, bilden sich zwei OH-Radikale. Ansonsten geht es via Stoßrelaxation in den <sup>3</sup>P-Grundzustand über und regeneriert durch O<sub>2</sub>-Addition das Ozon.



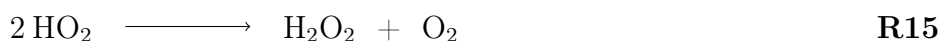
Wenn OH mit einem organischen Spurenstoff RH reagiert, überführt es diesen – wie zu Beginn dieses Kapitels dargestellt – entweder in ein RO<sub>2</sub> oder in ein stabiles Oxidationsprodukt R<sub>{-H}</sub> und HO<sub>2</sub>, wobei das OH selbst verbraucht wird. In Abbildung 1.3

finden sich diese Reaktionen als schwarze Pfeile wieder. Das chemische Schicksal der Peroxyspezies hängt von den atmosphärischen Bedingungen ab.

In  $\text{NO}_x$ -reicher Umgebung reagieren die Peroxyradikale bevorzugt mit  $\text{NO}$  und oxidieren dieses zu  $\text{NO}_2$ . Dabei werden  $\text{RO}_2$  zunächst in Oxyradikale  $\text{RO}$  umgewandelt, deren Reaktion mit  $\text{O}_2$  die Bildung von  $\text{HO}_2$  sowie stabiler Oxidationsprodukte  $\text{R}_{\{-\text{H}\}}^{\text{=O}}$  bewirkt<sup>†</sup>.  $\text{HO}_2$  wird in  $\text{OH}$  überführt, sodass die eingangs verbrauchten  $\text{OH}$ -Radikale vollständig zurückgewonnen werden. Das auf diesen Wegen gewonnene  $\text{NO}_2$  wird photolytisch unter Bildung von Ozon in  $\text{NO}$  zurückgeführt. Die  $\text{NO}_2$ -Lebensdauer hinsichtlich der Photolyse beträgt dabei meist nur wenige Minuten<sup>[36]</sup>. Alle Reaktionen, die unter Beteiligung der  $\text{HO}_x$ -Spezies ablaufen, sind in Abbildung 1.3 mit blauen Pfeilen dargestellt. In summa katalysieren  $\text{OH}$  und  $\text{NO}$  unter diesen Bedingungen die Oxidation organischer Spurenstoffe und bewirken dabei eine Anreicherung von Ozon in der Troposphäre.



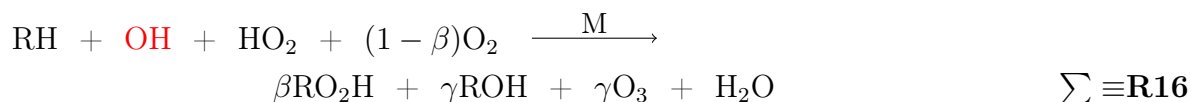
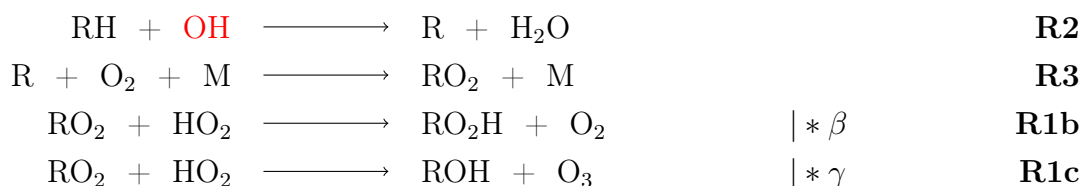
Steht wenig  $\text{NO}$  als Reaktionspartner bereit, so reagieren die Peroxyspezies bevorzugt untereinander, wobei die Reaktionen mit  $\text{HO}_2$  – R1 und R15 – am bedeutendsten sind. Die  $\text{HO}_2$ -Selbstreaktion R15 kennt nur Wasserstoffperoxid und Sauerstoff als Produkte und führt damit insgesamt zur Vernichtung zweier Radikale<sup>[37]</sup>.



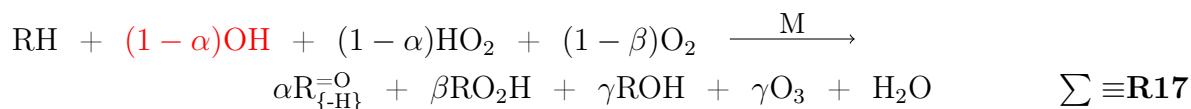
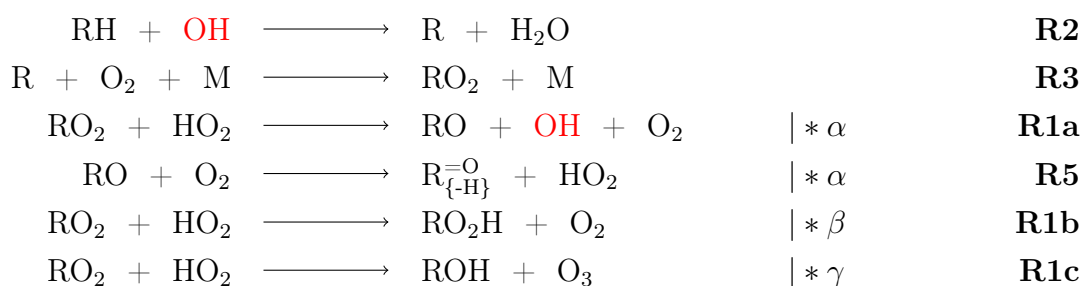
Vor der Entdeckung des  $\text{OH}$ -bildenden Kanals R1a ging man davon aus, dass auch die Reaktionen von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  via R1b und R1c ( $\beta + \gamma = 1$ )<sup>‡</sup> ausschließlich zu stabilen

<sup>†</sup>Die  $\text{HO}_2$ -Regeneration erfolgt nur für kleine  $\text{RO}$  via R5, größere  $\text{RO}$  durchlaufen oft mehrere Reaktionsschritte, die meist ebenfalls in der Bildung von  $\text{HO}_2$  münden<sup>[36]</sup>.

Reaktionsprodukten führen und entsprechend radikalische Prozesse unterdrücken würden. Das zur Einleitung der Oxidation verbrauchte OH würde demnach in beiden Fällen nicht regeneriert. Man würde also erwarten, dass die atmosphärische OH-Konzentration umso geringer wäre, je mehr organische Spurenstoffe in die Atmosphäre emittiert würden. Zudem fände keine Ozonanreicherung in der Troposphäre statt, da nur ein kleiner Teil der RO<sub>2</sub> über den Ozon-bildenden Kanal R1c reagiert. Abbildung 1.3 gibt die Kanäle von R1 mittels grüner Pfeile wieder.

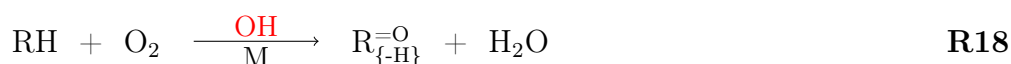


Seitdem man weiß, dass die Reaktionen einiger atmosphärisch hochgradig relevanter RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> in nennenswertem Maße via Kanal R1a verlaufen ( $\alpha + \beta + \gamma = 1$ )<sup>‡</sup>, muss die atmosphärische Bedeutung von R1 neu bewertet werden. Der radikalische Kettenfortpflanzungsschritt R1a, der sich in Abbildung 1.3 als roter Reaktionspfeil wiederfindet, kann die Wirkung von R1 als radikalischer Abbruchreaktion erheblich mindern. R1a führt zu einem direkten OH-Recycling und indirekt via R5 zu einer HO<sub>2</sub>-Regeneration<sup>‡</sup>. Dies wird aus dem erweiterten Reaktionsschema ersichtlich:



<sup>‡</sup>Unter atmosphärischen Bedingungen kann R1d bei nicht-halogenierten RO<sub>2</sub> keine Bedeutung beige-messen werden ( $\delta = 0$ , siehe Tabelle A.1 in Anhang A sowie Abschnitt 1.1).

Offenbar wird umso weniger HO<sub>x</sub> verbraucht, je größer  $\alpha$  ist. Im irrealen Grenzfall mit  $\alpha = 1$  verlief die Oxidation organischer Spurenstoffe auch unter NO<sub>x</sub>-armen Bedingungen unter OH-Katalyse, ohne jedoch eine Ozonanreicherung in der Troposphäre zu bewirken. Die atmosphärischen Radikalkonzentrationen wären in diesem Fall nicht von der vorhandenen Menge organischer Spurenstoffe abhängig.



Gewöhnlich definiert man den Übergang zwischen beiden NO<sub>x</sub>-Fällen als den Punkt, an dem die Reaktionen der Peroxyspezies mit NO und HO<sub>2</sub> gleich schnell sind. Bei üblichen HO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Bereich von 10<sup>8</sup> - 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup>, ist dies bei NO-Konzentrationen in der Größenordnung von 10 pptv  $\equiv 2,5 \cdot 10^8$  cm<sup>-3</sup> der Fall<sup>[35,38]</sup>. Während der eingangs erwähnten GABRIEL-Kampagne lagen also bei mittleren Konzentrationen von (1, 1 ± 0, 3) · 10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup> HO<sub>2</sub> und (5 ± 5) · 10<sup>8</sup> cm<sup>-3</sup> NO weitgehend NO<sub>x</sub>-arme Bedingungen vor<sup>[4]</sup>. Es sei betont, dass die Einteilung in die beiden NO<sub>x</sub>-Fälle lediglich ausdrückt, welche der Reaktionen bevorzugt ablaufen. So stellt auch im NO<sub>x</sub>-armen Fall die Photolyse von NO<sub>2</sub> die größte Quelle für troposphärisches Ozon dar. Andererseits ist R1 ebenfalls unter NO<sub>x</sub>-reichen Bedingungen eine wichtige Quelle für Hydroperoxide<sup>[35]</sup> und – im Falle von  $\alpha$ -Oxo-substituierten RO<sub>2</sub> – für organische Säuren<sup>[39]</sup>. Laut PAULOT et al. stellt etwa die Photooxidation biogener Spurenstoffe die wichtigste Essigsäurequelle in der Atmosphäre dar, die zu über 50 % auf die Reaktion von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> zurückgehe<sup>[39]</sup>. Hydroperoxide sind von Bedeutung für die Bildung von Schwefelsäure in der Atmosphäre und leisten damit zusammen mit den organischen Säuren einen wichtigen Beitrag zur Entstehung saurer Niederschläge<sup>[3]</sup>. Zudem stehen Hydroperoxide unter dem Verdacht, phytotoxisch zu wirken<sup>[40,41]</sup>.

Alles in allem hängt die atmosphärische Bedeutung der Reaktionen von RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> also davon ab, wie groß  $\alpha$  für die verschiedenen RO<sub>2</sub> ist. Bei kleinen  $\alpha$ -Werten fungiert R1 als radikalischer Terminationsschritt, durch den der Atmosphäre OH-Radikale verloren gehen. Dies dämpft einerseits die Oxidationskraft der Atmosphäre, andererseits entstehen mit Hydroperoxiden und organischen Säuren Substanzen von weitreichender Bedeutung für die Atmosphäre. Sind die  $\alpha$ -Werte hingegen groß, stellt R1 einen radikalischen Propagationsschritt dar, der die Oxidationskraft der Atmosphäre erhält. Im Gegensatz zur NO<sub>x</sub>-katalysierten Radikalpropagation wird dadurch der Spurenstoffabbau befördert, ohne eine Anreicherung troposphärischen Ozons zu bewirken.



# Kapitel 2

## Methoden

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die OH-Bildung über Reaktionen organischer Peroxyradikale  $RO_2$  mit  $HO_2$  zu quantifizieren. Diese Radikale sind so kurzlebig, dass sie jeweils während der Messungen erzeugt werden müssen. Abschnitt 2.1 befasst sich mit dem dazu verwendeten Verfahren der gepulsten Laserphotolyse (PLP) und legt dar, welche Vor- und Nachteile es gegenüber den in vorherigen Studien verwendeten Verfahren bietet. Es zeigt sich, dass das  $HO_2/RO_2$ -Verhältnis vom Konzentrationsverhältnis der sogenannten Radikalvorläufer abhängt, deren Konzentrationen also bekannt sein müssen und deshalb mit den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen spektroskopischen Verfahren gemessen werden. Für quantitative Studien genügt es nicht, lediglich das Verhältnis der Peroxyradikale zueinander zu kennen, sondern die Gesamtradikalkonzentration muss ebenfalls bekannt sein. Abschnitt 2.2.2 legt dar, wie das Verfahren der transienten Absorptionsspektroskopie (TAS) eingesetzt werden kann, um Zeitprofile der optischen Dichte des Reaktionsgemisches aufzuzeichnen. Sind die Absorptionsspektren der wichtigsten Reaktionsteilnehmer bekannt, kann die Gesamtradikalkonzentration aus den Zeitprofilen bestimmt werden. Umgekehrt können in weiteren Experimenten aus der Gesamtradikalkonzentration die Absorptionsspektren organischer Peroxyradikale hergeleitet und zudem die Ausbeute ozonbildender Reaktionen bestimmt werden. Um die OH-Konzentration zeitaufgelöst zu detektieren, wird die Methode der geeichten Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) eingesetzt, der sich Abschnitt 2.2.3 widmet. Zu guter Letzt ist in Abschnitt 2.3 dargestellt, wie über die Anpassung kinetischer Modelle an die gemessenen Zeitprofile die OH- und Ozonausbeuten sowie Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen von  $RO_2$  mit  $HO_2$  bestimmt werden können. Diese Auswertung ist umso genauer, je besser jeweils die Gesamtradikalkonzentration bei der Aufnahme der LIF- bzw. TAS-Profilen bekannt ist.

## 2.1 Verfahren der Radikalerzeugung

Radikale sind zumeist hochreaktive Spezies mit so kurzen Lebensdauern, dass sie *in situ* – also direkt während des Experimentes – erzeugt werden müssen. In der Atmosphärenchemie kommen dazu gewöhnlich photolytische Verfahren zum Einsatz, bei denen photolabile Verbindungen durch Licht geeigneter Wellenlänge vibronisch angeregt werden. So können die Verbindungen direkt in das Dissoziationskontinuum eines elektronisch angeregten Zustandes oder in einen nicht-bindenden Zustand angeregt werden, oder es schließen sich an den Anregungsvorgang intramolekulare Prozesse an, die schließlich zur Dissoziation führen<sup>[3]</sup>. Praktisch alle experimentellen Arbeiten, die sich mit der Bildung von OH aus Reaktionen von RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> beschäftigten, hatten das kontinuierliche Licht von Gasentladungslampen für die Erzeugung von Radikalen genutzt<sup>[12,14,15,17–19,30]</sup>. Die Verwendung kontinuierlicher Lichtquellen führt zur Ausbildung photochemischer Gleichgewichte, bei der sich die Bildung und Vernichtung der Radikale die Waage halten. Damit wird es nicht nur nahezu unmöglich, die ablaufenden chemischen Prozesse zeitlich aufzulösen, sondern es ist davon auszugehen, dass auch die Reaktionsprodukte in das photochemische Geschehen einbezogen werden. Die Komplexität des chemischen Gesamtsystems wird damit stark erhöht, was eine numerische Auswertung der Daten erschwert. Beide Problematiken lassen sich durch die Verwendung gepulster Photolyseverfahren entschärfen. In der vorliegenden Arbeit wurde auf das Verfahren der gepulsten Laserphotolyse (PLP) zurückgegriffen, bei dem die Photolyse durch Laserpulse mit Pulslängen im Bereich von 10<sup>-9</sup> s erfolgt. Die Photolysepulse können als Störung des chemischen Gleichgewichtes betrachtet werden, die durch chemische Reaktionen kompensiert werden muss. Die Rückkehr der Reaktionsmischung in ein neues Gleichgewicht kann mit zeitlich aufgelösten Messmethoden untersucht werden. Die zeitliche Abkopplung des Photolysevorgangs vom Reaktionsgeschehen stellt sicher, dass die Reaktionsprodukte nicht in die photolytischen Vorgänge einbezogen werden. DILLON und CROWLEY konnten das Verfahren der PLP bereits erfolgreich für die Untersuchung der OH-Bildung aus Reaktionen von RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> anwenden<sup>[16]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurden Cl-Atome bzw. OH-Radikale erzeugt, indem mittels gepulster Laserphotolyse jeweils einer der drei Radikalstarter Cl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysiert wurde. Diese Spezies wurden anschließend durch Reaktionen mit den sogenannten Radikalvorläufern und Sauerstoff in die gewünschten Peroxyradikale überführt.



Die Absorptionsspektren der drei Radikalstarter sowie die Lage der drei verwendeten Photolysewellenlängen sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst. Allgemein gilt für die Konzentration der photolytisch gebildeten Radikale

$$c_0[X^\bullet] = m_{\text{RS}} \cdot \Phi_{\text{D,RS},\lambda} \cdot n_{\text{Phot}} \cdot \frac{1 - e^{-\sigma_{\text{RS},\lambda} \cdot c[\text{RS}] \cdot l_{\text{TAS}}}}{l_{\text{TAS}}} \quad (2.1)$$

mit  $n_{\text{Phot}} = \frac{E_{\text{Laser}}}{\pi r_{\text{Laser}}^2} \cdot \frac{\lambda}{hc}$

Dabei sind  $m_{\text{RS}}$  die Anzahl an Radikalen, die pro photolysiertem Molekül des Radikalstarters gebildet werden,  $\Phi_{\text{D,RS},\lambda}$  die Quantenausbeute der Dissoziation,  $\sigma_{\text{RS},\lambda}$  der Absorptionsquerschnitt und  $c[\text{RS}]$  die Konzentration des Radikalstarters,  $l_{\text{TAS}}$  die Absorptionslänge,  $n_{\text{Phot}}$  die Photonenzahl im Photolysepuls und  $E_{\text{Laser}}$  die Energie,  $r_{\text{Laser}}$  das Strahlradius sowie  $\lambda$  die Wellenlänge des Photolysepulses. Die experimentellen Bedingungen sind so gewählt worden, dass die Cl-Atome bzw. OH-Radikale schnell und quantitativ mit den Radikalvorläufern umgesetzt wurden.

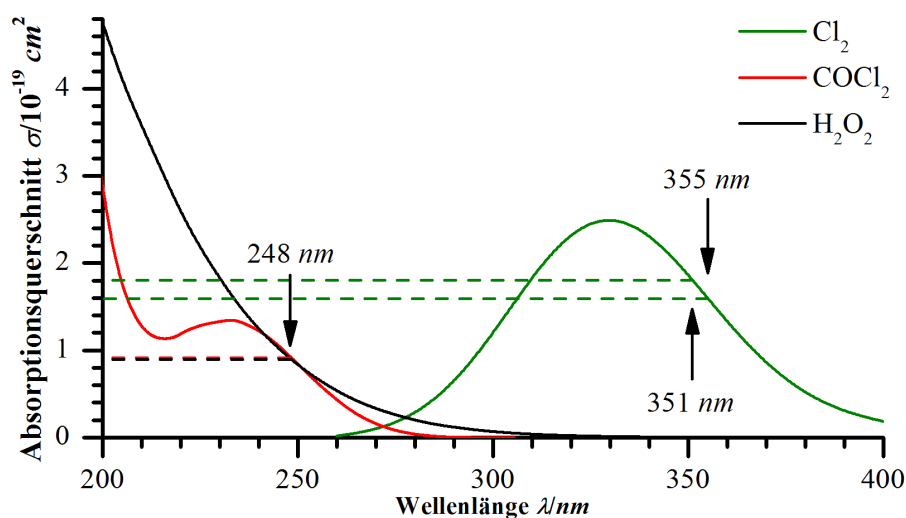


Abbildung 2.1: Absorptionsspektren der drei verwendeten Radikalstarter nach SANDER et al. [37]. Die Pfeile kennzeichnen die verwendeten Photolysewellenlängen.

Abhängig von den genauen photochemischen Vorgängen können die photolytisch erzeugten Radikale in vibronisch angeregten Zuständen entstehen, was erhebliche Konsequenzen für sich anschließende kinetische Studien haben kann. Gleiches gilt für die daraus gebildeten Peroxyradikale, auf denen ein Teil der Überschussenergie der chemischen Bildungsreaktionen als Anregungsenergie verbleiben kann.

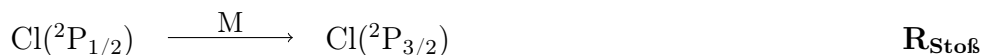
### 2.1.1 Cl aus 355 nm- bzw. 351 nm-Photolyse von Chlor Cl<sub>2</sub>

Die Photolyse von molekularem Chlor Cl<sub>2</sub> bei 355 nm bzw. – in wenigen Fällen – 351 nm war in dieser Arbeit das Standardverfahren zur Radikalerzeugung. Bei diesen Wellenlängen überlagern sich die Absorptionsbanden des  $^1\Pi(1_u) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma(0_g^+)$ - bzw. des  $\tilde{B}^3\Pi(0_u^+) \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma(0_g^+)$ -Übergangs<sup>[42]</sup>, die beide über Reaktion RI mit einer Quantausbeute von 1 zur Dissoziation des Cl<sub>2</sub> führen<sup>[43]</sup>. Typischerweise wurden hier auf diese Weise Cl-Konzentrationen im Bereich von  $2 \cdot 10^{13}$  -  $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  erzeugt.



Erfolgt die Anregung in den  $^1\Pi(1_u)$ -Zustand, werden zwei Cl-Atome im Grundzustand ( $^2P_{3/2}$ ) gebildet, die Anregung in den  $\tilde{B}^3\Pi(0_u^+)$ -Zustand resultiert in der Bildung eines Cl( $^2P_{3/2}$ ) und eines spinangeregten Cl( $^2P_{1/2}$ ). Insgesamt bewirkt die 355 nm-Photolyse von Cl<sub>2</sub> die Bildung von 98,4 % Cl( $^2P_{3/2}$ ) und 1,6 % Cl( $^2P_{1/2}$ )<sup>[42]</sup>. Eine Extrapolation der Daten von Matsumi et al. legt nahe, dass diese Werte näherungsweise auch für die 351 nm-Photolyse gelten. Die Gesamtabsorptionsquerschnitte bei den beiden Wellenlängen betragen  $\sigma_{\text{Cl}_2, 355 \text{ nm}} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  bzw.  $\sigma_{\text{Cl}_2, 351 \text{ nm}} = 1,82 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ <sup>[43]</sup>.

Cl( $^2P_{3/2}$ ) und Cl( $^2P_{1/2}$ ) können durch Stoßprozesse mit den Umgebungsmolekülen ineinander überführt werden, sodass sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt<sup>[44]</sup>.



Bei einem Energieunterschied zwischen Cl( $^2P_{1/2}$ ) und Cl( $^2P_{3/2}$ ) von  $10,5 \text{ kJmol}^{-1}$  ergibt sich aus der BOLTZMANN-Verteilung, dass im thermischen Gleichgewicht bei 298 K 1,4% des Cl spinangereggt und 98,6% im Grundzustand vorliegen. Also entspricht die bei der Cl<sub>2</sub>-Photolyse gebildete Cl( $^2P_{1/2}$ )-Menge weitgehend der Menge, die im thermischen Gleichgewicht vorliegt, und erfordert daher keine weitere Beachtung.

### 2.1.2 OH aus 248 nm-Photolyse von Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Radikalstarter ermöglicht die Bildung von OH-Radikalen über Reaktion RII. Wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich eignet sich das zur Chlorphotolyse genutzte 355 nm-Licht nicht für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Photolyse. Daher wurde zu diesem Zweck auf Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm zurückgegriffen, bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 248 \text{ nm}}$  von  $(9,06 \pm 0,91) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  absorbiert.

Die Quantenausbeute  $\Phi_{D, H_2O_2, 248\text{ nm}}$  der Dissoziation via RII liegt bei 1. Beide OH-Fragmente werden im vibronischen Grundzustand gebildet<sup>[45]</sup>.



### 2.1.3 Cl aus 248 nm-Photolyse von Phosgen $COCl_2$

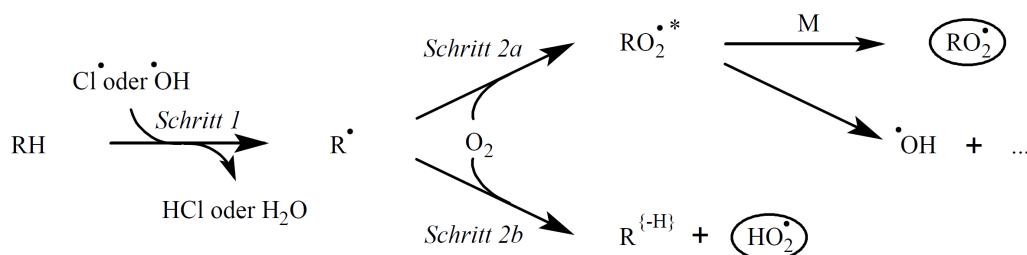
Bei der für die  $H_2O_2$ -Photolyse verwendeten Wellenlänge von 248 nm absorbiert  $Cl_2$  praktisch nicht (siehe Abbildung 2.1). Deshalb wurde für die Cl-Erzeugung Phosgen verwendet, das bei dieser Wellenlänge wegen seines  $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ -Übergangs mit einem Absorptionsquerschnitt von  $(9,27 \pm 0,93) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ <sup>[37]</sup> absorbiert. Dabei wird es via Reaktion RIII mit einer Quantenausbeute von 1 photolysiert<sup>[46]</sup>.



Chichinin et al. konnten bei der 248 nm-Photolyse von  $COCl_2$  kein  $Cl(^2P_{1/2})$  als Produkt nachweisen, gaben für die  $Cl(^2P_{1/2})$ -Bildung wegen der experimentellen Unsicherheiten aber einen maximalen Wert von 5% an<sup>[47]</sup>. Wie eine Analyse in Anhang C darlegt, wird das  $Cl(^2P_{1/2})$  unter den üblichen experimentellen Bedingungen ausreichend schnell stoßdeaktiviert, sodass es praktisch keine Reaktionen eingehen kann. Selbst wenn der Maximalwert von 5% erreicht würde, wären somit keine störenden Einflüsse zu erwarten. Die Bildung von Kohlenmonoxid als Nebenprodukt ist ebenfalls unproblematisch, da es unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nur mit OH reagieren kann. Bei einer Ratenkonstante von  $\approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]</sup> ist diese Reaktion im Vergleich zu den übrigen OH-Verlustkanälen vernachlässigbar. Zudem sind die verwendeten Analysemethoden blind für CO, sodass es keine Messartefakte erzeugen kann.

### 2.1.4 Die Bildung von $HO_2$ und $RO_2$ aus Radikalvorläufern

Die Erzeugung von Peroxyradikalen aus den Radikalvorläufern verläuft in zwei Schritten. Zunächst wird dem Radikalvorläufer RH durch Reaktion mit einem Cl-Atom oder einem OH-Radikal ein Wasserstoffatom abstrahiert, was zur Bildung eines organischen Radikals  $R^\bullet$  führt. Unter den üblichen experimentellen Bedingungen mit 10 Torr  $O_2$  im Reaktionsgemisch schließt sich sofort die Reaktion des organischen Radikals mit  $O_2$  an, das entweder unter Bildung eines Peroxyradikals addiert wird (Schritt 2a) oder ein weiteres H-Atom vom organischen Radikal abstrahiert. In diesem Fall entstehen  $HO_2$  und



als Nebenprodukt eine geschlossenschalige organische Verbindung  $\text{R}^{\{-\text{H}\}}$  (Schritt 2b). Sinnvollerweise werden als  $\text{RO}_2$ -Vorläufer Spezies ausgewählt, die möglichst nur über Schritt 2a reagieren, und als  $\text{HO}_2$ -Vorläufer Substanzen, die möglichst nur via Schritt 2b reagieren. In Tabelle 2.1 findet sich eine Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Radikalvorläufer. Es ist jeweils dargestellt, welche  $\text{RO}_2$  und Nebenprodukte sich aus ihrer Umsetzung mit Cl-Atomen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bilden.

Radikalvorläufer	Summenformel	Peroxy-Produkt	Nebenprodukt
Methanol	$\text{H}_3\text{COH}$	$\text{HO}_2$	$\text{HCHO}$
Ethan	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (10 %) $\text{HO}_2$ (90 %)	$\text{H}_3\text{CCHO}$
Ethanal	$\text{H}_3\text{CCHO}$	$\text{H}_3\text{CC(O)O}_2$	
Hydroxyethanal	$\text{HOCH}_2\text{CHO}$	$\text{HOCH}_2\text{C(O)O}_2$ (65 %) $\text{HO}_2$ (35 %)	$\text{CHOCHO}$

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Radikalvorläufer

Wie aus dem Reaktionsschema ersichtlich ist, handelt es sich bei Schritt 2a um eine trimolekulare Reaktion. Diese bewirkt zunächst die Bildung eines schwingungsangeregten Peroxyradikals  $\text{RO}_2^*$ , das unter den gegebenen Bedingungen schnell thermalisiert wird. Je nach chemischer Struktur der Peroxyradikale, kann zuvor jedoch ein Teil der  $\text{RO}_2^*$  in  $\text{OH}$  und weitere Produkte zerfallen. Potentiell stellt dieser Zerfallskanal einen Störfaktor für die hier durchgeführten  $\text{OH}$ -Messungen dar. Im Rahmen der experimentellen Vorarbeiten wurde daher die  $\text{OH}$ -Menge vermessen, die sich bei der Erzeugung der beiden wichtigsten in dieser Arbeit untersuchten  $\text{RO}_2$  – nämlich  $\text{H}_3\text{CC(O)O}_2$  und  $\text{HOC}_2\text{C(O)O}_2$  – bildet (siehe Abschnitt 4.5). Man beachte, dass sich  $\text{RO}_2$  in der Atmosphäre mit wenigen Ausnahmen ebenfalls durch die Addition von molekularem Sauerstoff an organische Radikale entstehen. Die hier vorgestellte Methode der Radikalerzeugung bildet die tatsächlichen atmosphärischen Prozesse also gut nach.

Es wurden grundsätzlich so hohe Vorläuferkonzentrationen verwendet, dass die Cl-

Atome innerhalb weniger Mikrosekunden nach dem Photolysepuls abgefangen wurden. Dadurch konnte effektiv verhindert werden, dass die Cl-Atome in nennenswertem Ausmaß mit Spezies reagierten, die erst im Verlauf der Experimente gebildet wurden. Die OH-Bildung über den Zerfall angeregter  $\text{RO}_2^*$  war also auf die ersten Mikrosekunden nach dem Photolysepuls beschränkt und demnach zeitlich von der OH-Bildung via Reaktion R1 abgekoppelt, die auf der Zeitskala von Millisekunden ablief. Somit konnten durch die  $\text{RO}_2$ -Erzeugung mittels gepulster Laserphotolyse bedeutende Fehlerquellen voriger Studien zur OH-Bildung über R1 nahezu vollständig eliminiert werden.

## 2.2 Spektroskopische Methoden

In dieser Arbeit kamen verschiedene spektroskopische Methoden zur Anwendung, die im Folgenden näher erläutert werden. Einerseits waren dies einfache absorptionsspektroskopische Verfahren mit niedriger zeitlicher Auflösung wie die Messung der Absorption von UV-VIS- bzw. VUV-Licht durch stabile chemische Spezies sowie die Aufnahme von FOURIER-Transformations-IR-Spektren stabiler Verbindungen (siehe Abschnitt 2.2.1). Andererseits wurden zeitaufgelöste Konzentrationsprofile reaktiver Spezies mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie (TAS) aufgezeichnet (siehe Abschnitt 2.2.2). Speziell für die Erstellung zeitlicher Konzentrationsprofile von OH- bzw. OD-Radikalen wurde die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2.3).

### 2.2.1 Konzentrationsmessung stabiler Spezies

Durchläuft Licht eine Messzelle, die mit einem Absorbans gefüllt ist, so nimmt die Lichtintensität  $I$  exponentiell mit der Zellenlänge ab. Dieser Zusammenhang wird durch das LAMBERT-BEERSche Gesetz beschrieben:

$$\log_b \frac{I_0}{I} = \sigma_b \cdot c \cdot l \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnen  $I_0$  die Lichtintensität vor und  $I$  die Intensität nach dem Durchlaufen der Messzelle,  $\sigma_b$  den Absorptionsquerschnitt zur Basis  $b$ ,  $c$  die Absorberkonzentration und  $l$  die Zellenlänge. Sind mehrere ( $N$ ) Absorber gleichzeitig vorhanden, so addieren sich gewöhnlich die Effekte der einzelnen ( $n$ ) Absorber:

$$\left[ \log_b \frac{I_0}{I} \right]_{\text{ges}} = \sum_N (\sigma_{b,n} \cdot c_n \cdot l) \quad (2.3)$$

Das Produkt  $\sigma_b \cdot c \cdot l$  bezeichnet man bei Verwendung der Basis  $e$  als optische Dichte  $OD$

$$OD = \ln \frac{I_0}{I} = \sigma_e \cdot c \cdot l = \sigma \cdot c \cdot l \quad (2.4)$$

und als Absorbanz  $Abs$ , wenn die Basis 10 verwendet wird:

$$Abs = \lg \frac{I_0}{I} = \sigma_{10} \cdot c \cdot l \quad (2.5)$$

Beide Größen und Querschnitte lassen sich wie folgt ineinander überführen:

$$OD = \ln \frac{I_0}{I} = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{\lg e} = \frac{Abs}{\lg e} = Abs \cdot \ln 10 \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow \sigma \cdot c \cdot l = \sigma_{10} \cdot c \cdot l \cdot \ln 10 \quad (2.7)$$

$$\sigma = \sigma_{10} \cdot \ln 10 \quad (2.8)$$

In dieser Arbeit werden – soweit nicht explizit anders vermerkt – immer die optische Dichte  $OD$  und der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  zur Basis  $e$  verwendet. An dieser Stelle sei vermerkt, dass das LAMBERT-BEERSche Gesetz bei höheren Absorberkonzentrationen scheinbar seine Gültigkeit verliert, wenn die Absorptionsbanden verglichen mit der Messinstrumentenaufösung schmal sind. Es können dann Sättigungseffekte des Lichtdetektors auftreten, die wegen der mangelnden Auflösung nicht direkt als solche erkennbar sind. In dieser Arbeit hing die  $OD$  bzw.  $Abs$  aber stets linear von der Konzentration ab.

### FTIR-Absorptionsmessung

Man beachte, dass Infrarot-Spektren üblicherweise als Auftragung der Absorbanz gegen das Inverse der Wellenlänge  $\lambda$ , die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ , dargestellt werden. Aus diesen Spektren erhält man also zunächst  $\sigma_{10}$ , aus dem man  $\sigma$  gemäß Gleichung 2.8 errechnen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde auf das Verfahren der FTIR-Absorptionsspektroskopie zurückgegriffen, um die Konzentration von Carbonylverbindungen zu messen. Diese zeigen aufgrund der Streckschwingung der C=O-Doppelbindung eine charakteristische starke Absorption im Wellenzahlbereich von 1650 - 1800  $cm^{-1}$ <sup>[49]</sup>. Daher fand jeweils nur der Wellenzahlbereich von 1600 - 2000  $cm^{-1}$  Beachtung, in dem – außer dem in Spuren immer vorhandenen Wasser – keine andere der verwendeten Substanzen absorbierte.

Praktisch verlief die Konzentrationsmessung einer Carbonylverbindung so, dass während einer kinetischen Messung fortlaufend FTIR-Spektren aufgezeichnet und gemittelt

wurden, sodass man ein zeitlich über die gesamte kinetische Messung gemitteltes Messspektrum  $Abs_{\text{Mess}}(\tilde{\nu})$  erhielt. Für die Auswertung mussten ein Eichspektrum  $Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu})$  der entsprechenden Carbonylverbindung sowie eine Nullmessung  $Abs_{\text{NM}}(\tilde{\nu})$  vorhanden sein. Die Nullmessungen wurden aufgenommen, wenn sich keine Carbonylverbindung im Gasgemisch befand, was beispielsweise während der LIF-Eichmessungen der Fall war (siehe Abschnitt 4.4). Sie halfen dabei, sowohl die Absorption der variablen Wassermengen, die sich trotz geeigneter Vorkehrungen (siehe Abschnitt 3.1.1) im IR-Strahlengang befanden, als auch die immer auftretende Basisliniendrift des Spektrometers zu kompensieren. Mit der Aufnahme der FTIR-Eichspektren  $Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu})$  befasst sich Abschnitt 4.1.

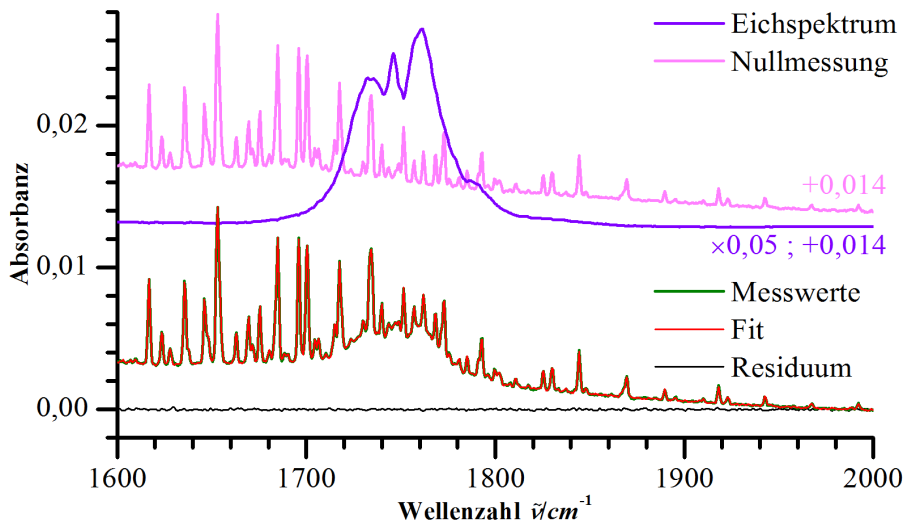


Abbildung 2.2: Konzentrationsbestimmung mittels IR-Spektrensummung: Wie das Residuum zeigt, lassen sich die Messwerte gut durch Gleichung 2.9 annähern.

Dann wurde  $Abs_{\text{Mess}}(\tilde{\nu})$  als Linearkombination des Eichspektrums  $Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu})$ , der Nullmessung  $Abs_{\text{H}_2\text{O}}(\tilde{\nu})$  sowie eines Polynoms zur Kompensation der Basisliniendrift des Spektrometers dargestellt (siehe Abbildung 2.2). Dazu wurden die Koeffizienten von Gleichung 2.9 numerisch variiert, bis sie optimal an die Messdaten angepasst war.

$$Abs_{\text{Mess}}(\tilde{\nu}) = a \cdot Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu}) + b \cdot Abs_{\text{H}_2\text{O}}(\tilde{\nu}) + c \cdot \tilde{\nu}^3 + d \cdot \tilde{\nu}^2 + f \cdot \tilde{\nu} + g \quad (2.9)$$

mit  $1600 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$

Schließlich ergab sich – unter Beachtung der unterschiedlichen Drücke in der IR-Zelle ( $p_{\text{IR}}$ ) und der Reaktionskammer ( $p_{\text{RK}}$ ) – die Konzentration der Carbonylverbindung über

$$c_{\text{IR}} = a \cdot c_{\text{IR, Eich}} \cdot \frac{p_{\text{RK}}}{p_{\text{IR}}} \quad (2.10)$$

wobei  $c_{\text{IR, Eich}} = 3,24 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  die Carbonylkonzentration bezeichnet, auf die das Eichspektrum  $Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu})$  normiert wurde (siehe Abschnitt 4.1).

### (V)UV-VIS-Absorptionsmessung

In der vorliegenden Arbeit wurde in einer VUV-Zelle die Absorption des Gasgemisches bei  $185 \text{ nm}$  gemessen, um die Methanolkonzentration zu bestimmen. Dazu musste zunächst die optische Dichte  $OD_0$  der Reaktionsmischung ohne organische Verbindungen gemessen werden. Aus der optischen Dichte  $OD$ , die man nach der Methanolbeimischung maß, ergab sich dann über die folgende Gleichung die Methanolkonzentration:

$$c_{\text{H}_3\text{COH, UV}} = \frac{OD_{185 \text{ nm}} - OD_{185 \text{ nm}, 0} - OD_{185 \text{ nm}, \text{IR}}}{\sigma_{\text{H}_3\text{COH}, 185 \text{ nm}} \cdot l_{\text{VUV}}} \cdot \frac{p_{\text{RK}}}{p_{\text{VUV}}} \cdot \frac{T_{\text{VUV}}}{T_{\text{RK}}} \quad (2.11)$$

Dabei sind  $\sigma_{\text{H}_3\text{COH}, 185 \text{ nm}} = (6,65 \pm 0,33) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  der  $185 \text{ nm}$ -Absorptionsquerschnitt von Methanol<sup>[50]</sup> und  $l_{\text{VUV}} = 33 \text{ cm}$  die Absorptionslänge der VUV-Zelle. Die letzten beiden Glieder der Gleichung stellen Korrekturfaktoren dar, die der unterschiedlichen Drücken und Temperaturen in der VUV-Zelle (Index VUV) und in der Reaktionskammer (Index RK) Rechnung tragen.  $OD_{185 \text{ nm}, \text{IR}}$  war normalerweise gleich null, es sei denn dem Reaktionsgemisch wurde eine Carbonylverbindung beigemischt, die bei  $185 \text{ nm}$  absorbiert. In diesem Fall ließ sich  $OD_{185 \text{ nm}, \text{IR}}$  – bei Kenntnis des  $185 \text{ nm}$ -Absorptionsquerschnittes  $\sigma_{185 \text{ nm}}$  der Carbonylverbindung – aus der IR-spektroskopisch bestimmten Konzentration  $c_{\text{IR}}$  dieser Komponente berechnen:

$$OD_{185 \text{ nm}, \text{IR}} = c_{\text{IR}} \cdot \sigma_{185 \text{ nm}} \cdot l_{\text{VUV}} \cdot \frac{p_{\text{VUV}}}{p_{\text{RK}}} \cdot \frac{T_{\text{RK}}}{T_{\text{VUV}}} \quad (2.12)$$

Meist blieb die Methanolkonzentration so stabil, dass die Extrapolation der gemessenen Methanolkonzentration vor und nach Beimischung der Carbonylverbindung auf den Zeitraum dazwischen einen geringeren Gesamtfehler lieferte, als die direkte Messung.

Die verwendete Lichtquelle emittierte intensiver bei  $254 \text{ nm}$  als bei  $185 \text{ nm}$ . Obgleich das  $254 \text{ nm}$ -Licht mittels eines Interferenzfilters abgetrennt wurde, gelangten nicht vernachlässigbare Restintensitäten auf den Detektor. Um den Anteil  $corr_{254 \text{ nm}} \cdot I_0$  des  $254 \text{ nm}$ -Lichtes an der Gesamtintensität  $I_0$  zu bestimmen, wurde die VUV-Zelle mit  $810 \text{ Torr O}_2$  ( $\sigma_{\text{O}_2, 185 \text{ nm}} \approx 1,15 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ <sup>[51]</sup>) befüllt, was selektiv das  $185 \text{ nm}$ -Licht um den Faktor  $5 \cdot 10^{-5}$  abschwächt. Die verbliebene Restintensität war mit dem Anteil des  $254 \text{ nm}$ -Lichtes gleichzusetzen und betrug  $6 \%$  von  $I_0$ . Mit diesem Wert ließ sich ein um



den Einfluss des 254 nm-Lichtes korrigierter Ausdruck für die optische Dichte berechnen, der für die Ermittlung von  $OD_{185\text{ nm}}$  und  $OD_{185\text{ nm},0}$  in Gleichung 2.11 verwendet wurde:

$$OD_{185\text{ nm}} = \ln \frac{I_0 - \text{corr}_{254\text{ nm}} \cdot I_0}{I - \text{corr}_{254\text{ nm}} \cdot I_0} = \ln \frac{0,94 \cdot I_0}{I - 0,06 \cdot I_0}. \quad (2.13)$$

### 2.2.2 Transiente Absorptionsspektroskopie (TAS)

Alle bisher beschriebenen absorptionsspektroskopischen Methoden eignen sich primär für zeitunabhängige Messungen oder für die Untersuchung langsamer Kinetiken, die sich im Bereich von Sekunden und mehr abspielen. Die hier untersuchten radikalischen Spezies haben unter den gegebenen Bedingungen jedoch Halbwertszeiten im Milli- oder sogar Mikrosekundenbereich. Möchte man Informationen über ihr kinetisches Verhalten gewinnen, so erfordert dies Messmethoden, deren zeitliche Auflösung ebenfalls in diesem Bereich liegt. Das Verfahren der transienten Absorptionsspektroskopie (TAS) setzt eine schlagartige Störung des chemischen Gleichgewichtes einer Reaktionsmischung voraus, sodass die darauffolgenden Änderungen der optischen Dichte untersucht werden können. In heutiger Zeit kommt dazu gewöhnlich das zuvor beschriebene Verfahren der gepulsten Laserphotolyse zur Anwendung. Für die Messung der Absorption wird eine Lichtquelle benötigt, deren Intensität auf der Zeitskala der untersuchten Prozesse stabil bleibt. Die Wahl des Detektors ist von großer Bedeutung, weil er wegen der kurzen Messzeiten möglichst schnell und empfindlich sein sollte. In der Regel kommen – wie auch in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 3.4) – Photomultiplier zusammen mit einem Monochromator zum Einsatz. Diese erlauben zwar pro Messung nur die Aufnahme der optische Dichte bei einer einzelnen Wellenlänge, sind aber vergleichsweise rauscharm und schnell.

Auch bei der transienten Absorptionsspektroskopie behält das LAMBERT-BEERSche Gesetz seine Gültigkeit, wenngleich es explizit zeitabhängig formuliert werden sollte:

$$OD_{\text{ges}}(t) = \left[ \ln \frac{I_0}{I(t)} \right]_{\text{ges}} = \sum_N [\sigma_n \cdot c_n(t) \cdot l_{\text{TAS}}] \quad (2.14)$$

Abbildung 2.3 verdeutlicht die zeitlichen Abläufe einer TAS-Messung, wobei der Zeitpunkt der Photolyse als Zeitnullpunkt  $t_0$  definiert wird. Zum Zeitpunkt  $t_a$  – also noch vor  $t_0$  – wird mit der Aufzeichnung des Messsignals begonnen und zum Zeitpunkt  $t_e$  geendet. Das Analyselicht wird erst nach  $t_0$  durch die entstandenen kurzlebigen Spezies und deren Reaktionsprodukte abgeschwächt. Die Lichtintensität, die vor  $t_0$  gemessen wird, ergibt

durch Mittelung  $I_0$ . Damit lässt sich die Lichtintensität  $I(t)$  nach Gleichung 2.14 in die optische Dichte  $OD_{\text{ges}}(t)$  umrechnen, wodurch man somit ein Profil von der zeitlichen Entwicklung der optischen Dichte nach dem Photolysevorgang erhält. Da das Zeitfenster der Messung häufig nur wenige Millisekunden lang ist, ergeben sich sehr kurze Messzeiten und hohe Rauschwerte, was durch die Mittelung mehrerer Zeitprofile kompensiert werden kann. Dabei muss darauf geachtet werden, dass zwischen zwei Messungen die gesamte Gasfüllung der Reaktionskammer ausgetauscht wird. Demnach sollte der zeitliche Abstand  $\Delta t_{\text{Photolyse}}$  zwischen zwei Photolysevorgängen idealerweise mindestens so groß sein wie die für den Gasaustausch benötigte Zeit  $\Delta t_{\text{Austausch}}$  (siehe Anhang B).

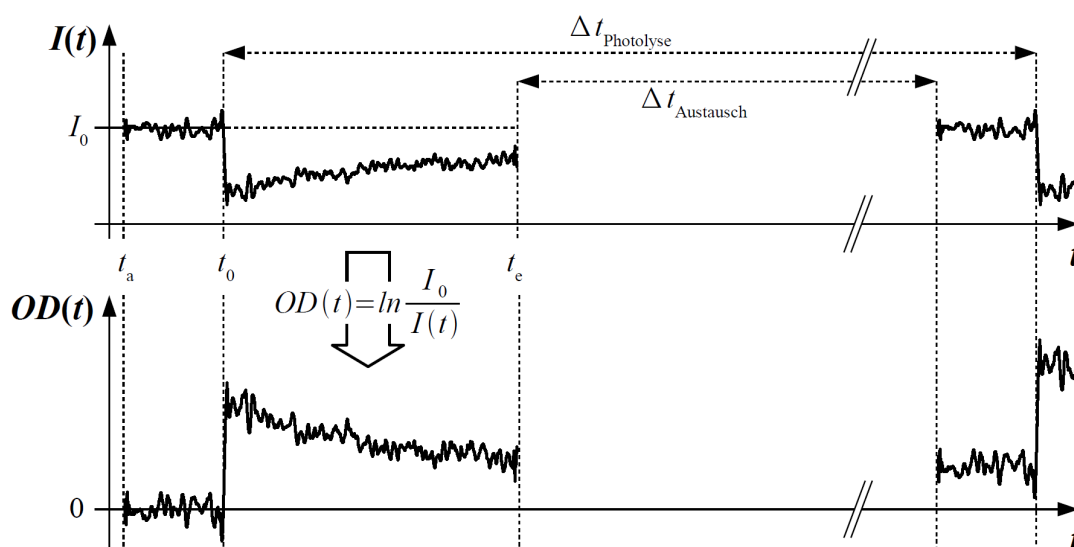


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der zeitlichen Abläufe einer TAS-Messung. Die Radikalerzeugung per PLP erfolgt bei  $t_0$ . Zwischen  $t_a$  und  $t_e$  wird die Intensität des transmittierten Lichtes  $I(t)$  detektiert. Die gemittelte Intensität vor  $t_0$  entspricht  $I_0$ , womit sich  $I(t)$  in  $OD(t)$  umrechnen lässt. Meist werden mehrere Einzelmessungen gemittelt, wobei der zeitliche Abstand  $\Delta t_{\text{Photolyse}}$  zwischen zwei Laserpulsen größer sein sollte als die für den Gasaustausch in der Messkammer benötigte Zeit  $\Delta t_{\text{Austausch}}$ .

Die wichtigste TAS-Anwendung im Verlauf der vorliegenden Studien war es, die Gesamtradikalkonzentration zu bestimmen. Dazu wurden Methanol/ $\text{Cl}_2$ / $\text{O}_2$ / $\text{N}_2$ -Gemische photolysiert, wobei die photolytisch gebildeten Cl-Atome praktisch quantitativ in  $\text{HO}_2$ -Radikale überführt wurden, deren Konzentration wegen der  $\text{HO}_2$ -Selbstreaktion wieder abnahm. Extrapoliert man nun die bei  $210\text{nm}$ , wo  $\text{HO}_2$  stark absorbiert, gemessene opti-

sche Dichte  $OD_{\text{ges}, 210 \text{ nm}}(t)$  der Reaktionsmischung zurück zum Zeitnullpunkt, so erhält man die primär gebildete Menge an  $\text{HO}_2$  und demnach die gesuchte initiale Radikaldichte direkt nach dem Photolysepuls. Löst man Gleichung 2.1 nach  $E_{\text{Laser}}$  auf, so lässt sich bei Bedarf auch die Pulsenergie des PhotolyseLasers  $E_{\text{Laser}}$  bestimmen.

$$OD_{\text{ges}, 210 \text{ nm}}(t \rightarrow t_0) = OD_{\text{HO}_2, 210 \text{ nm}}(t \rightarrow t_0) \quad (2.15)$$

$$= \sigma_{\text{HO}_2, 210 \text{ nm}} \cdot c[\text{HO}_2](t \rightarrow t_0) \cdot l_{\text{TAS}} \quad (2.16)$$

$$c[\text{HO}_2](t \rightarrow t_0) = \frac{OD_{\text{ges}, 210 \text{ nm}}(t \rightarrow t_0)}{\sigma_{\text{HO}_2, 210 \text{ nm}} \cdot l_{\text{TAS}}} = c[\text{Cl}](t_0) \quad (2.17)$$

$$E_{\text{Laser}} = \frac{c[\text{HO}_2](t \rightarrow t_0)}{m_{\text{RS}} \cdot \Phi_{\text{D, RS}} \cdot \frac{(1 - e^{-\sigma_{\text{RS}, \lambda} \cdot c[\text{RS}] \cdot l_{\text{TAS}}})}{l_{\text{TAS}}}} \quad (2.18)$$

In diesem Fall mit quasi-instanter  $\text{HO}_2$ -Bildung und der Selbstreaktion R15 als einzigem wichtigen  $\text{HO}_2$ -Verlustkanal, kann die Extrapolation nach  $t_0$  analytisch unter Anwendung des integrierten Zeitgesetzes für Selbstreaktionen zweiter Ordnung erfolgen<sup>[52]</sup>.

$$\frac{1}{c[\text{HO}_2](t)} - \frac{1}{c[\text{HO}_2](t_0)} = 2 \cdot k \cdot t \quad (2.19)$$

Selbst bei solch einfachen chemischen Systemen treten aber meist mehrere absorbierende Spezies auf, und es gibt gewöhnlich mehr Verlustkanäle als nur eine einzige Reaktion. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit – soweit nicht anders vermerkt – alle TAS-Profile mit einer genaueren Methode ausgewertet, bei der ein kinetisches Modell des chemischen Systems numerisch an die Profile angepasst wurde. Damit wird es sogar möglich, die Ozonausbeuten mancher  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ -Reaktionen zu bestimmen, wenn man die Absorption nahe am Maximum der Ozonabsorption bei  $254 \text{ nm}$ <sup>[37]</sup> misst.

### 2.2.3 Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF)

Das Verfahren der Laser-induzierten Fluoreszenz erlaubt es, OH-Radikale direkt in einem Reaktionsgemisch zu beobachten. Dazu regt man das OH mittels eines gepulsten, schmalbandigen Lasers selektiv zur Fluoreszenz an. Bei konstanter Laserenergie und unter weitgehend konstanten Bedingungen hinsichtlich Druck und Gaszusammensetzung ist die Fluoreszenzintensität proportional zur OH-Konzentration. Als Detektor dient meist ein Photomultiplier, der sich im rechten Winkel zum Strahlengang des Lasers befindet, um die Intensität des RAYLEIGH-gestreuten Laserlichtes zu minimieren.

In Abbildung 2.4 findet sich eine vereinfachte schematische Darstellung der für eine OH- bzw. OD-LIF-Messung wichtigen Zustände und Übergänge. Bei dem hier angewendeten experimentellen Ansatz werden die Radikale gezielt aus dem vibronischen Grundzustand  $\tilde{X}^2\Pi(v'' = 0)$  in den vibronisch angeregten Zustand  $\tilde{A}^2\Sigma^+(v' = 1)$  befördert. Unter nicht-Vakuum-Bedingungen ist der Prozess der Stoßrelaxation (SR), der die Abgabe von Schwingungsenergie an die Umgebungsmoleküle bewirkt, schneller als der Prozess der Fluoreszenz. Die Fluoreszenz erfolgt daher aus dem  $\tilde{A}^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Zustand und ist zum Anregungslicht rotverschoben. Diese sogenannte STOKES-Verschiebung ermöglicht es, mittels geeigneter Filter das Anregungs- vom Emissionslicht abzutrennen, sodass praktisch nur Letzteres zum Detektor gelangt, was hintergrundarme Messungen erlaubt.

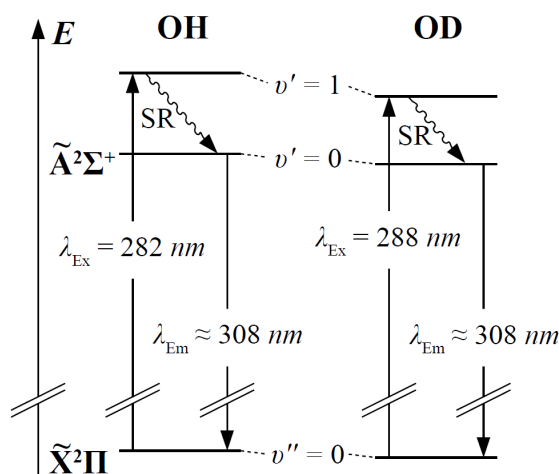


Abb. 2.4: Für LIF relevante Zustände und Übergänge von OH und OD.

Da OD eine größere reduzierte Masse aufweist als OH, liegen die Schwingungszustände von OD dichter als die von OH. Dies bewirkt eine Verschiebung des  $(v' = 1) \leftarrow (v'' = 0)$ -Übergangs (siehe Abbildung 2.4). Beide Spezies weisen rotationsaufgelöste Absorptionsspektren auf<sup>[53]</sup>, wobei die Breite der Rotationslinien ungefähr der Linienbreite des verwendeten Farbstofflasers entspricht. Im Experiment wurde der Laser jeweils auf einen Rotationsübergang nahe der in Abbildung 2.4 angegebenen Anregungswellenlängen  $\lambda_{\text{Ex}}$  eingestellt. Die

Emission erfolgte über eine Vielzahl an Rotationsübergängen im Bereich von  $\lambda_{\text{Em}}$ . Um zu überprüfen, ob das Messsignal auf OH-Fluoreszenz beruhte oder ob es sich um ein Messartefakt handelte, wurde der Laser regelmäßig um wenige Picometer verstimmt, sodass er die Rotationslinie verfehlte. Das Messsignal ging immer auf den Hintergrundwert zurück, was eindeutig dafür sprach, dass das Signal auf OH-Fluoreszenz zurückging.

Für die LIF-Messungen wurde ein Pump-Probe-Verfahren angewendet, dessen zeitliche Abläufe in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt sind. Eine Einzelmessung besteht jeweils aus einem Photolysepuls bei  $t_{\text{PLP}}$ , der die Radikalchemie (schwarzer Graph, oben) startet, und einem um den Zeitabstand  $\Delta t_{\text{LIF}}$  verzögerten LIF-Puls, der die eventuell gebildeten OH-Radikale zur Fluoreszenz (roter Graph, oben) anregt. Das Fluoreszenzsi-

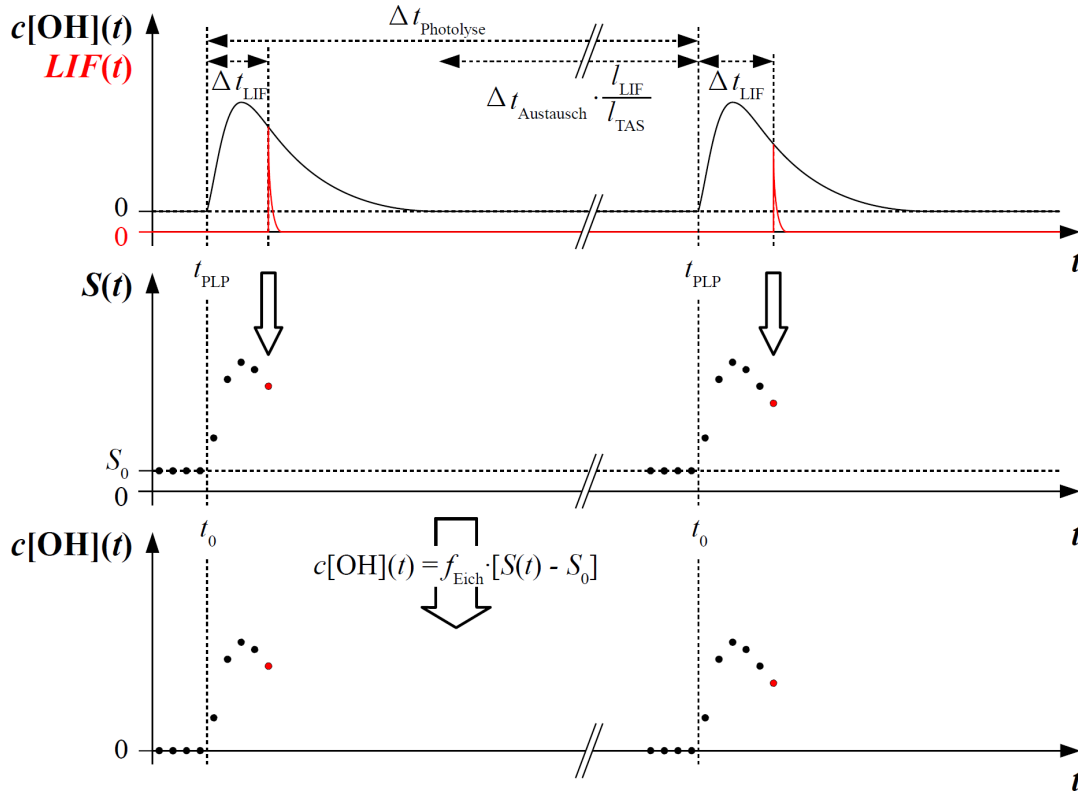


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der zeitlichen Abläufe einer LIF-Messung. Die Radikalerzeugung erfolgt bei  $t_{\text{PLP}}$ , während die OH-Anregung um  $\Delta t_{\text{LIF}}$  verzögert stattfindet. Das Fluoreszenzsignal (rot) wird integriert und als Datenpunkt gespeichert. Die Messungen werden mit unterschiedlichen  $\Delta t_{\text{LIF}}$  wiederholt, bis ein vollständiges Zeitprofil erstellt ist. Der Zeitabstand  $\Delta t_{\text{Photolyse}}$  zwischen zwei Photolysepulsen muss größer sein als die für den Gasaustausch bis zum LIF-Punkt benötigte Zeit  $\Delta t_{\text{Austausch}} \cdot \frac{l_{\text{LIF}}}{l_{\text{TAS}}}$ .

gnal wird integriert und als Datenpunkt (roter Punkt, Mitte) an einen Rechner weitergegeben. Zwischen zwei Einzelmessungen muss mindestens die für den Gasaustausch im Reaktor bis zum Kreuzungspunkt des LIF-Lasers benötigte Zeit  $\Delta t_{\text{Austausch}} \cdot \frac{l_{\text{LIF}}}{l_{\text{TAS}}}$  verstreichen (siehe Abschnitt 3.3 und Anhang B). Mit  $t_{\text{PLP}}$  als Zeitnullpunkt  $t_0$  ergibt sich aus vielen Einzelmessungen mit verschiedenen  $\Delta t_{\text{LIF}}$  ein Zeitprofil des integrierten Signals  $S(t)$ . Um Rauscheffekte zu minimieren, werden jeweils mehrere Zeitprofile gemittelt.  $S(t)$  lässt sich in ein Zeitprofil der OH-Konzentration umrechnen, indem es – nach Abzug des Hintergrundsignals  $S_0$  – mit dem Eichfaktor des LIF-Systems  $f_{\text{Eich}}$  skaliert wird.

$$c[\text{OH}](t) = f_{\text{Eich}} \cdot [S(t) - S_0] \quad (2.20)$$

Dabei ergibt sich  $S_0$  durch Mittelwertbildung der Messpunkte mit negativem  $\Delta t_{\text{LIF}}$ , bei denen das LIF-Signal also bereits vor der Radikalerzeugung gemessen wurde.  $f_{\text{Eich}}$  lässt sich dadurch bestimmen, dass man zeitnah zur eigentlichen Messung eine weitere Messung an einem chemischen System durchführt, dessen OH-Ausbeute gut bekannt ist. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu im Reaktionsgemisch der  $\text{RO}_2$ -Vorläufer durch NO ersetzt, dessen Reaktion mit  $\text{HO}_2$  in wohlbekannter Ausbeute OH bildet.



Diese Reaktion bietet sich zur Eichung des LIF-Systems an, da ihre Ratenkonstante ( $8,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[37]</sup>) größenordnungsmäßig den Ratenkonstanten der Reaktionen von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  ( $\approx 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , siehe Anhang A) entspricht. Zudem ist nicht davon auszugehen, dass der Austausch des  $\text{RO}_2$ -Vorläufers gegen NO die Gesamtrate der Fluoreszenzlöschung signifikant verändern würde, zumal gewöhnlich bei relativ hohen Konzentrationen des effektiven Fluoreszenzlöschers  $\text{O}_2$  gearbeitet wird. Als Fluoreszenzlöschung bezeichnet man einen Vorgang, bei dem die OH-Radikale ihre Anregungsenergie nicht über Fluoreszenz abgeben, sondern durch Stöße strahlungslos auf die Umgebungsmoleküle übertragen. Die Gesamtrate der Fluoreszenzlöschung ist abhängig von der Menge der Umgebungsmoleküle – also dem Druck – und von ihrer chemischen Natur. Verändert man das Gasgemisch so, dass sich die Löschungsrate signifikant ändert, wird die Eichung der Apparatur hinfällig. Vielfach wurde die Eichung überprüft, indem der jeweilige  $\text{RO}_2$ -Vorläufer durch den  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ -Vorläufer Ethanal ersetzt wurde. Dies stellt einen noch kleineren Eingriff in das chemische System dar, und die OH-Ausbeute der Reaktion von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$  ist durch die vorliegende Arbeit ebenfalls gut bekannt.

## 2.3 Modellierung chemischer Systeme

Die hier untersuchten chemischen Systeme sind so komplex, dass sich ihre Kinetik mittels einfacher analytischer Ansätze nicht korrekt beschreiben lässt. Daher wurde das Programm FACSIMILE verwendet, das die numerische Anpassung komplexer kinetischer Simulationen an die Messwerte erlaubt<sup>[54]</sup>. Dazu werden dem Programm Eingabedateien übermittelt, die sich folgendermaßen zusammensetzen:

1. globale Parameter:      Druck  $p_{\text{RK}}$ , Temperatur  $T_{\text{RK}}$ , Reaktorlänge  $l_{\text{TAS}}$
2. Startparameter:        Konzentrationen der Einzelkomponenten des Gasgemisches

- 
- 3. Eichparameter: Diffusionsratenkonstante  $k_D$ , Gesamtradikalkonzentration  $c[\text{Cl}](t_0)$  am Zeitnullpunkt  $t_0$  und LIF-Eichfaktor  $f_{\text{Eich}}$
  - 4. chemische Parameter: Reaktionsgleichungen, Ratenkonstanten, Verzweigungsverhältnisse und Absorptionsquerschnitte
  - 5. Messdaten: gemessene LIF- oder TAS-Zeitprofile
  - 6. Zeitinformationen: zeitliche Auflösung und Dauer der Simulation
  - 7. variable Parameter: Markierung der Parameter, die für die numerische Anpassung des Modells an die Messdaten verändert werden dürfen
  - 8. Ausgabedaten: Festlegung der Ausgabeparameter

Die globalen Parameter (1.) sind mit geringem Fehler messbar, und die Startparameter (2.) ergeben sich mittels der zuvor beschriebenen spektroskopischen Methoden. Die Zahlenwerte der Eichparameter (3.) müssen für die jeweiligen experimentellen Bedingungen bestimmt werden, wozu jeweils gut charakterisierte chemische Systeme vermessen werden. Die resultierenden LIF- oder TAS-Profile (5.) werden FACSIMILE übergeben und der zu bestimmende Eichparameter als variabel (7.) definiert. Die Software verändert diesen solange, bis die Fehlerquadratsumme zwischen Simulation und Messdaten minimal ist und gibt den optimierten Wert aus. Tabelle 2.2 fasst zusammen, welche chemischen Systeme mit welchen Messmethoden untersucht wurden, um die entsprechenden Parameter zu extrahieren und wo sich entsprechende Beispiele finden.

Parameter	chemisches System	Hauptreaktion	Messmethode	Beispiel in
$k_D$	$\text{HNO}_3/\text{N}_2$	$\text{OH} + \text{HNO}_3$	OH-LIF & TAS (262 nm)	Abschnitt 4.2
$c[\text{Cl}](t_0)$	$\text{H}_3\text{COH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	TAS (210 nm)	Abschnitt 4.3
$f_{\text{Eich}}$	$\text{H}_3\text{COH}/\text{NO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{HO}_2 + \text{NO}$	OH-LIF	Abschnitt 4.4
$k_1 \ \& \ \alpha$	$\text{H}_3\text{COH}/\text{RH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{HO}_2 + \text{RO}_2$	OH-LIF	Abschnitt 5.2
$\gamma$	$\text{H}_3\text{COH}/\text{RH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$	$\text{HO}_2 + \text{RO}_2$	TAS (250 - 270 nm)	Abschnitt 5.3

Tabelle 2.2: Zusammenstellung der verschiedenen Experimente.

Für die meisten chemischen Parameter (4.) finden sich Zahlenwerte in der Literatur. In einigen Fällen – beispielsweise bei den Ratenkonstanten der Kreuzreaktionen verschiedener  $\text{RO}_2$  – muss ihre Größe aber abgeschätzt werden. Bedenkt man, dass sich die Ratenkonstanten der Peroxyselbstreaktionen über einen Bereich von sieben Größenordnungen erstrecken<sup>[9]</sup>, wird die Schwierigkeit dieses Unterfangens deutlich. BOYD et al. liefern in ihrem Übersichtsartikel<sup>[55]</sup> empirisch erstellte Rechenvorschriften, um die Ratenkonstanten vieler  $\text{RO}_2$ -Kreuzreaktionen abzuschätzen (siehe Abschnitt 5.2). In der

vorliegenden Arbeit wurde das arithmetische Mittel verwendet, das jeweils gut mit den Ergebnissen der Rechenvorschriften von BOYD et al. übereinstimmt. Mit Rücksicht auf die bestehenden großen Unsicherheiten erscheint es aber angebracht, für die abgeschätzten Ratenkonstanten Fehler von bis zu einer Größenordnung anzunehmen. Hier zeigt sich ein bedeutender Vorteil der PLP-Technik gegenüber den Produktstudien mit kontinuierlicher Photolyse. In den PLP-Studien erfolgt die Bildung der Peroxyradikale meist in weniger als  $100\mu s$  und ist damit zeitlich weitgehend von der Folgechemie abgekoppelt. Es findet lediglich ein geringer Stoffumsatz statt, und die Reaktionsprodukte liegen bis zuletzt in deutlich niedrigeren Konzentrationen vor als die Radikalvorläufer. Während der Experimente gebildetes OH reagiert daher vornehmlich mit den Radikalvorläufern unter Regeneration der Peroxyradikale. Chemische Reaktionen stabiler Reaktionsprodukte sind damit praktisch vollständig unterdrückt. Radikalische Produkte werden zwar schnell in Peroxyradikale überführt, die Kreuzreaktionen mit den ursprünglichen Peroxyradikalen eingehen können, die folgende Sekundärchemie ist zeitlich jedoch so verzögert, dass sie wegen der kurzen Messzeiten von maximal  $12 ms$  keinen Einfluss auf die gemessenen Zeitprofile nehmen kann. Im Gegensatz dazu sind bei den Produktstudien Photolysezeiten im Sekundenbereich üblich, sodass Radikalerzeugung und Folgechemie zeitlich nicht entkoppelt sind, stabile Produkte kontinuierlich in Peroxyradikale überführt werden,  $RO_2$ -Kreuzreaktionen stark vermehrt auftreten und die Sekundärchemie sich voll entfalten kann. Zudem ist mit nicht quantifizierbaren heterogenen Wandreaktionen zu rechnen. Diese treten bei PLP-Studien nicht auf, da die Radikalerzeugung und -vermessung ausschließlich mittig im Reaktorinneren stattfinden. Ein typisches Problem der PLP-Studien ist die Diffusion der Radikale aus dem photolysierten Teilvolumen heraus, die bei umsichtiger Reaktionsführung jedoch praktisch vernachlässigbar ist. Für die Modellierung der in der vorliegenden Arbeit präsentierten PLP-Studien sind also weniger chemische Parameter notwendig als für die Modellierung üblicher Produktstudien.

Die initiale Radikaldichte  $c[Cl](t_0)$  fungiert als Eingangsparameter für praktisch alle anderen Experimente, weshalb die Genauigkeit, mit der  $k_1$ ,  $\alpha$  und  $\gamma$  bestimmt werden können, durch die Unsicherheit von  $c[Cl](t_0)$  begrenzt ist. Die Experimente zur Bestimmung von  $c[Cl](t_0)$  bildeten in dieser Arbeit die Grundlage jeder Messreihe. In der Regel blieb  $c[Cl](t_0)$  im Rahmen der Messgenauigkeit über einen kompletten Messtag konstant. Aus diesem Grunde wurde  $c[Cl](t_0)$  meist je einmal zu Beginn und am Ende eines Messtages bestimmt und der Mittelwert aus beiden Messwerten gebildet. Im Gegensatz dazu



war der LIF-Eichfaktor  $f_{\text{Eich}}$  üblicherweise deutlich volatiler. Die LIF-Messungen wurden darum gewöhnlich in Vierergruppen durchgeführt, wobei jeweils zwei Bestimmungen von  $k_1$  und  $\alpha$  von zwei  $f_{\text{Eich}}$ -Messungen eingerahmt wurden. Für diese Vierergruppen war  $f_{\text{Eich}}$  im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Alle in dieser Arbeit genutzten FACSIMILE-Eingabedateien finden sich in Anhang J.

Wegen der Komplexität der numerischen Auswertungen konnten die Fehler, mit denen die Ausgabeparameter (8.) behaftet sind, nicht durch einfache Betrachtungen der Fehlerfortpflanzung ermittelt werden. Um ihre Unsicherheiten dennoch verlässlich abschätzen zu können, kam ein MONTE-CARLO-basiertes Verfahren zur Anwendung. Bei diesem wurde die numerische Anpassung der kinetischen Simulation an die Messdaten  $N$ -mal wiederholt, wobei für jeden neuen Durchlauf die wichtigsten Eingangsparameter zufällig innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert wurden. Danach wurde gezählt, mit welcher Häufigkeit  $n$  die Ergebnisse der Einzelsimulationen innerhalb zuvor definierter äquidistanter Intervalle anzutreffen waren. Die so erhaltene Verteilung wurde mittels einer GAUSS-Funktion angenähert, deren einfache Standardabweichung als die  $2\sigma$ -Unsicherheit des experimentell bestimmten Parameters angegeben wird. In Abbildung 2.6 ist beispielhaft die Auftragung von  $n$  gegen  $f_{\text{Eich}}$  für  $N = 10000$  als Histogramm dargestellt. Gewöhnlich wurden für die chemischen Parameter (4.) – soweit diese verfügbar waren – die evaluierten Werte sowie Unsicherheiten der IUPAC<sup>[43,48,56,57]</sup> verwendet. Die IUPAC geht bei der Abschätzung der Fehlergrenzen der evaluierten Konstanten konservativ vor. So nimmt die IUPAC beispielsweise für Parameter, die lediglich in einer einzelnen Studie bestimmt wurden, unabhängig von der Qualität der Studie einen Faktor von 2 als Fehler an<sup>[56]</sup>. Die  $2\sigma$ -Unsicherheiten, die aus der hier beschriebenen MONTE-CARLO-basierten Auswertung resultieren, sollten daher ebenfalls als konservativ betrachtet werden. In Anhang I sind alle Parameter, die während der MONTE-CARLO-Simulationen variiert worden sind, und die Fehlergrenzen, innerhalb derer die Variationen stattgefunden haben, aufgeführt.

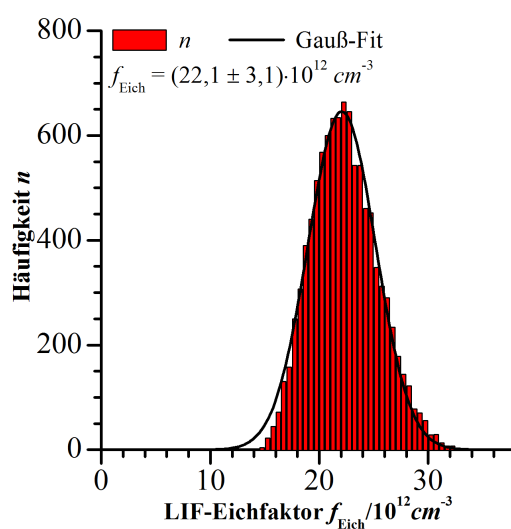


Abb. 2.6: Histogramm der Ergebnisse einer MONTE-CARLO-Simulation.



# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Die für die vorliegende Arbeit verwendete PLP-LIF/TAS-Apparatur ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Eine zylindrische Reaktionskammer aus doppelwandigem Glas, die an der Vorder- und Rückseite mit Quarzglasfenstern gasdicht verschlossen ist, bildet das Herzstück des Experimentes. Schlauchanschlüsse an den Fensterfassungen erlauben es, Gasgemische durch die Kammer zu leiten, deren Zusammensetzung, Druck\* und Flussgeschwindigkeit in weiten Bereichen steuerbar sind. Die Fenster ermöglichen es, das Licht eines gepulsten Lasers (des sog. Photolyselasers) durch den Reaktor zu strahlen, um in der Gasmischung mittels gepulster Laserphotolyse (PLP) chemische Reaktionen zu starten. Durch zwei weitere Quarzglasfenster im vorderen Bereich des Reaktors kann das Licht eines gepulsten Farbstofflasers so in die Reaktionskammer eingekoppelt werden, dass sich die Strahlengänge beider Laser im rechten Winkel kreuzen. Senkrecht zu beiden Strahlengängen befindet sich eine Teleskopoptik, die den Kreuzungspunkt der beiden Laser – im Folgenden LIF-Punkt genannt – auf einem Detektor abbildet. Der Farbstofflaser dient dazu, selektiv chemische Spezies zur Fluoreszenz anzuregen (LIF), wobei das entstehende Fluoreszenzlicht von dem Detektor aufgezeichnet werden kann. Dies ermöglicht es, zeitaufgelöste Konzentrationsprofile der fluoreszierenden Spezies zu erstellen. Für die Aufnahme von zeitaufgelösten Absorptionsprofilen (TAS) ist es zudem möglich, die Zelle mit dem Licht einer kontinuierlichen UV-VIS-Quelle zu durchleuchten und die Abschwächung des Lichtes durch die Reaktionsmischung zeitaufgelöst zu detektieren. Für die zeitliche Steuerung des Experimentes steht ein rechnergestützter Taktgeber zur Verfügung, die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgen am Rechner.

---

\*Zwar besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit die Temperatur zu steuern, die hier beschriebenen Experimente wurden jedoch alle bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 3.1 Der Gasfluss durch die Apparatur

Alle für die Erzeugung, Leitung und Analyse der Gasgemische verwendeten Komponenten des Experimentes sind in Abbildung 3.1 gelb eingefärbt. Gewöhnlich bestehen die Gasgemische hauptsächlich aus einem inerten Gas wie Stickstoff oder Helium, das im Folgenden als Trägergas bezeichnet wird. Die Zusammensetzungen der Gasgemische werden in den entsprechenden Kapiteln im Ergebnisteil aufgeführt. In Anhang F.1 finden sich die Reinheitsgrade und Anbieter aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

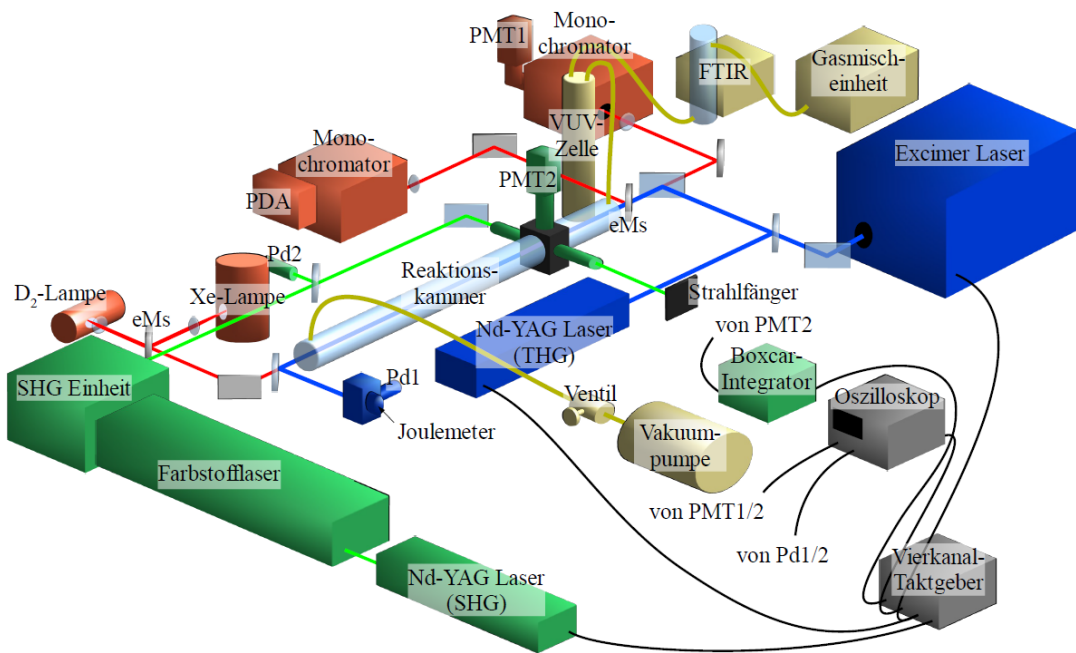


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Experimentes. Die Reaktionskammer in der Mitte ist das zentrale Element des Experimentes. Der Übersichtlichkeit wegen sind die übrigen Komponenten farbkodiert. Gelb dargestellt sind alle Bauteile, die der Erzeugung, Leitung und Analyse der Gasgemische dienen (siehe Abschnitt 3.1). Die Komponenten des Photolysestrahlengangs sind blau, die des LIF-Systems grün eingefärbt (siehe Abschnitte 3.2 bzw. 3.3). In roter Farbe dargestellt sind die Elemente des UV-Absorptionsstrahlengangs (siehe Abschnitt 3.4), wobei die beiden mit eMs bezeichneten entfernbaren Metallspiegel der Auswahl der UV-Lichtquelle und des Monochromators dienen. Das Oszilloskop und der Vierkanal-Taktgeber dienen dem Betrieb des Experimentes.

Die Gasgemische werden in einer Gasmischeinheit erzeugt, die aus sieben zentral ge-

steuerten Massenflussreglern (MKS Mass flow controller) und einer Mischkammer besteht (siehe Abbildung 3.2). In der Regel werden die benötigten chemischen Verbindungen als Reinstgas oder in Verdünnung mit dem Trägergas entweder in Druckgasflaschen oder in Glaskolben bereitgestellt und über einen Dreiwegehahn auf der Hochdruckseite der Massenflussregler angeschlossen. Die Dreiwegehähne sind ebenfalls mit der Trägergasleitung verbunden, wodurch es möglich wird, jederzeit statt der jeweils angeschlossenen Verbindung das Trägergas einzuleiten, ohne den Gesamtfluss durch die Apparatur bedeutend zu verändern. Ist der Dampfdruck einer Verbindung zu niedrig, um eine ausreichend konzentrierte Mischung in einem Glaskolben herstellen zu können, oder werden große Mengen einer nicht-gasförmigen Chemikalie benötigt, so kann die entsprechende Verbindung auf der Niederdruckseite als Reinstoff vorgelegt werden. Ein Trägergassstrom, der durch oder über die Substanz geleitet wird, transportiert die Gasphase über der Substanz dann kontinuierlich in die Mischkammer.

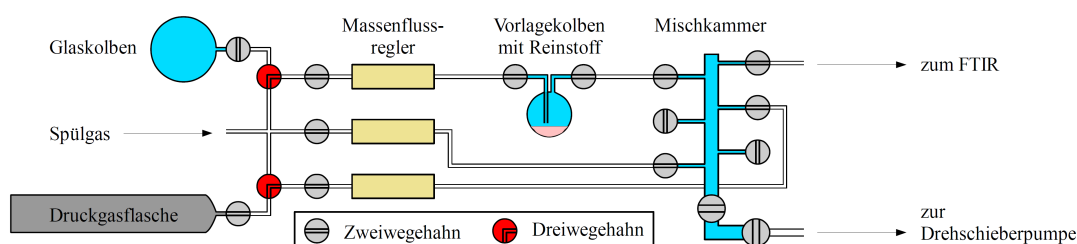


Abbildung 3.2: Vereinfachte schematische Darstellung der Gasmischeinheit mit nur drei der sieben Massenflussregler.

Es wird davon ausgegangen, dass in der Mischkammer bereits eine vollständige Mischung der Einzelkomponenten erfolgt. Bevor das Gasgemisch in die Reaktionskammer gelangt, durchströmt es eine FTIR- sowie eine 185nm-VUV-Messzelle, die eine Konzentrationsbestimmung der meisten verwendeten organischen Verbindungen in Echtzeit erlauben (siehe Abschnitt 3.1.1). Die Reaktionskammer selbst besteht aus zwei doppelwandigen Glasrohren, die über einen ausgehöhlten Metallquader von identischem Innendurchmesser verbunden sind. An den Stirnseiten befinden sich Metallelemente, die als Halterung für die Quarzglasfenster dienen und je zwei Schlauchanschlüsse aufweisen. Der eine Schlauchanschluss dient jeweils dazu, die Reaktionsgemische durch die Kammer zu leiten. Der andere ermöglicht es, die Fenster während der Experimente kontinuierlich mit Trägergas zu spülen. Es muss beachtet werden, dass sich durch die Fensterspülung die effektive Absorptionslänge reduziert. Die genauen Längenmaße finden sich in Ab-

bildung 3.3. Weiterhin verfügt der Metallquader über zwei weitere Flanschpaare in den beiden verbleibenden Raumachsen, die für die Implementierung des LIF-Systems notwendig sind (siehe Abschnitte 2.2.3 und 3.3). Nachdem das Gasgemisch den Reaktor durchströmt hat, wird es über ein Nadelventil von einer Vakuumpumpe abgesaugt. Ein Kapazitätsmanometer (MKS Baratron), das an den Metallquader angeschlossen ist, erlaubt die Messung des Kammerdruckes. Dieser kann – bei konstantem Gesamtfluss – über die Öffnungsweite des Nadelventils vor der Vakuumpumpe eingestellt werden. Darüber hinaus wird das Signal des Manometers in die Steuereinheit (MKS Multigascontroller 6478) der Massenflussregler eingespeist, die wiederum über die Variation des Trägergasflusses für eine Feinregelung und Stabilisierung des Kammerdruckes sorgt.

Um eine Anreicherung von Reaktionsprodukten in den Reaktionsmischungen zu vermeiden, ist es notwendig, die Pulsfrequenz des Photolyselasers und die Flussgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches so aufeinander abzustimmen, dass zwischen zwei Laserschüssen die Gasfüllung der Reaktionskammer vollständig ausgetauscht wird. Bei REYNOLDSzahlen  $Re$  zwischen 180 und 460 kann prinzipiell davon ausgegangen werden, dass die Reaktionskammer laminar durchströmt wird. Der Gaseinlass stellt aber eine Störung dar, an der sich Turbulenzen entwickeln können. Nach dem Passieren der Entwicklungslänge  $l_E$  wird die Strömung jedoch wieder laminar<sup>[58]</sup>.

$$l_E \approx 0,1 \cdot r_{RK} \cdot Re \quad (3.1)$$

Für eine turbulente Strömung gilt in grober Näherung, dass die mittlere Flussgeschwindigkeit an jedem Punkt in der Kammer konstant ist. Bei einer laminaren Strömung ist die Flussgeschwindigkeit in der – für die Experimente relevanten – Rohrmitte schneller als die mittlere Flussgeschwindigkeit, was zu kürzeren Austauschzeiten führen würde. Um den vollständigen Gasaustausch in der Reaktionskammer sicher zu gewährleisten, wird vom ungünstigeren Fall einer weitgehend turbulenten Strömung ausgegangen. Wie die Pulsfrequenz des Photolyselasers berechnet wurde, ist in Anhang B dargestellt.

### 3.1.1 Konzentrationsmessung

Wenn das Gasgemisch die Mischkammer verlässt, durchströmt es – bevor es in die Reaktionskammer einfließt – zunächst die externe Messzelle eines FTIR-Spektrometers sowie eine 185 nm-VUV-Absorptionszelle. Diese ermöglichen es, die Konzentration der meisten verwendeten organischen Verbindungen während der Experimente zu messen. Wegen

des Druckabfalls, der vor allem in den Schläuchen zwischen den unterschiedlichen Kammern auftritt, herrschen während der Experimente in der Reaktions- und den beiden Messkammern jeweils unterschiedliche Drücke. Zur Messung der Drücke in den beiden Messkammern kann ein Kapazitätsmanometer (MKS Baratron) mittels eines Dreiweghahns alternativ an die FTIR- oder VUV-Zelle angeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Temperatur in der Reaktionskammer und der IR-Messzelle jeweils der bekannten Labortemperatur entsprechen. Diese wird mittels eines Alkoholthermometers gemessen, das sich nahe der Reaktionskammer befindet.

Das verwendete FTIR-Spektrometer (Bruker Vector 22) arbeitet mit einem Siliziumcarbidstift (Globar) als IR-Lichtquelle und erlaubt den Betrieb einer externen Messzelle sowie eines externen IR-Detektors. In der vorliegenden Arbeit kamen eine Glaszelle von 45 cm Länge mit Siliziumfenstern sowie ein Flüssigstickstoff-gekühlter Quecksilbercadmiumtellurid-Detektor (InfraRed ID316/8) zur Anwendung. Die Spektren wurden im Wellenzahlbereich von 700 - 4000  $cm^{-1}$  bei einer Auflösung von 1  $cm^{-1}$  aufgezeichnet. Da Wasser und Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft stark im IR-Bereich absorbieren und die Messungen empfindlich stören können, wurde der gesamte IR-Lichtweg eingehäust und permanent mit Luft aus einem Lufttrockner (Balston 75-52 FT-IR Purge gas generator) gespült. Die Steuerung des Spektrometers sowie die Erstellung der Spektren erfolgt über die Software OPUS NT von Bruker<sup>[59]</sup>. Für die Konzentrationsbestimmung mittels IR-Spektroskopie sind Referenzspektren der betreffenden Substanzen nötig, die mit dem für die Experimente benutzten Spektrometer erstellt worden sein sollten, um Kalibrierungsproblemen zu entgehen.

Für die VUV-Absorptionsmessung wird eine Glaszelle von 33cm Länge mit Quarzglasfenstern verwendet. Als Lichtquelle dient eine Niederdruck-Quecksilberlampe (Penray), deren Emissionslinie bei 185nm mittels eines Interferenzfilters isoliert wird, die Detektion des transmittierten Lichtes erfolgt mit einer Photodiode. Eine baugleiche Referenzdiode detektiert das Licht, das von einem Strahlteiler, der sich zwischen Lichtquelle und Messzelle befindet, ausgekoppelt wird. Diese Anordnung erlaubt es, gleichzeitig die Lichtintensität vor und hinter der Absorptionszelle zu detektieren, was für die Berechnung der optischen Dichte unerlässlich ist (siehe Abschnitt 2.2.1). Der gesamte Aufbau befindet sich in einem mit Stickstoff gespülten Gehäuse, um das Eindringen von Luftsauerstoff zu vermeiden, der bei der verwendeten Wellenlänge ebenfalls absorbiert. Weil die Licht-

quelle die Messzelle erwärmt und die Zellentemperatur damit von der Temperatur des übrigen Experimentes abweicht, befindet sich ein Thermoelement in direktem Kontakt mit der Zellenwand, um die Zellentemperatur messen zu können.

## 3.2 Der Photolysestrahlengang

Alle Komponenten des Photolysestrahlengangs sind in Abbildung 3.1 schematisch in blauer Farbe dargestellt. Um radikalische Prozesse innerhalb der Reaktionsmischung einzuleiten (siehe Abschnitt 2.1), wird das Licht eines Nanosekunden-gepulsten Lasers über geeignete dichroitische Spiegel längs durch die Reaktionskammer und anschließend in einen Strahlfänger geleitet. Letzterer enthält einen Strahlteiler, der das Licht auf ein Joulemeter (Gentec ED-100A) sowie eine durch Drahtnetze geschützte Photodiode lenkt, die beide der Überwachung der Laserenergie dienen.

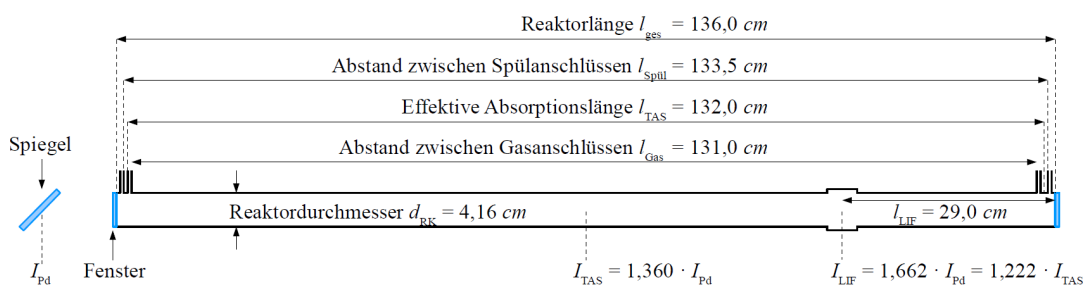


Abbildung 3.3: Überblick über die Längenmaße der Reaktionskammer und die Korrekturfaktoren für die Berücksichtigung der Excimerlaser-Divergenz. Dabei stehen  $I_{\text{LIF}}$  für die Intensität am LIF-Punkt,  $I_{\text{TAS}}$  für die über  $l_{\text{ges}}$  gemittelte Intensität und  $I_{\text{Pd}}$  für die Intensität am Reaktorausgang.

Zunächst stand für die Experimente ein Excimerlaser (Lambda Physik LPX 300) bereit, der – je nach Gasfüllung (XeF:  $351 \text{ nm}$ , KrF:  $248 \text{ nm}$ , ArF:  $193 \text{ nm}$ ) – bei verschiedenen Wellenlängen betrieben werden kann. Weil die Emission des Excimerlasers in einer Laserröhre von ungefähr einem Meter Länge entsteht und die Laserkavität nicht mittels hochreflektierender Spiegel konstruiert ist, weist dieser eine verhältnismäßig hohe Strahldivergenz auf. Aus denselben Gründen kann nicht vom Idealfall einer Punktlichtquelle ausgegangen werden, was es unmöglich macht, das Laserlicht unter Verwendung einer einfachen Linsenanordnung zu parallelisieren. Die Divergenz bewirkt, dass die Intensität des PhotolyseLasers am LIF-Punkt größer ist, als die über die gesamte Zellenlänge ge-



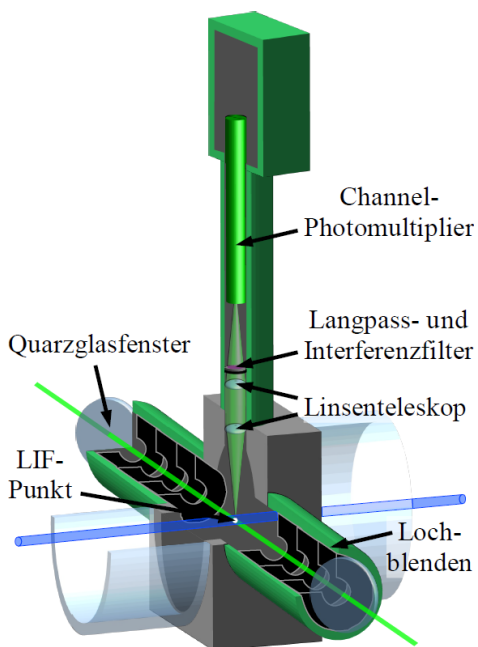
mittelte Laserintensität, was sich während der Experimente direkt in unterschiedlichen Radikaldichten äußert. Wie aus Kapitel 2 hervorgeht, sollten die Radikaldichten am LIF-Punkt und gemittelt über die Reaktionskammer aber unbedingt identisch sein. Um die wenigen mit dem Excimerlaser aufgenommenen Datensätze auswerten zu können, wurde die Divergenz durch eine einfache, auf dem Strahlensatz beruhende Abschätzung quantifiziert. Da der Excimerlaser – wie bereits erwähnt – keine punktförmige Lichtquelle ist, kann es sich dabei nur um eine sehr grobe Näherung handeln. Abbildung 3.3 zeigt die Korrekturfaktoren, mittels derer die Energiedichten an den verschiedenen relevanten Punkten in der Apparatur ineinander umgerechnet werden können.

Um der Divergenz-Problematik zu entgehen, ist das Experiment zusätzlich mit einem frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser (Quantel Brilliant B) als weiterem Photolyselaser ausgestattet worden. Dieser zeigt praktisch keine Divergenz und emittiert bei einer Wellenlänge von  $355\text{ nm}$ , was sich hervorragend für die in dieser Arbeit durchgeführte Chlorphotolyse eignet. Der Nd:YAG-Laser kann Strahlungsdichten erreichen, die zu Beschädigungen an den Spiegelbeschichtungen führen würden. Darüber hinaus besteht bei zu hohen Laserenergien die Möglichkeit, dass in der Reaktionsmischung Mehrphotonenprozesse stattfinden. Um beides zu vermeiden, wird der Strahldurchmesser des Nd:YAG-Lasers zunächst mittels einer einfachen Anordnung aus je einer Streu- und einer Sammellinse um den Faktor zwei oder drei aufgeweitet. Nachdem der aufgeweitete Laserstrahl mittels einer Irisblende auf einen Strahldurchmesser von gewöhnlich  $10\text{ mm}$  begrenzt worden ist, wird er in die Reaktionskammer eingekoppelt.

### 3.3 Der LIF-Strahlengang

Die bestehende PLP-TAS-Apparatur ist für die Detektion von OH-Radikalen mit einem neuen LIF-System ausgerüstet worden, dessen wichtigsten Komponenten in Abbildung 3.1 grün eingefärbt sind. Abbildung 3.4 zeigt detaillierter die Umgebung des Metallquaders, in dessen Mitte die Laser-induzierte Fluoreszenzanregung stattfindet. Für die Anregung der OH-(bzw. OD-)Radikale wird Laserlicht mit einer Wellenlänge von  $282,2\text{ nm}$  (bzw.  $287,7\text{ nm}$ ) benötigt, das in mehreren Schritten erzeugt wird. Ein Nanosekunden-gepulster, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Quantel Brilliant B) fungiert als Pumpquelle für einen Farbstofflaser (Lambda Physik ScanMate Pro), der – unter Verwendung von Rhodamin 6G in Methanol als Farbstoff – Licht mit einer Wellenlänge

von  $564,2\text{ nm}$  (bzw.  $575,4\text{ nm}$ ) erzeugt. Dieses durchläuft eine SHG-Einheit, in der es in einem BBO-Kristall (Lambda Physik SHG-Crystal BBO I) zur benötigten Wellenlänge



frequenzverdoppelt und anschließend mittels einer einfachen Kombination aus je einer Streu- und Sammellinse auf den dreifachen Radius aufgeweitet wird. Die Abtrennung der Fundamentalen erfolgt über einen Bandpassfilter (UG5,  $2\text{ mm}$ ) sowie zwei dichroitische Spiegel (Laseroptik HR  $282\text{ nm}$ , HT  $564\text{ nm}$ ), die das Licht zudem durch eine Irisblende von  $3\text{ mm}$  Öffnungsdurchmesser zur Reaktionskammer leiten. Ein Quarzglasfenster, das sich im  $45^\circ$ -Winkel im Strahlengang des Farbstofflasers befindet, koppelt einen kleinen Teil des Laserlichtes auf eine Photodiode (Centronic OSD100-1) aus, was die Überwachung der Laserintensität ermöglicht.

Abb. 3.4: Das neue LIF-System.

Der Metallquader verfügt in jeder Raumrichtung über ein Flanschpaar. In der Raumrichtung, in der er in die Reaktionskammer eingearbeitet ist, verläuft der Strahlengang des Photolyselasers. In der zweiten ist das LIF-Detektorsystems montiert, und in der dritten ist der Quader mit zwei identischen Metallrohren bestückt, die jeweils über ein im BREWSTERwinkel montiertes Quarzglasfenster, einen Schlauchanschluss für die Fensterspülung sowie mehrere hintereinander gestaffelte Lochblenden verfügen. Durch diese Rohre wird das LIF-Laserlicht so durch die Reaktionskammer gekoppelt, dass es am LIF-Punkt – also in der Mitte des Metallquaders – im rechten Winkel den Strahlengang des Photolyselasers kreuzt. Die Montage der Fenster im BREWSTERwinkel und die Lochblenden dienen dazu, Reflektionen an den Fenstern weitgehend zu unterbinden und Streulicht möglichst nicht in den Metallquader gelangen zu lassen. Das Detektorsystem besteht aus einer einfachen Teleskopoptik, die den LIF-Punkt auf der photoaktiven Schicht eines Channeltron-Photomultipliers (Perkin Elmer C1393) abbildet. Dieser ist durch einen Langpassfilter (WG305,  $3\text{ mm}$  oder BG25,  $1\text{ mm}$ ) sowie einen Interferenzfilter (Andover Corporation optical filter 307FS10-25) geschützt, die beide der Abschirmung elastisch gestreuten Laserlichtes dienen. Der Flansch gegenüber der Teleskopoptik ist mit einem Strahlfänger bestückt, der störendes Streulicht absorbieren soll.

Die Signale des Channeltron-Photomultipliers und der Photodiode werden mittels eines Boxcar-Integrators (Stanford Research Systems SR250) eingesammelt, der von einem Rechner ausgelesen wird. Die zeitliche Steuerung der Laser und des Boxcar-Integrators erfolgt durch einen rechnergestützten digitalen Vierkanal-Taktgeber (Quantum Composers 9514G-011).

## 3.4 Der UV-Absorptionsstrahlengang

Die Apparatur bietet ebenfalls die Möglichkeit, die Absorption transienter Spezies zeitaufgelöst aufzuzeichnen (TAS). Dazu stehen mit einer Xenon-Hochdrucklampe (Hamamatsu Xenon lamp L2174-01) sowie einer Deuteriumlampe (Hamamatsu) zwei breitbandige UV-VIS- bzw. UV-Lichtquellen zur Verfügung. Diese und die übrigen für die Aufnahme der TAS-Profile wichtigen Komponenten sind in Abbildung 3.1 in roter Farbe dargestellt. Die Selektion der Lichtquelle erfolgt über einen beweglichen Metallspiegel. Je eine Sammellinse hinter der Lichtquelle und vor einem Spaltmonochromator (Acton Research Corporation 500) sorgen dafür, dass die Lichtquelle optisch auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet wird. Zwischen beiden Linsen wird mittels zweier Irisblenden ein weitgehend paralleles Strahlenbündel von üblicherweise 4 - 6 mm Durchmesser selektiert, das über Metallspiegel – gegenläufig zum Photolyselaser – längs durch die Reaktionskammer geleitet wird. Am Ausgang des Spaltmonochromators befindet sich ein Photomultiplier, dessen Signal von einem Oszilloskop (Tektronix TDS 3014B) zeitaufgelöst ausgelesen und an einen Rechner weitergegeben wird. Somit können TAS-Profile nur bei einzelnen Wellenlängen aufgenommen werden. Die Auflösung des Monochromators hat bei allen Experimenten 0,8 nm (Halbwertsbreite) betragen. Die zeitliche Steuerung des Photolyselaser und des Oszilloskops erfolgt ebenfalls über den rechnergestützten digitalen Vierkanal-Taktgeber.

Es ist möglich, das Licht mittels eines weiteren beweglichen Metallspiegels direkt hinter der Reaktionskammer auszukoppeln und über eine Sammellinse auf einen weiteren Monochromator (Jobin Yvon H25) zu lenken, an dessen Ausgang sich ein Photodiodenarray (L.O.T. Oriel InstaSpec II PDA) befindet. Dies eröffnet die Möglichkeit, stabile Substanzen in die Reaktionskammer einzuleiten und deren UV-VIS-Spektren aufzunehmen. Mit dieser Anordnung lassen sich jedoch keine zeitaufgelösten Absorptionsprofile aufzeichnen.



# Teil II

## Ergebnisse



# Kapitel 4

## Experimentelle Vorarbeiten

### 4.1 Aufnahme von FTIR-Eichspektren

Für die Aufzeichnung der FTIR-Eichspektren wurde der Verbindungsschlauch von der IR- zur VUV-Zelle entfernt und der Ausgang der IR-Zelle mit einem  $10\text{Torr}$ -Druckmesskopf verschlossen. Die an die Mischkammer angeschlossene Drehschieberpumpe diente der Evakuierung der IR-Zelle (siehe Abbildung 3.2). Die Substanzen wurden als Reinstoff\* in einem Glasfinger oder -kolben vorgelegt und wenn möglich durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und anschließendes Auftauen entgast. Alle FTIR-Spektren  $Abs(\tilde{\nu})$  wurden nach einem festen Schema bei verschiedenen Drücken aufgezeichnet. Vor jeder Messung wurde die Apparatur je dreimal mit Stickstoff befüllt und wieder evakuiert, um an den Wänden adsorbierte Substanzspuren zu entfernen. War die Apparatur vollständig evakuiert, wurde der Druck  $p_0$  abgelesen. Anschließend wurde die IR-Zelle mit Drücken unter  $1\text{Torr}$  befüllt, der Druck  $p_1$  erneut notiert und die Messung gestartet. Nach Beendigung der Messung wurde ein weiteres Mal der Druck  $p_2$  abgelesen. Alle drei bis fünf Messungen wurde eine Nullmessung ohne Substanz durchgeführt, um bei der Bearbeitung der Spektren die Basisliniendrift und die veränderliche Absorption durch die variablen Wasserkonzentrationen im Spektrometergehäuse berücksichtigen zu können.

Manche Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck neigten dazu, sich an der Zellenwand abzulagern, wodurch sich ihr Partialdruck während einer Messung verringern konnte. Dieser Effekt wurde gewöhnlich durch einen Druckanstieg im Bereich von  $10^{-2}\text{Torr}$  überkompensiert, der darauf zurückzuführen war, dass sich der experimentelle Aufbau

---

\*Für die Vermessung von Hydroxyethanal wurde das Dimer 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan verwendet, das zur Monomerfreisetzung während der Experimente im Sandbad auf  $60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert wurde.

nicht vollständig abdichten ließ. Um den tatsächlichen mittleren Partialdruck der Substanz zu ermitteln, wurde die folgende Korrektur durchgeführt:

$$p_{\text{korr}} = p_1 - p_0 - \frac{(\Delta p_{\text{Drift},0} - \Delta p_{\text{Drift}})}{2} \quad (4.1)$$

Dabei stehen  $\Delta p_{\text{Drift}}$  und  $\Delta p_{\text{Drift},0}$  für die Druckanstiege während der Messungen mit bzw. ohne Substanz. Die Fehlerabschätzung für  $p_{\text{korr}}$  erfolgte konservativ: Zu einem geschätzten Ablesefehler von 2% wurde  $\Delta p_{\text{Drift}}$  hinzuaddiert, was wegen der Ableseschwierigkeiten und Bedenken hinsichtlich möglicher Restgasspuren angemessen erscheint.

$$dp_{\text{korr}} = 0,02 \cdot p_{\text{korr}} + \Delta p_{\text{Drift}} \quad (4.2)$$

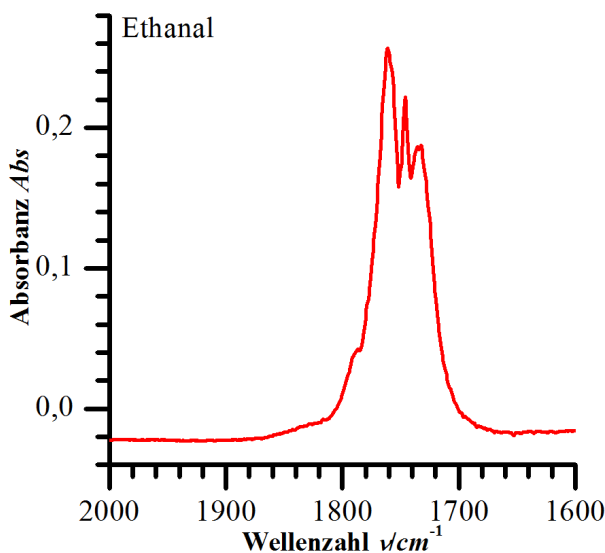


Abb. 4.1: Beispielhaftes FTIR-Eichspektrum.

Über die allgemeine Gasgleichung ließ sich daraus die Konzentration errechnen:

$$c_{\text{IR}} = p_{\text{korr}} \cdot \frac{N_{\text{A}}}{RT} \quad (4.3)$$

$$dc_{\text{IR}} = dp_{\text{korr}} \cdot \frac{N_{\text{A}}}{RT} \quad (4.4)$$

Der Fehler der Temperaturmessung ist dabei gegenüber dem Fehler der Druckmessung vernachlässigbar. Bei allen Substanzen skalierte die Signalhöhe linear mit der Konzentration, das LAMBERT-BEERSche Gesetz wurde also erfüllt. Laut Abschnitt 2.2.1 ist nur der Wellenzahlenbereich von  $1600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  nötig, um in

späteren Experimenten die Konzentrationen der Substanzen IR-spektroskopisch zu bestimmen. Entsprechende FTIR-Eichspektren  $Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu})$  wurden erhalten, indem jeweils alle  $N$  bei unterschiedlichen Drücken  $p_{\text{korr},n}$  aufgezeichneten FTIR-Absorptionsspektren  $Abs_n(\tilde{\nu})$  auf  $1 \text{ Torr}$  normiert und anschließend gemittelt wurden.

$$Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{N} \cdot \sum \frac{Abs_n(\tilde{\nu})}{p_{\text{korr},n}} \quad , \text{ mit } 1600 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 2000 \text{ cm}^{-1} \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.1 ist beispielhaft das Eichspektrum von Ethanal wiedergegeben. In Anhang G werden die basislinienkorrigierten IR-Spektren aller in dieser Arbeit vermessenen Chemikalien für den Wellenzahlenbereich von  $700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  präsentiert.



## 4.2 Bestimmung der Diffusionsratenkonstante

Die Strahlengänge des Photolyse- und des LIF-Lasers sowie der UV-VIS-Lichtquelle wurden mittels Irisblenden auf definierte Durchmesser eingengt. Es wurde also lediglich ein Teilvolumen des Gasgemisches photolysiert, und die Radikaldetektion fand in einem noch kleineren Volumen im Zentrum des Photolysates statt. Diese Zusammenhänge sind für die typischen experimentellen Bedingungen mit einem Photolysestrahldurchmesser von  $d_{\text{PLP}} = 10 \text{ mm}$  (blau), einem Analysestrahldurchmesser von  $d_{\text{TAS}} = 6 \text{ mm}$  (rot) und einem LIF-Strahldurchmesser von  $d_{\text{LIF}} = 3 \text{ mm}$  (grün) in Abbildung 4.2 maßstabsgetreu dargestellt. Diffusive Vorgänge, die in der Abbildung mit  $v_{\text{Diff}}$  angedeutet sind, bewirken einen Gasaustausch zwischen dem photolysierten und dem nicht photolysierten Gasvolumen. Dies führt letztlich zu einer Reduzierung der radikalischen Spezies im Analysevolumen, die in grober Näherung mit einer Ratenkonstante erster Ordnung – der Diffusionsratenkonstante  $k_{\text{D}}$  – beschrieben werden kann. Der Gasfluss durch das Innere des Reaktors erreichte höchstens einen

Wert von  $v_{\text{trans}} = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Messzeiten betragen meist  $\leq 12 \text{ ms}$  für TAS-Messungen und  $\leq 4 \text{ ms}$  für LIF-Messungen. Da  $v_{\text{trans}}$  im Wesentlichen eine Verschiebung des photolysierten Volumens entlang des Photolysestrahles bewirkt, sind in den betrachteten Zeiträumen kaum Komplikationen zu erwarten. Für die Aufnahme einzelner LIF-Messpunkte, die üblicherweise deutlich weniger als  $100 \text{ ns}$  in Anspruch nimmt, ist  $v_{\text{trans}}$  bedeutungslos.

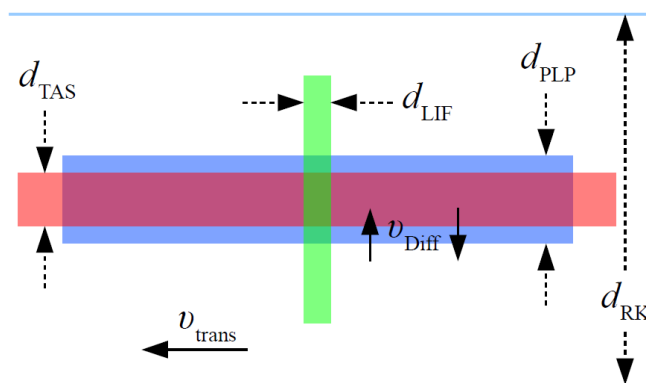
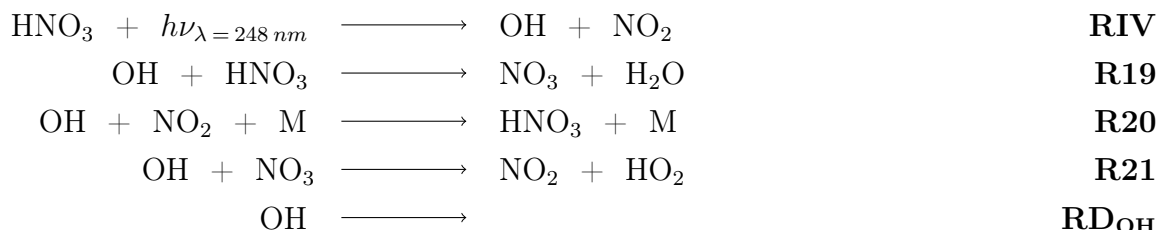


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Diffusionsproblematik. Den Gasaustausch zwischen dem photolysierten und dem nicht photolysierten Gasvolumen deutet  $v_{\text{Diff}}$  an.

Um die Größe von  $k_{\text{D}}$  für typische LIF- und TAS-Messungen abzuschätzen, wurde die Photolyse von Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  bei  $248 \text{ nm}$  untersucht. Dabei handelt es sich um ein sehr gut charakterisiertes chemisches System, das nur kurz umrissen werden soll<sup>[37,56,60,61]</sup>. Die  $248 \text{ nm}$ -Photolyse von  $\text{HNO}_3$  bewirkt die Bildung von  $\text{OH}$  und  $\text{NO}_2$ . Für die  $\text{OH}$ -Radikale stehen vier relevante Verlustkanäle offen: Die Reaktionen mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  sowie die Diffusion aus dem Detektionsvolumen heraus via  $\text{RD}_{\text{OH}}$ .



BROWN et al. legen dar<sup>[60]</sup>, dass sich die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentration bei hinreichend niedriger Photolyseenergie ( $c_0[\text{OH}] \ll c_0[\text{HNO}_3]$ ) analytisch durch die folgende Gleichung beschreiben lässt:

$$\ln\left(\frac{c[\text{OH}](t)}{c_0[\text{OH}]}\right) = \ln\left(\frac{\text{LIF}(t)}{\text{LIF}_0}\right) = -(k_{19} \cdot c[\text{HNO}_3] + k_{\text{D, LIF, OH}}) \cdot t = k' t \quad (4.6)$$

Nimmt man OH-LIF-Zeitprofile bei unterschiedlichen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen auf, so sich aus einer Auftragung von  $\ln(\text{LIF}(t))$  gegen  $t$  aus der Steigung die Konstante  $k'$  bestimmen lässt. Bei einer Auftragung von  $k'$  gegen  $c[\text{HNO}_3]$  kann  $k_{\text{D, LIF, OH}}$  als Achsenabschnitt der sich ergebenden Geraden abgelesen werden. Diese Methodik ist in der Veröffentlichung von BROWN et al. näher erläutert, weshalb hier aus Platzgründen auf weitere Ausführungen verzichtet werden soll. In Abbildung 4.3 sind die auf diese Weise für verschiedene Drücke bestimmten Werte von  $k_{\text{D, LIF, OH}}$  aufgeführt.

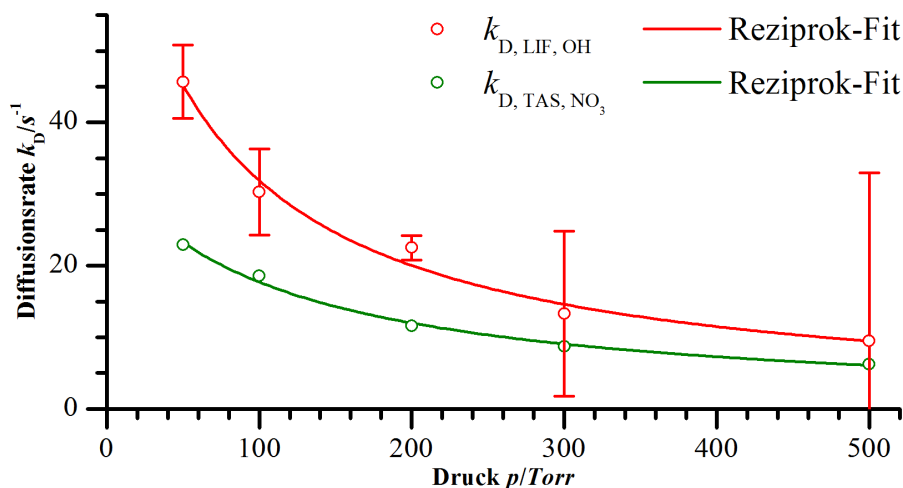
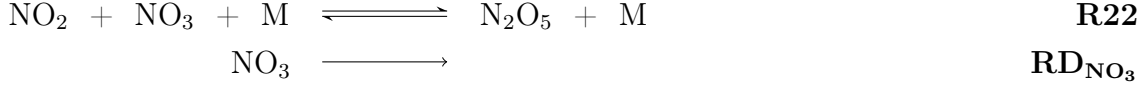


Abbildung 4.3: Experimentell bestimmte Werte von  $k_{\text{D}}$  für TAS und LIF. Die Messdaten lassen sich jeweils gut durch eine reziproke Funktion wiedergeben.

Es ist ebenfalls möglich, den zeitlichen Verlauf der  $\text{NO}_3$ -Konzentration via TAS bei  $662\text{ nm}$  zu bestimmen.  $\text{NO}_3$  wird über Reaktion R19 gebildet und besitzt unter den

experimentellen Bedingungen zwei wichtige Verlustkanäle, nämlich die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  und den diffusiven Verlust via  $\text{RD}_{\text{NO}_3}$ .



Durch Modellierung der  $\text{NO}_3$ -TAS-Profile mittels FACSIMILE lässt sich  $k_{\text{D}, \text{TAS}, \text{NO}_3}$  ermitteln. Die auf diese Weise für verschiedene Drücke errechneten Werte von  $k_{\text{D}, \text{TAS}, \text{NO}_3}$  sind ebenfalls in Abbildung 4.3 dargestellt.

Der Diffusionskoeffizient – und damit  $k_{\text{D}}$  – hängt in komplexer Weise von mehreren Parametern ab. Für die Diffusion einer Spezies X im Trägergas Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) gilt<sup>[62]</sup>:

$$k_{\text{D}, \text{X}} \sim \mu_{\text{N}_2\text{-X}}^{-0,5} \cdot \sigma_{\text{N}_2\text{-X}}^{-2} \cdot p^{-1} = \left( \frac{m_{\text{N}_2} \cdot m_{\text{X}}}{m_{\text{N}_2} + m_{\text{X}}} \right)^{-0,5} \cdot \left( \frac{\sigma_{\text{N}_2} + \sigma_{\text{X}}}{2} \right)^{-2} \cdot p^{-1} \quad (4.7)$$

Dabei bezeichnen  $m$  die Masse,  $\mu$  die reduzierte Masse und  $\sigma$  den Stoßquerschnitt. Der Index  $\text{N}_2\text{-X}$  kennzeichnet Parameter, die sich auf das Stoßpaar aus  $\text{N}_2$  und X beziehen. Die reziproke Druckabhängigkeit von  $k_{\text{D}, \text{LIF}}$  bzw.  $k_{\text{D}, \text{TAS}}$  lässt sich mittels mathematischer Anpassung der folgenden Funktion belegen.

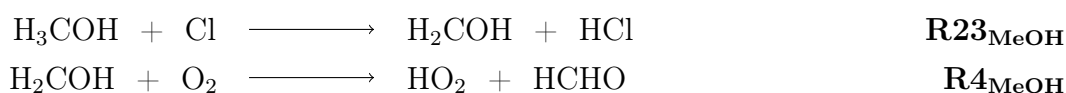
$$k_{\text{D}} = (a \cdot p + b)^{-1} \quad (4.8)$$

Dies wird durch die beiden Fitkurven in Abbildung 4.3 verdeutlicht. Die vorhandenen Literaturdaten legen nahe, dass sich  $\sigma_{\text{N}_2\text{-X}}$  für kleinere Moleküle mit bis zu zehn Atomen gewöhnlich im Bereich von  $3,2 - 4,1 \text{ \AA}$  bewegt<sup>[62]</sup>. Den mit  $\sigma_{\text{N}_2\text{-X}} = 3,2 \text{ \AA}$  kleinsten Wert weist  $\text{H}_2\text{O}$  auf, dessen Diffusionsverhalten das von OH laut LIU et al. gut wiedergibt<sup>[63]</sup>. Die Diffusion von OH erfolgt somit relativ schnell. Üblicherweise sind die Werte von  $\sigma_{\text{N}_2\text{-X}}$  für sehr kurzlebige Spezies nicht bekannt. Um dennoch die Diffusionsraten aller für die vorliegende Arbeit wichtigen Spezies in den entsprechenden kinetischen Simulationen berücksichtigen zu können, wurden die Diffusionsratenkonstanten – ausgehend von  $k_{\text{D}, \text{LIF}, \text{OH}}$  bzw.  $k_{\text{D}, \text{TAS}, \text{NO}_3}$  – unter Verwendung der reduzierten Massen abgeschätzt.  $\sigma_{\text{N}_2\text{-X}}$  fand also keine Beachtung, was hinsichtlich  $k_{\text{D}}$  zu einem Fehler von maximal 40 % geführt haben kann.

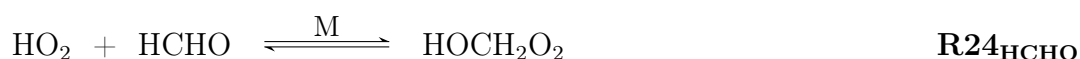
Für den Druckbereich von  $100 - 500 \text{ Torr}$ , in dem alle Messungen zu den Reaktionen von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  durchgeführt worden sind, werden  $k_{\text{D}, \text{LIF}, \text{OH}}$  und  $k_{\text{D}, \text{TAS}, \text{OH}}$  gut durch einen Wert von  $(20_{-13}^{+40}) \text{ s}^{-1}$  beschrieben. Insgesamt ist  $k_{\text{D}}$  damit so klein, dass es praktisch keinen Einfluss auf die in dieser Arbeit bestimmten Werte von  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $k_1$  hat.

### 4.3 Bestimmung der Gesamtradikaldichte

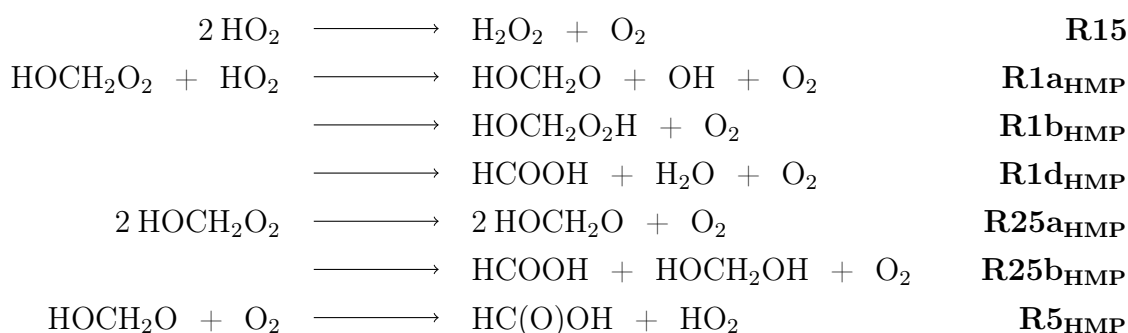
Mindestens einmal zu Beginn und am Ende eines Messtages wurden  $\text{H}_3\text{COH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemische photolysiert, um zu ermitteln, wie viele Radikale durch die  $\text{Cl}_2$ -Photolyse erzeugt wurden. Bei diesen Experimenten bilden sich Formaldehyd  $\text{HCHO}$  und  $\text{HO}_2$ :



Mittels TAS bei  $210\text{nm}$ , wo  $\text{HO}_2$  mit einem  $\sigma_{\text{HO}_2, 210\text{nm}}$  von  $4,15 \cdot 10^{-18} \text{cm}^{-2}$  absorbiert, wurde die zeitliche Entwicklung der optischen Dichte in der Reaktionsmischung vermessen. Mit dem Hydroxymethylperoxyradikal (HMP)  $\text{HOCH}_2\text{O}_2$  bildet sich im Gleichgewicht aus den Produkten der Photolyse ein weiteres Peroxyradikal, das ebenfalls bei  $210\text{nm}$  absorbiert ( $\sigma_{\text{HMP}, 210\text{nm}} = 2,97 \cdot 10^{-18} \text{cm}^{-2}$ <sup>[23]</sup>).



Die Reaktionen beider Peroxyspezies bewirken eine Abnahme der optischen Dichte mit der Zeit, da das Produkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit einem  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 210\text{nm}}$  von  $3,57 \cdot 10^{-19} \text{cm}^{-2}$ <sup>[37]</sup> nur schwach bei  $210\text{nm}$  absorbiert.



Aus den TAS-Profilen wurde die Gesamtradikaldichte nach dem Photolysepuls  $c[\text{Cl}](t_0)$  ermittelt, indem kinetische Simulationen des chemischen Systems durch Variation von  $c[\text{Cl}](t_0)$ <sup>†</sup> an die Messwerte angepasst wurden. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft zwei TAS-Profile, die nacheinander bei Durchmessern des Analysestrahls  $d_{\text{TAS}}$  von  $4\text{mm}$  bzw.  $6\text{mm}$  aufgezeichnet worden sind, und die dazu gehörigen Simulationen. Beide Zeitprofile sind praktisch identisch, was für eine hohe Homogenität des Photolyselasers und

<sup>†</sup>Tatsächlich wurde aus praktischen Gründen die Pulsenergie  $E_{\text{Laser}}$  des Photolyselasers variiert, die über die Gleichungen 2.17 und 2.18 mit  $c[\text{Cl}](t_0)$  zusammenhängt.

wenig Probleme aufgrund diffusiver Prozesse spricht. Für das Profil mit  $d_{\text{TAS}} = 6 \text{ mm}$  sind ebenfalls die simulierten optischen Dichten der Einzelkomponenten dargestellt. Offenbar ist  $\text{HO}_2$  für die kurzen Messzeiten der einzige relevante Absorber bei  $210 \text{ nm}$ . Der größte systematische Fehler bei dieser Methode zur Bestimmung von  $c[\text{Cl}](t_0)$  resultiert aus der Unsicherheit des Literaturwertes von  $\sigma_{\text{HO}_2, 210 \text{ nm}}$ , die mit  $\pm 15 \%$  ( $2\sigma$ ) angegeben wird<sup>[64]</sup>. Alle anderen systematischen und statistischen Fehler sind demgegenüber vernachlässigbar. Somit wird für  $c[\text{Cl}](t_0)$  ein Fehler von  $\pm 15 \%$  ( $2\sigma$ ) angenommen.

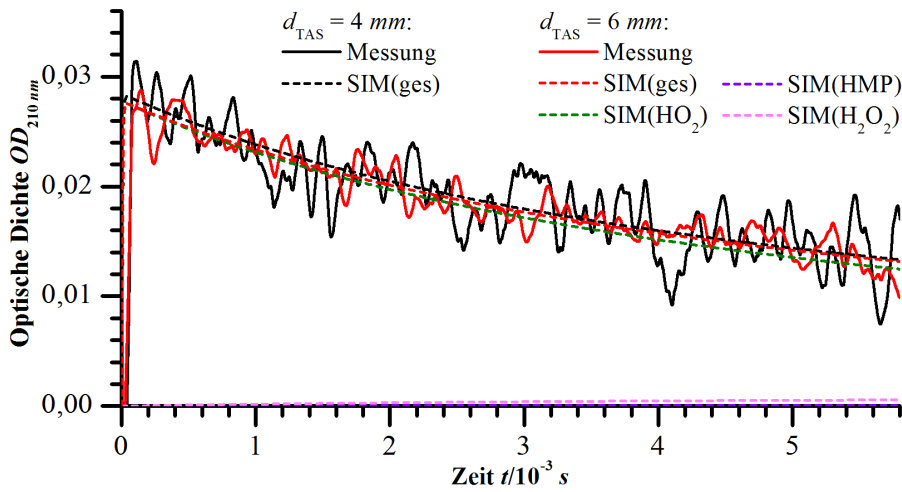
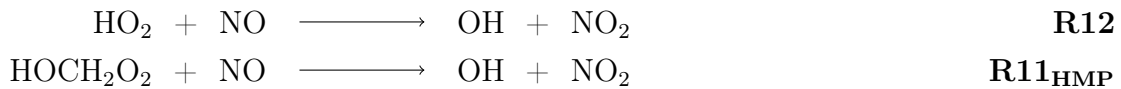


Abbildung 4.4: TAS-Profil und Simulationen zur Bestimmung von  $c[\text{Cl}](t_0)$  für zwei verschiedene Irisdurchmesser  $d_{\text{TAS}}$  im Analysestrahlengang.

## 4.4 Bestimmung des LIF-Eichfaktors

Um die LIF-Einheit zu eichen, wurde den  $\text{H}_3\text{COH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemischen  $\text{NO}$  zugesetzt. In diesem komplexeren System laufen weitgehend unverändert die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Reaktionen ab. Die Zugabe von  $\text{NO}$  bewirkt aber via R12 zusätzlich die Bildung von  $\text{OH}$  in wohldefinierter Ausbeute. Die Reaktion des sekundär gebildeten  $\text{HMP}$  mit  $\text{NO}$  hat auf den kurzen Zeitskalen der LIF-Messungen hingegen keine Bedeutung.



Die Hauptverlustkanäle für  $\text{OH}$  sind die Reaktionen mit  $\text{HO}_2$  und Methanol, die unter den üblichen experimentellen Bedingungen beide um jeweils zwei Größenordnungen

schneller sind als der diffusive Verlust von OH. Man beachte, dass die Reaktion von OH mit Methanol ( $R2_{\text{MeOH}}$ ) zwar weniger selektiv ist als die Reaktion von Cl mit Methanol ( $R23_{\text{MeOH}}$ ). Letztendlich führen aber beide Kanäle von  $R2_{\text{MeOH}}$  zu den gleichen Produkten wie  $R23_{\text{MeOH}}$ , nämlich Formaldehyd HCHO und  $\text{HO}_2$ . In den ersten Mikrosekunden nach dem Photolysepuls stellt die Reaktion von Cl mit  $\text{HO}_2$  eine weitere OH-Quelle dar.

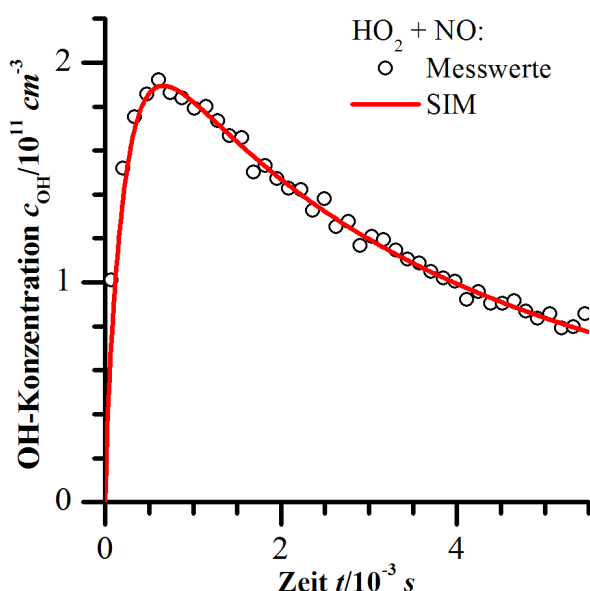
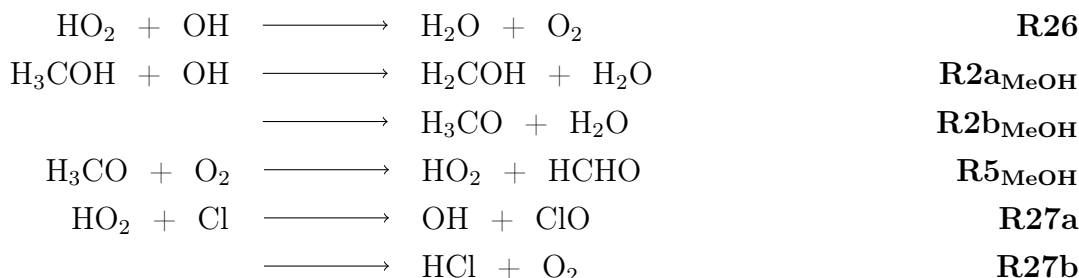


Abb. 4.5: LIF-Profil sowie Simulation zur Bestimmung des LIF-Eichfaktors  $f_{\text{Eich}}$ .

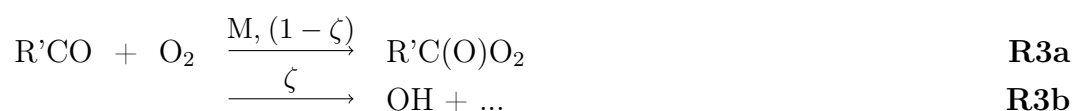
Um den Eichfaktor  $f_{\text{Eich}}$  zu bestimmen, wurde ein kinetisches Modell durch Variation von  $f_{\text{Eich}}$  an die gemessenen LIF-Profilen angepasst (siehe Abschnitt 2.3). In Abbildung 4.5 ist ein beispielhaftes LIF-Profil zusammen mit der zugehörigen Simulation dargestellt, wobei die y-Achse bereits mit  $f_{\text{Eich}}$  skaliert worden ist. Das verwendete Modell gibt die Krümmung der LIF-Profilen ohne weitere Anpassungen hervorragend wieder. Da die LIF-Profilen jeweils aus vielen Messpunkten bestehen, sind die statistischen Fehler dieser Methode verglichen mit den systematischen klein. Um letztere abzuschätzen, wurden

MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt. Dabei wurden die zwölf Eingangsparameter mit dem größten Einfluss auf das Ergebnis innerhalb ihrer  $2\sigma$ -Fehler variiert, nämlich die Methanol- und die NO-Konzentration, die Ratenkonstanten  $k2_{\text{MeOH}}$ ,  $k12$ ,  $k15$ ,  $k23_{\text{MeOH}}$ ,  $k26$ ,  $k27$  und  $k_D$ , die Verzweungsverhältnisse  $\frac{k2b_{\text{MeOH}}}{k2_{\text{MeOH}}}$  und  $\frac{k27a}{k27}$  sowie die Gesamtradikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$ . Die MONTE-CARLO-Simulation, die für das in Abbildung 4.5 dargestellte LIF-Profil angefertigt worden ist, wurde bereits in Abbildung 2.6 vorgestellt. Unter der Annahme einer GAUSS-Verteilung der MONTE-CARLO-Daten, ergibt sich für

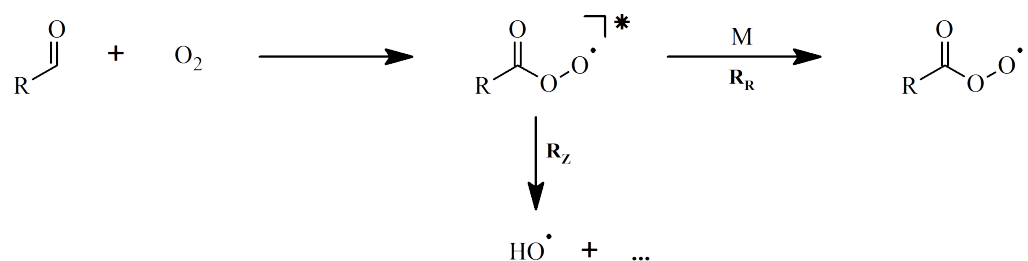
$f_{\text{Eich}}$  eine mittlere Unsicherheit von  $\pm 15\%$  ( $2\sigma$ ). Für alle Experimente wurde dasselbe NO-N<sub>2</sub>-Gemisch verwendet, dessen Konzentration absorptionspektroskopisch mit einer Unsicherheit von  $\pm 10\%$  bestätigt wurde. Dazu wurde das NO mit Ozon zu NO<sub>2</sub> oxidiert, das bei  $405\text{ nm}$  einen wohlbekanntem Querschnitt von  $5,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-19}\text{ cm}^2$ <sup>[56]</sup> aufweist.

## 4.5 Bestimmung der OH-Ausbeute aus $R + O_2$

Die Reaktionen von Acylradikalen R'CO mit molekularem Sauerstoff (R3) bilden nicht ausschließlich Peroxyradikale über den bereits beschriebenen Reaktionskanal R3a. Für einige R'CO konnte ein weiterer, druckabhängiger Reaktionskanal (R3b) nachgewiesen werden, der insbesondere bei niedrigen Drücken die Bildung von OH bewirkt<sup>[65-72]</sup>.



Potentiell stellt R3b eine Störquelle für Experimente zur Bestimmung der OH-Ausbeute von R1 dar, bei denen die RO<sub>2</sub> via R3 erzeugt werden. Diese Problematik konnte in der vorliegenden Arbeit durch die Radikalerzeugung mittels PLP weitgehend entschärft werden. Die anfangs gebildeten Cl-Atome wurden gewöhnlich in weniger als  $100\ \mu\text{s}$  in Peroxyspezies und – via R3b – in OH überführt. Damit war die OH-Erzeugung über R3b zeitlich von der OH-Bildung via R1a abgekoppelt, die auf der Zeitskala von *ms* vorstatten ging. Trotzdem scheint es sinnvoll, die OH-Ausbeute aus Reaktion R3b für zwei wichtige Acylradikale (H<sub>3</sub>CCO und HOCH<sub>2</sub>CO) zu bestimmen, zumal bisherige Studien zur Reaktion von H<sub>3</sub>CCO mit O<sub>2</sub> kein einheitliches Bild abgeben. So berichtet die Literatur für diese Reaktion von OH-Ausbeuten, die bis zu einem Faktor von vier variieren. Für HOCH<sub>2</sub>CO konnten in der Literatur keine Studien aufgefunden werden.



Bezüglich des zu Grunde liegenden Mechanismus geht man davon aus, dass die Reaktion von R'CO mit O<sub>2</sub> zunächst ein schwingungsangeregtes Peroxyradikal RO<sub>2</sub>\*<sup>\*</sup> bildet

(R<sub>B</sub>). Dieses kann entweder durch Stöße mit den Umgebungsmolekülen in den Grundzustand übergehen (R<sub>M</sub>, mit  $\frac{dc[\text{RO}_2^*](t)}{dt} = k_M \cdot c[\text{M}] \cdot c[\text{RO}_2^*](t)$ ) oder unter Bildung von OH zerfallen (R<sub>Z</sub>, mit  $\frac{dc[\text{OH}](t)}{dt} = k_Z \cdot c[\text{RO}_2^*](t)$ ). R3a entspräche dann den aufeinander folgenden Reaktionen R<sub>B</sub> und R<sub>M</sub>, R3b ginge zurück auf die Reaktionsfolge R<sub>B</sub> und R<sub>Z</sub>. Das Verzweigungsverhältnis  $\zeta$  von R3b ergäbe sich aus dem Verhältnis des OH-bildenden Kanals R<sub>Z</sub> zur Summe aller möglichen Reaktionspfade für RO<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Somit folgt:

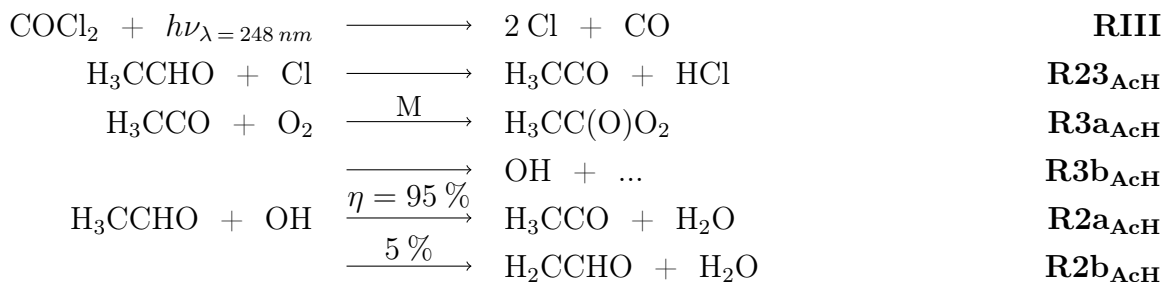
$$\zeta = \frac{k_Z \cdot c[\text{RO}_2^*](t)}{k_Z \cdot c[\text{RO}_2^*](t) + k_M \cdot c[\text{M}] \cdot c[\text{RO}_2^*](t)} = \frac{k_Z}{k_Z + k_M \cdot c[\text{M}]} \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{\zeta} = 1 + \frac{k_M}{k_Z} \cdot c[\text{M}] \quad (4.10)$$

Trägt man den Kehrwert von  $\zeta$  gegen  $c[\text{M}]$  auf, sollte sich demnach eine Gerade mit dem Achsabschnitt 1 ergeben, was einer OH-Ausbeute von 100 % bei  $p \rightarrow 0 \text{ Torr}$  entspräche. TYNDALL et al. konnten entsprechend hohe OH-Ausbeuten bei Drücken nahe 0 Torr für die Reaktion von H<sub>3</sub>CCO mit O<sub>2</sub> bestätigen<sup>[73]</sup>.

Für die Experimente, mit denen sich dieser Abschnitt befasst, ist ein anderer experimenteller Aufbau verwendet worden, der bereits eingehend in der Literatur beschrieben worden ist<sup>[74,75]</sup>. Das Experiment verfügt ebenfalls über ein PLP-LIF-System, ist aber nicht für TAS-Messungen ausgelegt, weshalb eine kleinere Reaktionskammer genutzt werden kann. Dies ermöglicht kürzere Austauschzeiten der Gasgemische in der Kammer und höhere Laserpulsraten als im PLP-LIF/TAS-System, was die Messzeiten erheblich verringert. Der Radikalerzeugung dient ein Excimerlaser (Coherent Compex Pro 210F), die übrigen Komponenten sind unverändert gegenüber dem veröffentlichten Aufbau.

Zur Vermessung des  $\zeta$ -Wertes der Reaktion von H<sub>3</sub>CCO mit O<sub>2</sub> wurden Gemische von Phosgen COCl<sub>2</sub> und Ethanal H<sub>3</sub>CCHO in N<sub>2</sub> oder Luft bei 248 nm photolysiert. Da Sauerstoff in R3 als Reaktand auftritt, wurde den Messungen in N<sub>2</sub> 1 % O<sub>2</sub> zugesetzt.





Das Schicksal von  $H_2CCHO$  findet keine Beachtung, da bei meist kleinen  $\zeta$ -Werten und  $\eta = 0,95$  weniger als 1% der Cl-Atome in  $H_2CCHO$  überführt wird. Wie die Herleitung in Anhang D darlegt, kann die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentration  $c[OH](t)$  über Gleichung 4.11 beschrieben werden.

$$c[OH](t) = \frac{\zeta k 2 3'_{AcH} \cdot c[Cl]_0}{(1 - \eta \zeta) k 2'_{AcH} - k 2 3'_{AcH}} \left( e^{-k 2 3'_{AcH} t} - e^{-(1 - \eta \zeta) k 2'_{AcH} t} \right) \quad (4.11)$$

Die gemessenen Zeitprofile wurde jeweils mit der folgenden einfacheren biexponentiellen Funktion mathematisch angenähert:

$$LIF(t) = f_{eich} \cdot c[OH](t) = s_{Cl} \left( e^{-a_{Cl1} t} - e^{-a_{Cl2} t} \right) \quad (4.12)$$

Über einen Koeffizientenvergleich mit Gleichung 4.11 lässt sich aus den Zeitprofilen das Produkt aus dem LIF-Eichfaktor  $f_{eich}$ , dem Verzweigungsverhältnis  $\zeta$  und der Cl-Konzentration direkt nach dem Photolysepuls  $c[Cl]_0$  bestimmen

$$f_{eich} \cdot \zeta \cdot c[Cl]_0 = \frac{a_{Cl2} - a_{Cl1}}{a_{Cl1}} \cdot s_{Cl} \quad (4.13)$$

Abbildung 4.6 zeigt in roter Farbe ein OH-LIF-Zeitprofil, das bei 100 Torr in  $N_2$  aufgezeichnet worden ist. Die rote Linie stellt die mathematisch an die Messdaten angepasste biexponentielle Funktion dar, die den Zeitverlauf offenbar gut beschreibt. Um das LIF-System zu eichen, wurden direkt vor oder nach den Messungen zur  $\zeta$ -Bestimmung Experimente durchgeführt, bei denen im Gasgemisch  $H_2O_2$  statt Phosgen verwendet wurde. Zudem wurde kein Ethanal beigemischt, die Messbedingungen blieben sonst aber unverändert. In Abbildung 4.6 wird ein entsprechendes OH-LIF-Profil in schwarzer Farbe wiedergegeben. Wie die schwarze Linie verdeutlicht, lässt sich das Zeitprofil gut mittels einer monoexponentiellen Funktion beschreiben:

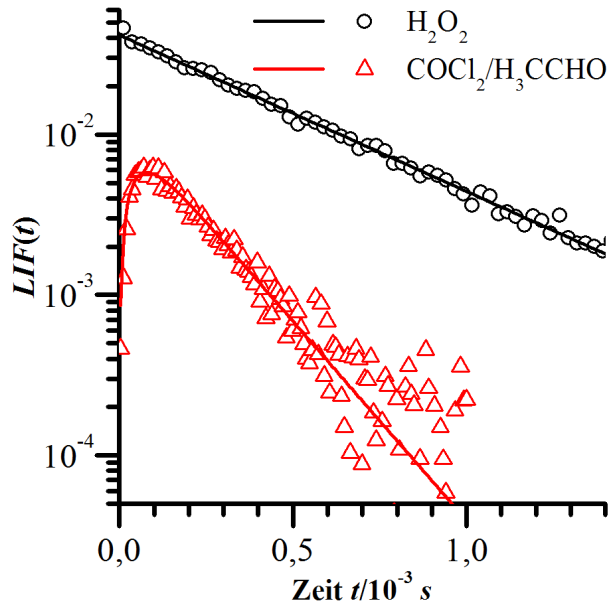
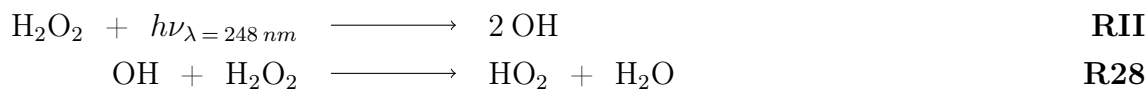


Abb. 4.6: OH-LIF-Profil zur Bestimmung von  $\zeta$  für die Reaktion  $R3b_{AcH}$ .

$$LIF(t) = f_{eich} \cdot c[OH](t) = s_{OH} \cdot e^{-a_{OH} t} \quad (4.14)$$

Dies liegt darin begründet, dass einerseits die OH-Bildung mittels gepulster Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf der Zeitskala der Experimente instantan erfolgt. Andererseits existiert mit der Reaktion von OH mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (R28) nur ein relevanter OH-Verlustkanal.



Aus diesem Reaktionsschema leitet sich für die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentration ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ab. Da die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration im Verlauf der Reaktion nahezu konstant bleibt, können  $k_{28}$  und  $c[\text{H}_2\text{O}_2](t)$  zur Ratenkonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{28}'$  zusammengezogen werden. Löst man die Differentialgleichung, so erhält man schließlich das integrierte Geschwindigkeitsgesetz 4.16.

$$-\frac{dc[\text{OH}](t)}{dt} = k_{28} \cdot c[\text{H}_2\text{O}_2](t) \cdot c[\text{OH}](t) = k_{28}' \cdot c[\text{OH}](t) \quad (4.15)$$

$$\implies c[\text{OH}](t) = c[\text{OH}]_0 \cdot e^{-k_{28}'t} \quad (4.16)$$

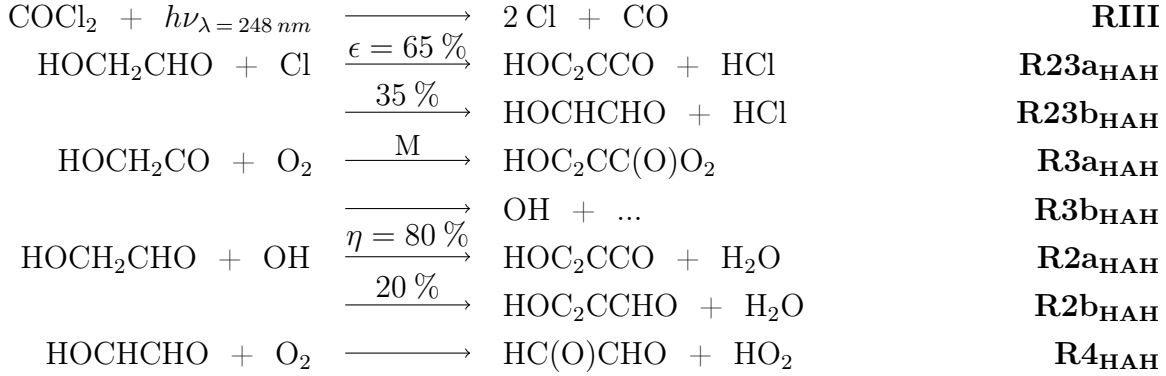
Über einen Koeffizientenvergleich mit Gleichung 4.14 lässt das Produkt von  $f_{\text{eich}}$  und der OH-Konzentration nach der Photolyse  $c[\text{OH}]_0$  aus den OH-LIF-Profilen zu ermitteln:

$$f_{\text{eich}} \cdot c[\text{OH}]_0 = s_{\text{OH}} \quad (4.17)$$

Zur Bestimmung von  $\zeta$  wurde das Verhältnis aus den Gleichungen 4.13 und 4.17 mit dem Quotienten aus  $c[\text{OH}]_{0, \text{rech}}$  und  $c[\text{Cl}]_{0, \text{rech}}$  multipliziert, bei denen es sich um die Werte von  $c[\text{OH}]_0$  und  $c[\text{Cl}]_0$  handelt, die mittels Gleichung 2.1 errechnet wurden. Während der kinetischen Messungen wurde in einer gesonderten Messzelle ( $l_{214} = 34,8\text{ cm}$ ) die Absorption des Gasgemisches bei  $214\text{ nm}$  detektiert. Über das LAMBERT-BEERSche Gesetz ließen sich daraus die Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{COCl}_2$  ermitteln. Weil beide Zeitprofile jeweils direkt hintereinander aufgezeichnet wurden, blieben die Laserenergie und damit  $n_{\text{Phot}}$  konstant.

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{f_{\text{eich}} \cdot \zeta \cdot c[\text{Cl}]_0}{f_{\text{eich}} \cdot c[\text{OH}]_0} \cdot \frac{c[\text{OH}]_{0, \text{rech}}}{c[\text{Cl}]_{0, \text{rech}}} = \frac{a_{\text{Cl}2} - a_{\text{Cl}1}}{a_{\text{Cl}1}} \cdot \frac{s_{\text{Cl}}}{s_{\text{OH}}} \cdot \frac{c[\text{OH}]_{0, \text{rech}}}{c[\text{Cl}]_{0, \text{rech}}} \\ &= \frac{a_{\text{Cl}2} - a_{\text{Cl}1}}{a_{\text{Cl}1}} \cdot \frac{s_{\text{Cl}}}{s_{\text{OH}}} \cdot \frac{1 - e^{-\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 248\text{ nm}} \cdot \frac{OD_{\text{H}_2\text{O}_2, 214\text{ nm}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 214\text{ nm}} \cdot l_{214}}}}{1 - e^{-\sigma_{\text{COCl}_2, 248\text{ nm}} \cdot \frac{OD_{\text{COCl}_2, 214\text{ nm}}}{\sigma_{\text{COCl}_2, 214\text{ nm}} \cdot l_{214}}}} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Um  $\zeta$  für die Reaktionen von  $\text{HOCH}_2\text{CO}$  mit  $\text{O}_2$  zu bestimmen, wurde  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  (HAH) anstelle von Ethanal unter ansonsten weitgehend unveränderten Messbedingungen verwendet. Die Messungen erfolgten in  $\text{N}_2$  mit  $2\text{ Torr}$   $\text{O}_2$ -Beimischung oder in Luft.



Die Reaktion von Cl mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  bewirkt nicht selektiv die erwünschte Abstraktion des aldehydischen H, sondern führt via **R23b<sub>HAH</sub>** ebenfalls zur Bildung von  $\text{HOCHCHO}$ <sup>[76,77]</sup>. Die nachfolgende Reaktion **R4<sub>HAH</sub>** verläuft bimolekular, sodass die Bildung eines angeregten Peroxyadduktes, das zu OH zerfallen könnte, in diesem Kanal nicht zu erwarten ist. Das Verzweigungsverhältnis  $\epsilon$  von Kanal **R23a<sub>HAH</sub>** muss aber bei der Herleitung von Gleichung 4.19 Beachtung finden (siehe Anhang D). Da bei niedrigen Gesamtradikaldichten in der Größenordnung von  $10^{12}\text{ cm}^{-3}$  gearbeitet wurde, sind die Reaktionen der radikalischen Spezies untereinander nicht von Bedeutung.

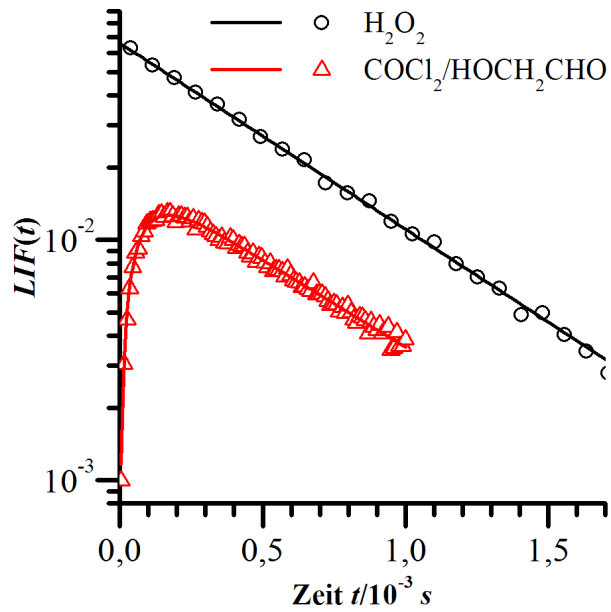


Abb. 4.7: OH-LIF-Profil zur Bestimmung von  $\zeta$  für die Reaktion **R3b<sub>HAH</sub>**.

$$c[\text{OH}](t) = \frac{0,65 \cdot \zeta k'_{23\text{HAH}} \cdot c[\text{Cl}]_0}{(1 - \eta\zeta)k'_{2\text{HAH}} - k'_{23\text{HAH}}} \left( e^{-k'_{23\text{HAH}}t} - e^{-(1-\eta\zeta)k'_{2\text{HAH}}t} \right) \quad (4.19)$$

In Abbildung 4.7 werden die Zeitprofile dargestellt, die bei einer Messung mit Hydroxyethanal sowie bei einer Eichmessung – jeweils in  $100\text{ Torr}$  Luft – aufgezeichnet wurden. Analog zu dem oben beschriebenen Vorgehen lässt sich auch für diese Zeitprofile eine Gleichung zur Berechnung von  $\zeta$  herleiten:

$$\zeta = \frac{a_{\text{Cl}2} - a_{\text{Cl}1}}{0,65 \cdot a_{\text{Cl}1}} \cdot \frac{s_{\text{Cl}}}{s_{\text{OH}}} \cdot \frac{1 - e^{-\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 248\text{ nm}} \cdot \frac{OD_{\text{H}_2\text{O}_2, 214\text{ nm}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 214\text{ nm}} \cdot l_{214}}}}{1 - e^{-\sigma_{\text{COCl}_2, 248\text{ nm}} \cdot \frac{OD_{\text{COCl}_2, 214\text{ nm}}{\sigma_{\text{COCl}_2, 214\text{ nm}} \cdot l_{214}}}} \quad (4.20)$$

Abbildung 4.8 zeigt die Auftragung von  $\zeta^{-1}$  gegen  $c[\text{M}]$  für beide R'CO. Innerhalb der Fehlergrenzen führen die Messungen in  $\text{N}_2$  bzw. Luft jeweils zu den gleichen Ergebnissen.

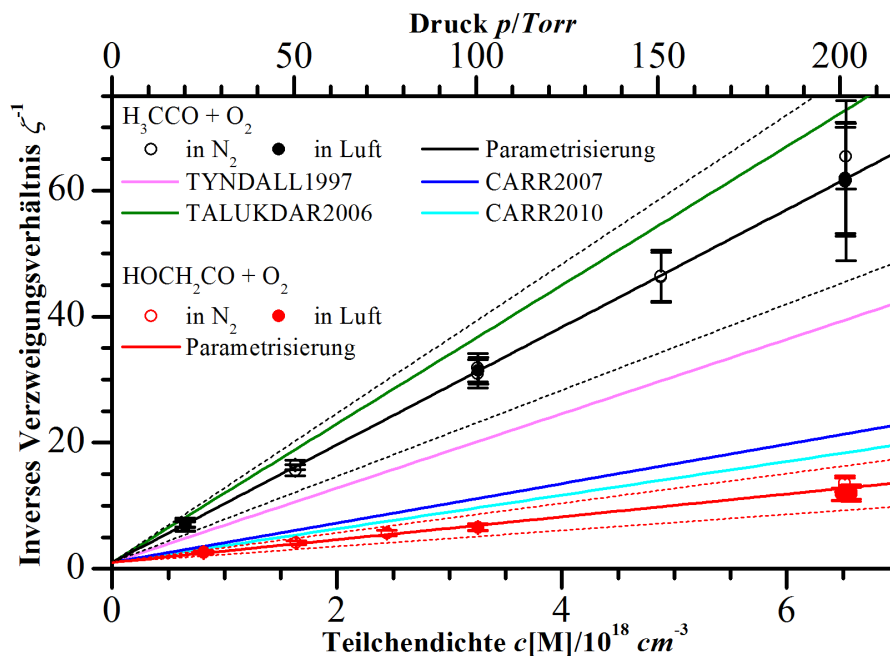


Abbildung 4.8: Auftragung des inversen Verzweigungsverhältnisses von R3b gegen  $c[\text{M}]$ . Die gepunkteten Linien geben jeweils den Gesamtfehler der Parametrisierungen an.

Der hier verwendete Ansatz weist nur wenige Fehlerquellen auf. An statistischen Fehlern sind die Unsicherheiten zu beachten, die sich bei der Anpassung der exponentiellen Funktionen an die Messdaten ergeben. Weitere statistische Unsicherheiten resultieren aus der Ablesungenauigkeit der optischen Dichten beider Radikalstarter. In Abbildung 4.8 sind die statistischen Fehler als Fehlerbalken eingezeichnet. Eine lineare Regressionsanalyse zeigt, dass die Daten Gleichung 4.10 innerhalb der statistischen Fehler ( $2\sigma$ ) erfüllen:

$$\zeta_{\text{H}_3\text{CCO}}^{-1} = 0,89 \pm 0,82 + (9,39 \pm 0,64) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot c[\text{M}] \quad (4.21)$$

$$\zeta_{\text{HOCH}_2\text{CO}}^{-1} = 1,25 \pm 0,27 + (1,71 \pm 0,14) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot c[\text{M}] \quad (4.22)$$

Die größten systematischen Fehler resultieren aus den Unsicherheiten, mit denen die Absorptionsquerschnitte der beiden Radikalstarter behaftet sind. Für die Auswertung wurden die evaluierten Werte von SANDER et al.<sup>[37]</sup> verwendet ( $\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 214 \text{ nm}} = (31,7 \pm 3,17) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{\text{COCl}_2, 214 \text{ nm}} = (11,4 \pm 2,28) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , für  $\sigma_{\text{RS}, 248 \text{ nm}}$  siehe Abschnitt 2.1). Die Exponenten in den Gleichungen 4.11 und 4.19 nehmen meist Werte im Bereich von  $10^{-4}$  an. Entwickelt man die e-Funktionen in TAYLOR-Reihen und

bricht jeweils nach dem zweiten Glied ab, so erhält man:

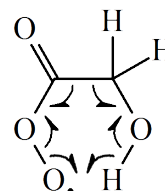
$$\zeta \approx \frac{a_{\text{Cl2}} - a_{\text{Cl1}}}{\epsilon \cdot a_{\text{Cl1}}} \cdot \frac{s_{\text{Cl}}}{s_{\text{OH}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 248 \text{ nm}} \cdot \sigma_{\text{COCl}_2, 214 \text{ nm}} \cdot OD_{\text{COCl}_2, 214 \text{ nm}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2, 248 \text{ nm}} \cdot \sigma_{\text{COCl}_2, 214 \text{ nm}} \cdot OD_{\text{H}_2\text{O}_2, 214 \text{ nm}}} \quad (4.23)$$

Demnach ist es möglich, die relativen systematischen Fehler von den vier Querschnitten und  $\epsilon$  sowie den statistischen Fehler geometrisch zum Gesamtfehler zu mitteln. In der zweiten Spalte von Tabelle 4.1 sind die Werte für  $\frac{k_M}{k_Z}$ , die sich aus der Anpassung von Gleichung 4.10 an die Messwerte ergeben, sowie ihr Gesamtfehler ( $2\sigma$ ) angegeben. Die Werte aus Tabelle 4.1 sind in Abbildung 4.8 als Geraden dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigt sich eine Übereinstimmung mit den Werten von TALUKDAR et al. Für die Werte von TYNDALL et al. sind zwar keine Angaben zum Fehler verfügbar, die Fehlergrenzen beider Messungen dürften sich aber überlagern. Es ist schwierig zu erklären, weshalb CARR et al. wiederholt deutlich höhere OH-Ausbeuten gemessen haben. Gründe mögen sich darin finden, dass in der ersten Studie zwar ein wenig komplexes chemisches System untersucht wurde, meist aber Signal-zu-Rausch-Verhältnisse kleiner 1 vorlagen, was zu Problemen geführt haben könnte. In der späteren Studie wurde mit der Photolyse von Aceton auf ein komplexes chemisches System zurückgegriffen.

Radikal	Diese Arbeit	TYNDALL et al. [65]*	TALUKDAR et al. [78]	CARR et al. [71]	CARR et al. [72]
H <sub>3</sub> CCO	9,3 ± 2,5	5,9	11 ± 2,5	3,59 ± 0,6	2,67 ± 1,4
HOCH <sub>2</sub> CO	1,81 ± 0,54				

Tabelle 4.1: Experimentelle Werte für  $\frac{k_M}{k_Z}$  in  $10^{-18} \text{ cm}^3$ . \*: Wert von CARR et al. korrigiert [71].

Die Steigung  $\frac{k_M}{k_Z}$  ist bei HOCH<sub>2</sub>CO deutlich kleiner und die OH-Ausbeute bei hohen Drücken entsprechend größer als im Falle von H<sub>3</sub>CCO. Selbst bei Normdruck werden demnach (1,8<sup>+0,7</sup><sub>-0,4</sub>) % des OH, das mit HOCH<sub>2</sub>CHO reagiert, direkt via R3b<sub>HAH</sub> regeneriert. Theoretische Studien<sup>[70,72]</sup> zur OH-Bildung aus H<sub>3</sub>CCO + O<sub>2</sub> ergaben, dass sich das H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub>\* erst in H<sub>2</sub>CC(O)O<sub>2</sub>H\* umlagern und dann – unter Bildung des hochgradig gespannten zyklischen Lactons H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – OH abspalten würde. Wie rechts dargestellt ist, kann für HOCH<sub>2</sub>CO hingegen – unter Beteiligung der OH-Gruppe – ein 6-gliedriger zyklischer Übergangszustand postuliert werden. Über diesen könnten in einem konzertierten Reaktionsschritt neben OH die energetisch wie entropisch günstigen Produkte HCHO und CO<sub>2</sub> gebildet werden, was eine höhere Zerfallsrate  $k_Z$  und damit den beobachteten größeren Wert für  $\frac{k_M}{k_Z}$  erwarten ließe. Diesen Mechanismus zu überprüfen, ging über den Fokus der vorliegenden Arbeit hinaus, wäre aber ein interessantes Ziel für theoretische Studien.





# Kapitel 5

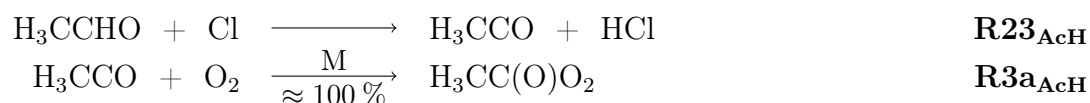
## Erste Studie:

## Revision von $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ (AcP)

Acetylperoxyradikale  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  entstehen in der Atmosphäre im Verlauf der Oxidation zahlreicher organischer Spurenstoffe<sup>[34]</sup>. Die wichtigsten Quellen sind der OH-initiierte Abbau von Ethanal  $\text{H}_3\text{CCHO}$  sowie die Photolyse von Propanon  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$ , die mit typischen troposphärischen Konzentrationen von 0 - 9 *ppbv* bzw. 0,1 - 18 *ppbv* zu den häufigsten organischen Spurenstoffen zählen<sup>[3,79]</sup>. Dieses Kapitel fasst alle Messungen zusammen, die mit AcP durchgeführt worden sind. Abschnitt 5.1 beschäftigt sich mit der Aufnahme des UV-Absorptionsspektrums von AcP. Die Experimente zur Bestimmung des Verzweigungsverhältnisses  $\alpha_{\text{AcP}}$  des OH-bildenden Kanals sowie der Ratenkonstanten  $k_{1\text{AcP}}$  von der Reaktion von AcP mit  $\text{HO}_2$  bzw.  $\text{DO}_2$  werden in Abschnitt 5.2 vorgestellt. In Abschnitt 5.3 werden die Experimente zur Bestimmung von  $\gamma_{\text{AcP}}$  präsentiert.

### 5.1 Das UV-Absorptionsspektrum von $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$

Um das UV-Absorptionsspektrum von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  (AcP) aufzunehmen, wurde der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{UV}}$  von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  bestimmt. Dazu wurden  $\text{H}_3\text{CCHO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemische bei 200 *Torr* photolysiert und TAS-Zeitprofile der optischen Dichte  $OD_{\text{ges}}(t)$  bei  $\lambda_{\text{TAS}}$  aufgezeichnet. In Abbildung 5.1 sind beispielhaft einige TAS-Profile dargestellt. Die Reaktion der photolytisch erzeugten Cl-Atome mit Ethanal  $\text{H}_3\text{CCHO}$  (AcH) führt selektiv zur Bildung von  $\text{H}_3\text{CCO}$ <sup>[48]</sup>, das mit Sauerstoff nahezu vollständig in AcP überführt wird (siehe Abschnitt 4.5).



Bei Ratenkonstanten<sup>[48]</sup> von  $k_{23_{AcH}} = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{3_{AcH}} = 5,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  konnte durch die Verwendung von  $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  AcH und  $3,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$   $O_2$  sichergestellt werden, dass beide Reaktionen in weniger als  $50 \mu\text{s}$  abgeschlossen waren. Anschließend nimmt die AcP-Konzentration – zunächst aufgrund der AcP-Selbstreaktion ( $k_{25_{AcP}} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]</sup>) – wieder ab. Die komplexe Folgechemie bewirkt die Bildung von  $H_3CO_2$  (MeP), das ebenfalls ins Reaktionsgeschehen eingreift.

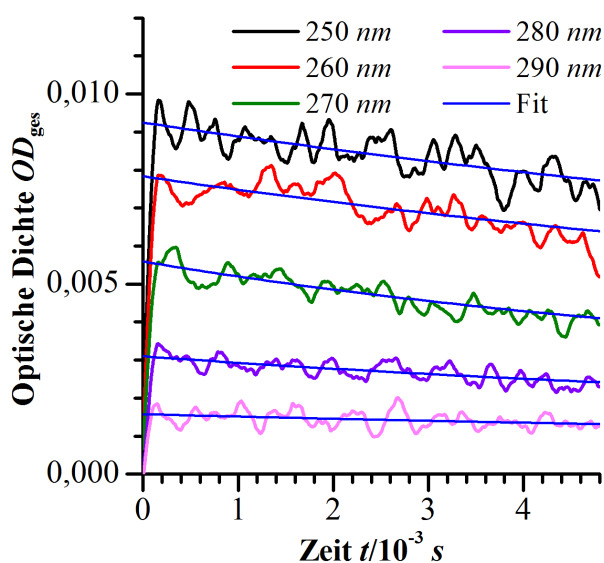
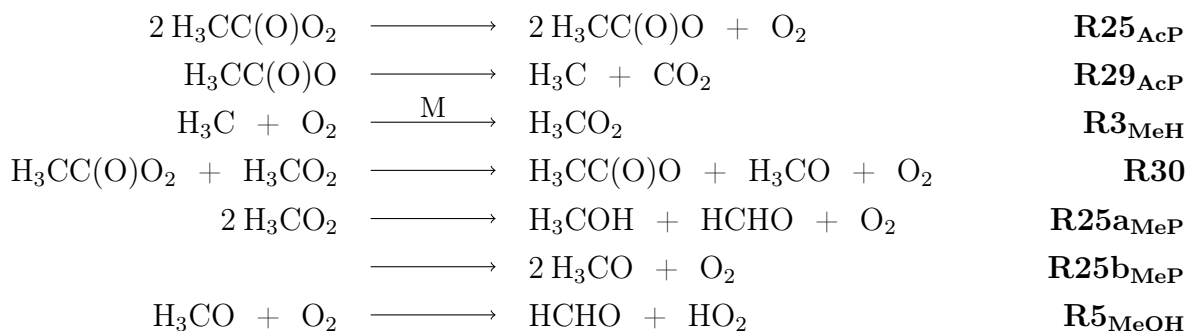


Abb. 5.1: TAS-Profilen und Fitkurven zur  $\sigma_{UV}$ -Bestimmung bei verschiedenen  $\lambda_{TAS}$ .

Sich anschließende Reaktionen spielen auf der kurzen Zeitskala der PLP-Experimente keine Rolle.  $HO_2$  und MeP weisen im betrachteten Wellenlängenbereich von 220 - 290 nm eine, AcP zwei Absorptionsbanden auf, sodass alle drei einen Beitrag zur gemessenen Gesamtabsorption leisten. Da die Ratenkonstanten und Verzweungsverhältnisse der Peroxyradikalreaktionen meist nicht gut bekannt sind, wurden zur  $\sigma_{UV}$ -Bestimmung für AcP keine FACSIMILE-Simulationen durchgeführt. Statt dessen wurde einer Extrapolation der Zeitprofile nach  $t_0$  der Vorzug gegeben. Im vorliegenden Fall geht die optische Dichte nahe  $t_0$  nämlich allein auf die Absorption von AcP zurück. Damit gilt für kurze Reaktionszeiten  $OD_{ges} \approx OD_{AcP}$ . Für die Extrapolation kam das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für Selbstreaktionen zweiter Ordnung<sup>[52]</sup> zur Anwendung:

$$\frac{1}{c[AcP](t)} - \frac{1}{c[AcP](t_0)} = 2 \cdot k \cdot t \quad (5.1)$$



Ersetzt man darin mittels Gleichung 2.4 die Konzentration durch die optische Dichte, so folgt für kurze Reaktionszeiten:

$$\frac{1}{OD_{AcP}(t)} - \frac{1}{OD_{AcP}(t_0)} = \frac{2 \cdot k}{\sigma_{UV} \cdot l_{TAS}} \cdot t = k' \cdot t \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{OD_{ges}(t)} - \frac{1}{OD_{ges}(t_0)} = k' \cdot t \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.1 sind die Fitkurven dargestellt, die durch die Anpassung von Gleichung 5.3 an die jeweiligen TAS-Profile erhalten worden sind. Aus den Achsabschnitten der Fitkurven erhält man jeweils für den Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_{UV} = \frac{OD_{ges}(t_0)}{c[AcP](t_0) \cdot l_{TAS}} = \frac{OD_{ges}(t_0)}{c[Cl](t_0) \cdot l_{TAS}} \quad (5.4)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass wegen der hohen verwendeten  $H_3CCHO$ -Konzentrationen sämtliche Cl-Atome in AcP umgewandelt werden.  $c[AcP](t_0)$  entspricht demnach der Gesamtradikaldichte  $c[Cl](t_0)$ , die – wie in Abschnitt 4.3 dargestellt – messbar ist.

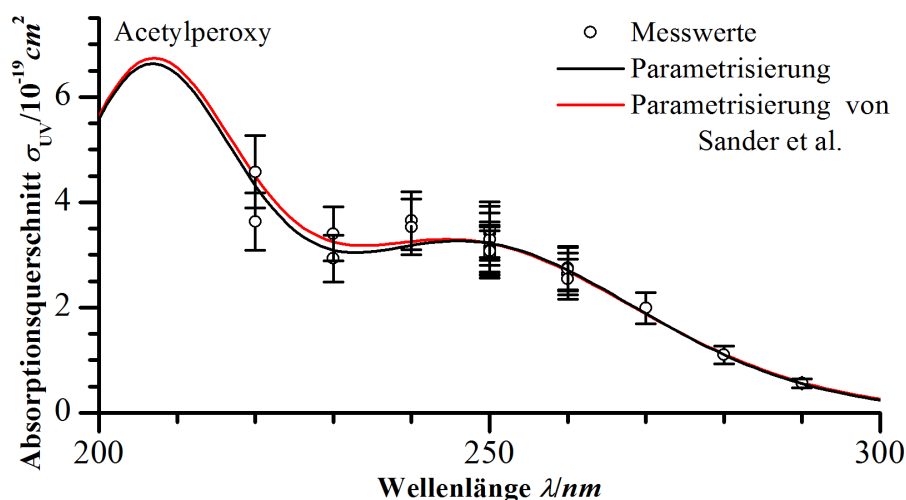


Abbildung 5.2: UV-Absorptionsspektrum von  $H_3CC(O)O_2$ . Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit dem evaluierten Spektrum von SANDER et al. [37].

Sämtliche im Verlauf dieser Studie für den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{UV}$  gemessenen Werte sind in Abbildung 5.2 gegen die Wellenlänge aufgetragen worden. Die experimentellen Unsicherheiten der einzelnen Messpunkte setzen sich jeweils aus dem statistischen Fehler, der sich bei der Extrapolation zum Zeitnullpunkt ergibt, sowie der Unsicherheit in  $c[Cl](t_0)$  zusammen. Gewöhnlich werden die Absorptionsbanden der Peroxyradikale

mittels einer von MARIĆ et al. vorgeschlagenen semiempirischen GAUSSschen Verteilungsfunktion parametrisiert<sup>[23,37,64,80]</sup>. Für zwei Absorptionsbanden lautet diese:

$$\sigma_{UV}(\lambda) = \sigma_{UV, \max 1} \cdot e^{-a_1 \left[ \ln\left(\frac{\lambda_{\max 1}}{\lambda}\right) \right]^2} + \sigma_{UV, \max 2} \cdot e^{-a_2 \left[ \ln\left(\frac{\lambda_{\max 2}}{\lambda}\right) \right]^2} \quad (5.5)$$

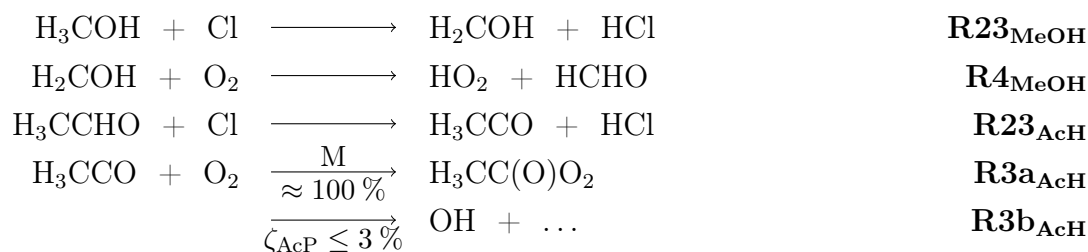
Da nur TAS-Profile bei Wellenlängen  $\geq 220 \text{ nm}$  aufgezeichnet worden waren, wurden die Parameter der kurzwelligen Absorptionsbande bei der Parametrisierung der Messwerte auf den Literaturwerten fixiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Innerhalb der Fehler (zwei Standardabweichungen) zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem evaluierten Absorptionsspektrum von SANDER et al.<sup>[37]</sup>.

	$\sigma_{UV, \max 1}/\text{cm}^2$	$a_1$	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\sigma_{UV, \max 2}/\text{cm}^2$	$a_2$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$
Messwerte	$6,29 \cdot 10^{-18} \ddagger$	$168,0 \ddagger$	$206,0 \ddagger$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}$	$69 \pm 15$	$247,1 \pm 3,2$
Literatur <sup>[37]</sup>	$6,29 \cdot 10^{-18}$	168,0	206,0	$3,26 \cdot 10^{-18}$	64,2	246,1

Tabelle 5.1: Parametrisierung des UV-Absorptionsspektrums von AcP. Die mit  $\ddagger$  bezeichneten Parameter wurden während der mathematischen Anpassung auf den Literaturwerten<sup>[37]</sup> festgehalten. Als Fehler sind jeweils zwei Standardabweichungen angegeben.

## 5.2 Bestimmung von $k1_{\text{AcP}}$ und $\alpha_{\text{AcP}}$

Um die Ratenkonstante  $k1_{\text{AcP}}$  und das Verzweigungsverhältnis  $\alpha_{\text{AcP}}$  der Reaktion von  $H_3CC(O)O_2$  mit  $HO_2$  zu bestimmen, sind  $H_3CCHO/H_3COH/Cl_2/O_2/N_2$ -Gemische bei Raumtemperatur photolysiert worden. Die Reaktionen von Cl mit  $H_3COH$  und  $H_3CCHO$  bewirken dabei die Bildung von  $HO_2$  und AcP:

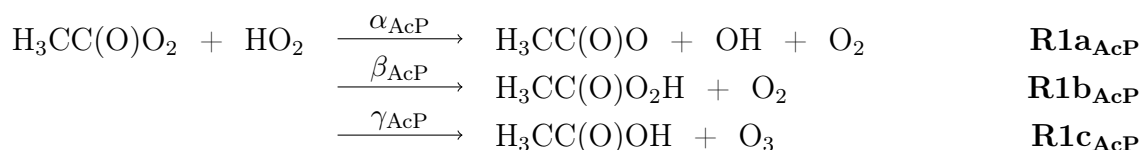


Dabei wurden die Konzentrationen beider Radikalvorläufer und die  $O_2$ -Konzentration derart gewählt, dass die initial gebildeten Cl-Atome in weniger als  $50 \mu\text{s}$  nahezu vollständig in Peroxyspezies überführt wurden. Auf der Zeitskala der Experimente kann man also in guter Näherung von einer instantanen Bildung der Peroxyspezies zum Zeitnullpunkt  $t_0$  ausgehen. Das Verhältnis  $\frac{c[HO_2](t_0)}{c[AcP](t_0)}$  beider Peroxyradikale zum Zeitnullpunkt ergibt sich

dann aus den Verhältnissen der Vorläuferkonzentrationen und der Ratenkonstanten von R23<sub>MeOH</sub> ( $k_{23MeOH} = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [48]) und R24<sub>AcH</sub> ( $k_{24AcH} = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [48]):

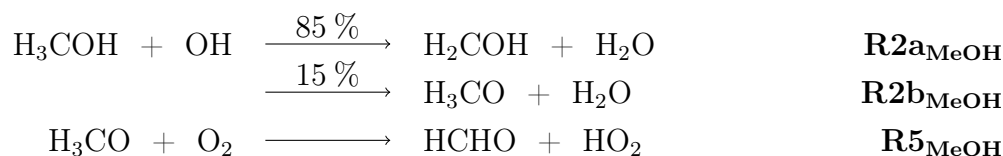
$$\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)} = \frac{k_{23MeOH}}{k_{24AcH}} \cdot \frac{c[\text{MeOH}]}{c[\text{AcH}]} = 0,688 \cdot \frac{c[\text{MeOH}]}{c[\text{AcH}]} \quad (5.6)$$

Wie bereits hinlänglich beschrieben wurde, bewirkt die Reaktion beider Peroxyspezies die Bildung von OH mit dem Verzweigungsverhältnis  $\alpha_{AcP}$ .

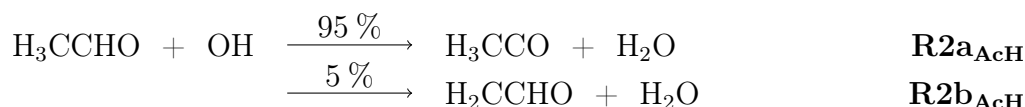


Für die OH-Radikale existieren drei Hauptverlustkanäle:

- Die Reaktion mit Methanol ( $k_{2MeOH} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [48]), die letztlich via R4<sub>MeOH</sub> und R5<sub>MeOH</sub> HO<sub>2</sub> regeneriert.



- Die Reaktion mit Ethanal ( $k_{2AcH} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [48]), die über R3a<sub>AcH</sub> praktisch vollständig in die Bildung von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> mündet.



- Die Reaktion mit HO<sub>2</sub> ( $k_{26} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [56]), die beide radikalischen Spezies in geschlossenschalige Verbindungen überführt.



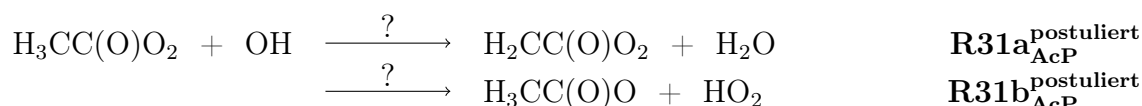
Die Reaktion R31<sub>AcP</sub> von OH mit AcP stellt einen weiteren OH-Verlustkanal dar, für den aber weder Informationen zur Kinetik noch zur Produktverteilung verfügbar sind:




---

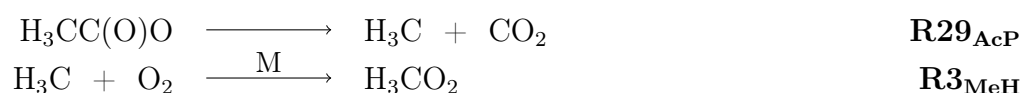
\* $\sum k_{\text{OH-Verlust}}$  bezeichnet die Summe aus den Ratenkonstanten pseudo-erster Ordnung aller OH-Verlustkanäle:  $\sum k_{\text{OH-Verlust}} = k_{2MeOH} \cdot c[\text{MeOH}] + k_{2AcH} \cdot c[\text{AcH}] + k_{26} \cdot c[\text{HO}_2] + k_{31AcP} \cdot c[\text{AcP}] + \dots$

Nimmt man für  $k_{31_{AcP}}$  – analog  $k_{26}$  – einen Wert von  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, sollte bei den hier vorgestellten Experimenten zum Zeitpunkt der maximalen AcP-Konzentration ( $\approx t_0$ ) nur  $1,0 \% \leq \frac{k_{31_{AcP}} \cdot c[AcP]}{\sum k_{OH\text{-Verlust}}} \leq 8,5 \%$  (im Mittel 3,5 %) des OH über diesen Kanal reagiert haben\*.  $R_{31_{AcP}}$  kann nicht über denselben Mechanismus – H-Abstraktion unter Bildung von  $H_2O$  und einer O=O-Doppelbindung – verlaufen wie R26. In Frage kommen vielmehr die Spaltung einer C-H-Bindung unter Erzeugung eines CRIEGEE-Intermediates ( $H_2CC(O)O_2$ ) und die Übertragung des äußeren Peroxysauerstoffatoms auf das OH.

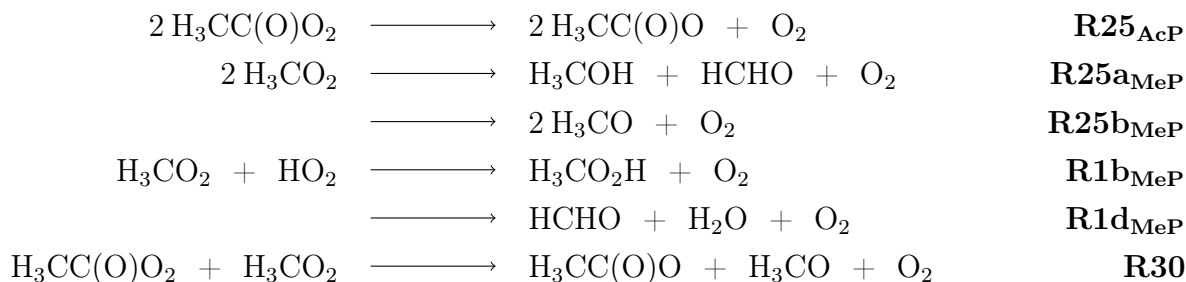


Laut der IUPAC<sup>[48]</sup> nehmen die Ratenkonstanten der zu  $R_{31a}^{\text{postuliert}}_{AcP}$  analogen OH-vermittelten C-H-Bindungsspaltung sowie der  $R_{31b}^{\text{postuliert}}_{AcP}$  entfernt vergleichbaren Reaktionen von  $HO_2$  mit  $RO_2$  maximal Werte im Bereich von  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an. Demnach sollte  $R_{31_{AcP}}$  langsamer sein als R26, womit der Einfluss von  $R_{31_{AcP}}$  in der obigen Betrachtung überschätzt worden wäre. Deshalb und weil der gemessene Wert von  $k_{1a_{AcP}}$  nicht von  $\frac{k_{31_{AcP}} \cdot c[AcP]}{\sum k_{OH\text{-Verlust}}}$  abhängt (siehe Abbildung 5.7), wurde  $R_{31_{AcP}}$  nicht in das kinetische Modell des chemischen Systems aufgenommen. Die Reaktionen von OH mit Essigsäure  $H_3CC(O)OH$ , Peressigsäure  $H_3CC(O)O_2H$  und HCHO sowie die OH-Selbstreaktion hatten keinerlei Bedeutung als Verlustkanäle für OH. Die beiden letztgenannten wurden bei der Erstellung des kinetischen Modells trotzdem berücksichtigt.

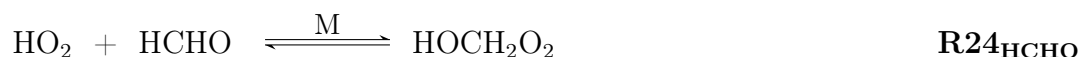
Als Produkt von R1a entsteht  $H_3CC(O)O$ , das praktisch instantan in  $CH_3$  und  $CO_2$  zerfällt. Durch die Addition  $O_2$  an  $CH_3$  bildet sich mit  $H_3CO_2$  (MeP) ein weiteres  $RO_2$ .



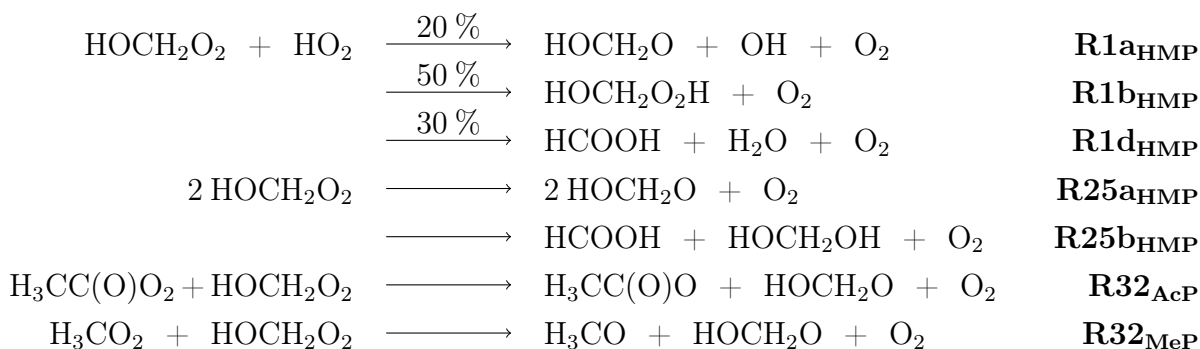
Sämtliche Selbst- und Kreuzreaktionen von AcP, MeP und  $HO_2$  – also  $R_{1_{AcP}}$  und die im folgenden dargestellten Reaktionen – wurden im kinetischen Modell berücksichtigt.



Mit HMP  $HOCH_2O_2$  bildet sich durch Addition von  $HO_2$  an Formaldehyd eine vierte Peroxyspezies. Formaldehyd entsteht nahe  $t_0$  – als Nebenprodukt der  $HO_2$ -Bildung – in einer Menge, die in grober Näherung zwei Größenordnungen kleiner ist als die Methanol- und eine Größenordnung kleiner als die Ethanalkonzentration.

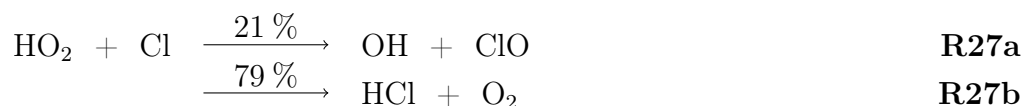


Die Bildung von HMP ist von Bedeutung, da die Reaktion von HMP mit  $HO_2$  20 % OH bildet<sup>[15]</sup>. Mit  $k_{24_{HCHO}} = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ist die HMP-Bildungsrate bei einer Zerfallsrate von  $k_{-24_{HCHO}} = 150 \text{ s}^{-1}$  langsam<sup>[48]</sup>. Die HMP-Konzentration und die OH-Bildung via  $R1a_{HMP}$  blieben daher auf der Zeitskala der hier vorgestellten Experimente klein. Dennoch wurden diese Reaktion, die HMP-Selbstreaktion und die Kreuzreaktionen mit den übrigen Peroxyradikalen in das kinetische Modell aufgenommen.



Für die Kreuzreaktionen  $R32_{AcP}$  und  $R32_{MeP}$  sind weder die Ratenkonstanten noch die Produktverteilungen bekannt. Vereinfachend wurde daher angenommen, dass nur ein oxyradikalbildender Kanal existiere. Laut LIGHTFOOT et al. liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Kreuzreaktionen immer zwischen denen der zugehörigen Selbstreaktionen<sup>[23]</sup>. BOYD et al. fassen in ihrem Übersichtsartikel<sup>[55]</sup> Beobachtungen zusammen, nach denen die Ratenkonstanten aller bekannten Kreuzreaktionen mit AcP nahe  $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  lägen. Die Geschwindigkeitskonstanten von Kreuzreaktionen mit MeP würden gewöhnlich durch das doppelte geometrische Mittel der Selbstreaktionsratenkonstanten hinreichend angenähert. In der vorliegenden Arbeit wurde grundsätzlich auf das arithmetische Mittel zurückgegriffen. Bei Zahlenwerten von  $k_{25_{AcP}} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{25_{MeP}} = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{25_{HMP}} = 7,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ergeben sich damit Werte für  $k_{32_{AcP}}$  von  $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und für  $k_{32_{MeP}}$  von  $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , was gut

mit den Beobachtungen von BOYD et al. im Einklang steht<sup>†</sup>. Für die Werte von  $k_{25_{AcP}}$  und  $k_{25_{AcP}}$  wurde jeweils ein Faktor von drei als Unsicherheit angenommen. Um Selbst- und Kreuzreaktionen der  $RO_2$  zu unterdrücken, wurde meist mit einem deutlichen  $HO_2$ -Überschuss gearbeitet (siehe Tabelle 5.2). Unter diesen Bedingungen dominieren die Reaktionen der  $RO_2$  mit  $HO_2$  und die  $HO_2$ -Selbstreaktion. Neben  $R1a_{HMP}$  existieren zwei weitere OH-Quellen, die sich potentiell störend auf die Bestimmung von  $\alpha_{AcP}$  und  $k_{AcP}$  auswirken können. Die OH-Bildung über  $R3b_{AcP}$  wurde bereits in Abschnitt 4.5 erörtert und quantifiziert. Der Einfluss von Reaktion R27, die zu 21 % über einen OH-bildenden Kanal verläuft<sup>[43]</sup>, wird im folgenden Abschnitt 5.2.1 diskutiert.



### 5.2.1 Diskussion eines beispielhaften Einzelexperimentes

In Abbildung 5.3 ist ein OH-Zeitprofil dargestellt, das mittels geeichteter OH-LIF-Spektroskopie bei 100 Torr,  $c[Cl_0](t_0) = 2,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $\frac{c[HO_2](t_0)}{c[AcP](t_0)} = 7,6$  aufgezeichnet worden ist. Außerdem finden sich dort die Ergebnisse von vier numerischen Simulationen. Unter Verwendung der aktuell von der IUPAC empfohlenen Werte für  $k_{1_{AcP}}$  und  $\alpha_{AcP}$  (siehe Tabelle A.1), lassen sich die Messwerte nicht simulieren (SIM<sub>1</sub>, schwarz).

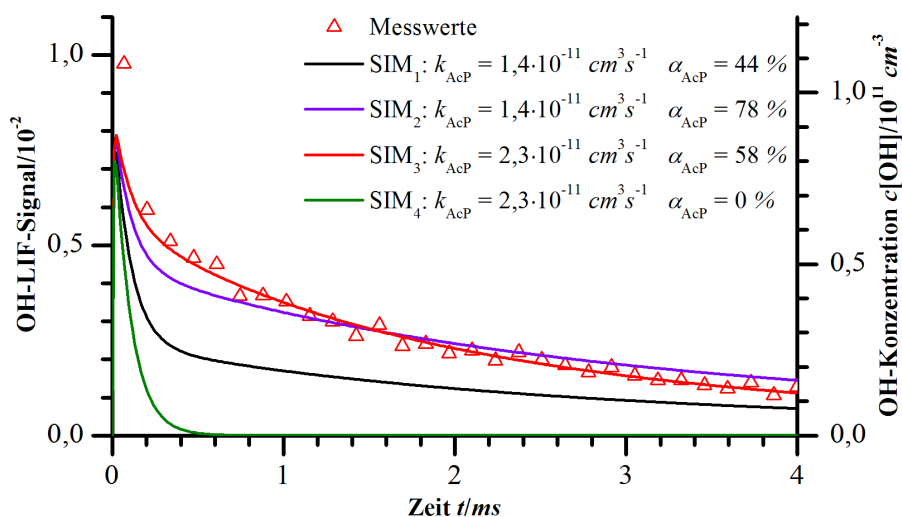


Abbildung 5.3: Geeichtes OH-Zeitprofil für die Bestimmung von  $k_{1_{AcP}}$  und  $\alpha_{AcP}$ .

<sup>†</sup>Nach der Methode von BOYD et al. erhalte man für  $k_{32_{MeP}}$  einen Wert von  $3,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ .

Offenbar genügt es nicht, in der Simulation lediglich  $\alpha_{AcP}$  anzupassen (SIM<sub>2</sub>, blau). Die Signalhöhe wird dadurch zwar besser wiedergegeben, nicht aber die Profilform. Erst wenn beide Parameter gleichzeitig variiert werden, ist die Anpassung der Simulation an die Messdaten optimal (SIM<sub>3</sub>, rot). Welches Messergebnis zu erwarten wäre, wenn R1 kein OH produzieren würde, zeigt die letzte Simulation (SIM<sub>4</sub>, grün).

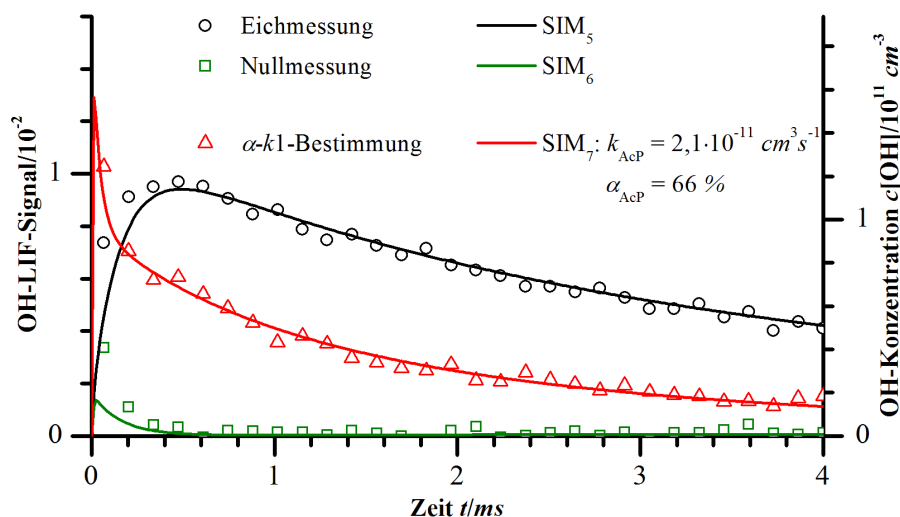


Abbildung 5.4: Darstellung der Problematik des überschüssigen OH nahe  $t_0$ . Teilweise zeigten sich bei Reaktionszeiten von wenigen  $100 \mu s$  Diskrepanzen zwischen den Messwerten und Simulationen. Dies betraf sowohl die Messungen mit  $H_3CCHO$  (rot) als auch die Eichmessungen mit  $NO$  (schwarz) und die Nullmessungen (grün).

Ein genauer Blick auf Abbildung 5.3 offenbart, dass das verwendete kinetische Modell die OH-Konzentration bei Reaktionszeiten von wenigen  $100 \mu s$  unterschätzt. In Abbildung 5.4 sind drei Datensätze zusammengestellt, die zur Klärung dieser Problematik in unmittelbarer zeitlicher Nähe zueinander bei  $200 Torr$  aufgezeichnet wurden. Es handelt sich um eine Eichmessung ( $H_3COH/NO/Cl_2/O_2/N_2$ , schwarz, SIM<sub>5</sub>), eine Messung zur Bestimmung von  $\alpha_{AcP}$  und  $k1_{AcP}$  ( $H_3COH/H_3CCHO/Cl_2/O_2/N_2$ ,  $c[Cl_0](t_0) = 2,6 \cdot 10^{13} cm^{-3}$  und  $\frac{c[HO_2]}{c[AcP]} = 1,8$ , rot, SIM<sub>6</sub>) sowie eine Nullmessung ( $H_3COH/Cl_2/O_2/N_2$ , grün, SIM<sub>7</sub>). Das Problem äußert sich in Diskrepanzen zwischen Simulation und Messwerten und tritt bei der Eich- und der Nullmessung in ähnlicher Schwere auf, was auf eine gemeinsame Ursache schließen lässt. Der Verlauf ist typisch für eine instantane OH-Bildung bei  $t_0$  und eine sich anschließende exponentielle Abnahme der OH-Konzentration. Bei der  $\alpha$ - $k1$ -Bestimmung sind die Diskrepanzen weniger deutlich sichtbar, da hier die Auswirkungen der Störquelle schneller abgeklungen sind. Die Ratenkon-

stanten der OH-Verlustreaktionen haben sich hier nämlich auf  $\sum k_{\text{OH-Verlust}} = 24300 \text{ s}^{-1}$  summiert, woraus sich eine Halbwertszeit von  $\tau_{1/2, \text{OH}} = 29 \mu\text{s}$  ergibt. Für die Eich- und die Nullmessung waren  $\sum k_{\text{OH-Verlust}} = 4880 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau_{1/2, \text{OH}} = 142 \mu\text{s}$ .

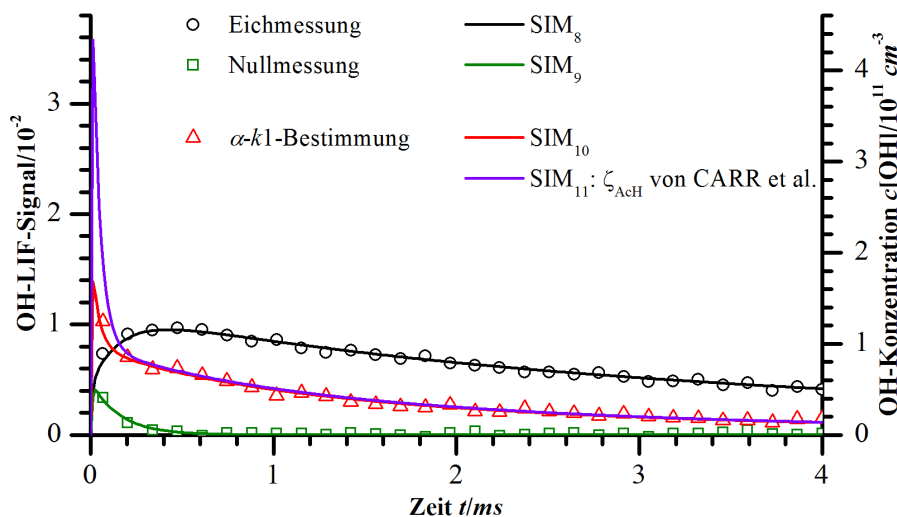


Abbildung 5.5: Mit optimierten Werten für  $k_{27}$  und  $\frac{k_{27}a}{k_{27}}$  geben die Simulationen die Messdaten aus Abbildung 5.4 viel besser wieder. Verwendet man den  $\zeta_{\text{AcH}}$ -Wert von CARR et al. [72], wird die Anpassung hingegen deutlich schlechter (blau).

Da das überschüssige initiale OH nicht sichtbar ist, wenn der Reaktionsmischung kein  $\text{Cl}_2$  beigemischt wird, können apparative Artefakte als Ursache ausgeschlossen werden. Die Reinheit der verwendeten Gaskomponenten war so hoch, dass ein Effekt dieser Größe nicht auf Gasverunreinigungen zurückgeführt werden kann. Lokale Intensitätsmaxima des Photolyselasers scheiden ebenfalls als Ursache aus, da die Problematik auch bei Experimenten auftrat, bei denen der homogen emittierende Excimerlaser verwendet wurde. Eine Durchsicht aller Daten ergab, dass das überschüssige initiale OH gewöhnlich umso stärker zu Tage trat, je niedriger die Konzentrationen der Radikalvorläufer im Reaktionsgemisch waren. Daher ist es naheliegend, dass die Reaktionen der Radikalvorläufer in Konkurrenz zu der Reaktion stehen, die das überschüssige OH erzeugt. R27a ist die einzige bekannte Reaktion, die bei allen Experimenten, die in Abbildung 5.4 vorgestellt wurden, ablief und diesen Kriterien entspricht. Wie viele Peroxyradikale gebildet werden, hängt unter den gegebenen Bedingungen nicht von den Konzentrationen der Radikalvorläufer, sondern von der Menge des photolytisch erzeugten Cl ab. Daher können bereits kurz nach  $t_0$  erzeugte  $\text{HO}_2$ -Radikale umso effizienter um verbliebene Cl-Atome konkurrieren, je niedriger die Konzentrationen der Radikalvorläufer sind. Wie die Simulationen



SIM<sub>8</sub> - SIM<sub>10</sub> in Abbildung 5.5 zeigen, lässt sich die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell tatsächlich deutlich verbessern, wenn die Werte für  $k_{27}$  und  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  vergrößert werden. Hebt man  $k_{27}$  von  $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  um 26 % auf den Maximalwert der IUPAC-Empfehlung von  $5,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, so muss  $\frac{k_{27a}}{k_{27}} = 21 \%$  für eine optimale Anpassung ungefähr verdoppelt werden. Wie in Abschnitt 5.2.3 dargelegt wird, ergeben sich weitere Anhaltspunkte für diese Erklärung, wenn statt H<sub>3</sub>COH deuteriertes Methanol H<sub>3</sub>COD zur Anwendung kommt.

HICKSON und KEYSER geben einen guten Überblick über die derzeit verfügbare Literatur zu Reaktion R27<sup>[81]</sup>. Demnach existieren sechs Studien, in denen für  $k_{27}$  Werte zwischen  $4,2 \cdot 10^{-11}$  und  $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt wurden. Vier weitere Studien, die bei der Erstellung der IUPAC-Empfehlung keine Beachtung fanden<sup>[43]</sup>, lieferten Werte von  $6,8 \cdot 10^{-11}$ ,  $6,0 \cdot 10^{-11}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-11}$  bzw.  $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , die innerhalb der kombinierten Fehlergrenzen ebenfalls mit der IUPAC-Empfehlung von  $(4,4_{-0,9}^{+1,1}) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  übereinstimmen. In sechs dieser zehn Veröffentlichungen wurde ebenfalls das Verzweigungsverhältnis  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  vermessen, wobei Werte zwischen  $< 1\%$  und  $22\%$  berichtet wurden. Eine tiefer gehende Diskussion der einzelnen Arbeiten sowie die entsprechenden Referenzen finden sich bei HICKSON und KEYSER<sup>[81]</sup>. Insgesamt lassen sich die notwendigen Anpassungen von  $k_{27}$  und  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  auf Basis der verfügbaren Literatur nicht rechtfertigen.

Die Quelle der überschüssigen initial gebildeten OH-Radikale verbleibt also im Unklaren. Für die Bestimmung der Reaktionsparameter von R1 stellt dies aber kein Problem dar, zumal die initiale Gesamtradikaldichte diese OH-Menge gewöhnlich um den Faktor 1000 übersteigt. Wie in Abschnitt 4.4 dargelegt worden ist, lassen sich die Eichprofile – mit Ausnahme der ersten wenigen  $100 \mu\text{s}$  – allein durch Anpassung von  $f_{\text{Eich}}$  hervorragend simulieren. Es ist nicht ersichtlich, weshalb größere Probleme bei den Experimenten mit H<sub>3</sub>CCHO auftreten sollten, die in unmittelbarer zeitlicher Nähe zu den Eichmessungen durchgeführt wurden. Anders liegen die Dinge bei der OH-Bildung via R3<sub>AcH</sub>, die auf einer ähnlichen Zeitskala abläuft wie R27. Sollte man versuchen,  $\zeta_{\text{AcH}}$  aus den hier vorgestellten Experimenten zu bestimmen, würde man systematisch zu große Werte erhalten. Zu diesem Zwecke wurde daher das in Abschnitt 4.5 beschriebene Verfahren angewendet. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die Übereinstimmung zwischen Modell und Messdaten besser wäre, wenn für  $\zeta_{\text{AcH}}$  der deutlich größere Wert von CARR et al.<sup>[72]</sup> verwendet würde. Das Gegenteil ist der Fall, wie eine entsprechende Simulation zeigt, die die initial gebildete OH-Menge stark überschätzt (siehe Abbildung 5.5, SIM<sub>11</sub>).

## 5.2.2 Präsentation der Ergebnisse

Insgesamt wurden 69 Bestimmungen von  $\alpha_{AcP}$  und  $k1_{AcP}$  durchgeführt. Bei neun dieser Experimente kam für die Radikalerzeugung der Excimerlaser, bei den übrigen 60 der Nd:YAG-Laser zur Anwendung. Wichtige Reaktionsparameter wurden – soweit möglich – um mehr als eine Größenordnung variiert, was bei den wenigen Messungen mit dem Excimerlaser jedoch nur in eingeschränktem Maße möglich war (siehe Tabelle 5.2).

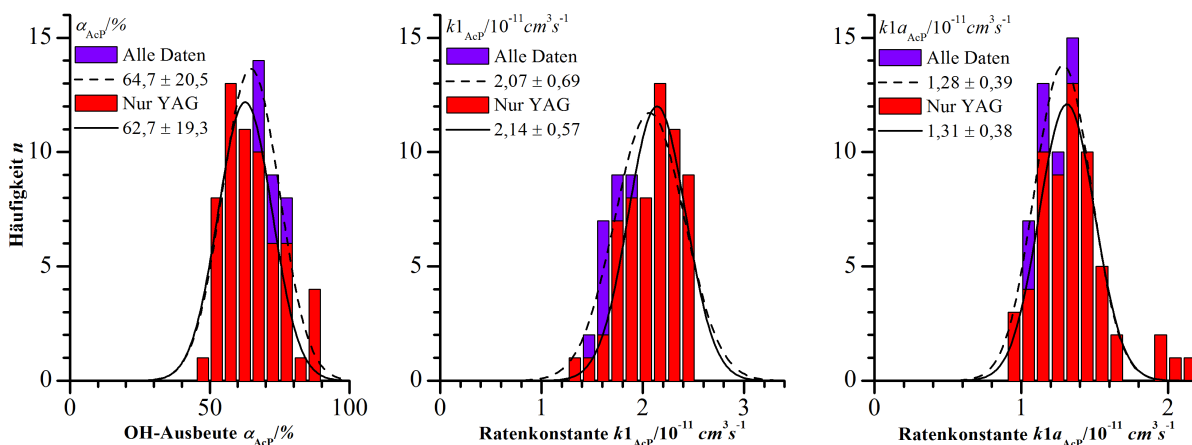


Abbildung 5.6: Häufigkeitsverteilungen der Einzelergebnisse für  $\alpha_{AcP}$ ,  $k1_{AcP}$  und  $k1a_{AcP}$ . Die Maxima und  $2\sigma$ -Breiten der GAUSS-Funktionen finden sich in den Legenden.

Parameter	Einheit	Nd:YAG	Excimer
$p$	<i>Torr</i>	100-500	200
$c[MeOH]$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	1,1-11,9	5,1-7,5
$c[AcH]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	0,25-13,4	1,2-4,0
$c[Cl_2]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	9,3-33,4	7,2-11,5
$c[O_2]$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	3,3-6,6	6,5
$\frac{c[MeOH]}{c[AcH]}$		1,3-67,9	12,8-45,0
$\frac{c[HO_2](t_0)}{c[AcP](t_0)}$		0,9-47,0	8,9-31,1
$c[Cl](t_0)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1,4-4,9	3,8-6,1
$f_{Eich}$	$10^{12} \text{ cm}^{-3}$	3,7-32,6	13,7-15,6

Tabelle 5.2: Zusammenstellung wichtiger Parameter der Experimente zur Bestimmung von  $k1_{AcP}$  und  $\alpha_{AcP}$ .

angepasst, die sich ebenfalls in der Abbildung wiederfinden. Als Unsicherheiten der Maximalwerte werden jeweils zwei Standardabweichungen ( $2\sigma$ ) angegeben. Offenbar sind die

Abbildung 5.6 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der experimentell bestimmten Werte für  $\alpha_{AcP}$  und  $k1_{AcP}$  sowie die des Produktes  $k1a_{AcP} = \alpha_{AcP} \cdot k1_{AcP}$ , bei dem es sich um die Ratenkonstante des OH-bildenden Reaktionskanals R1a handelt. Die Ergebnisse der Experimente mit dem Nd:YAG-Laser sind in roter Farbe dargestellt. Die Ergebnisse aller Experimente sind dahinter in blau aufgetragen, sodass die neun mit dem Excimerlaser aufgenommenen Daten deutlich herausragen. An alle Datensätze wurden GAUSS-Funktionen

Excimerdaten gegenüber den YAG-Daten verschoben, wobei die Abweichungen – abgesehen vom kleinsten Wert von  $k1_{AcP}$  – innerhalb des  $2\sigma$ -Fehlers der YAG-Daten liegen. Beachtet man die Divergenzproblematik, die bei der Verwendung des Excimerlasers auftritt (siehe Abschnitt 3.2), so ist dieses Resultat zufriedenstellend. In die Endauswertung flossen aber nur die exakteren YAG-Daten ein.

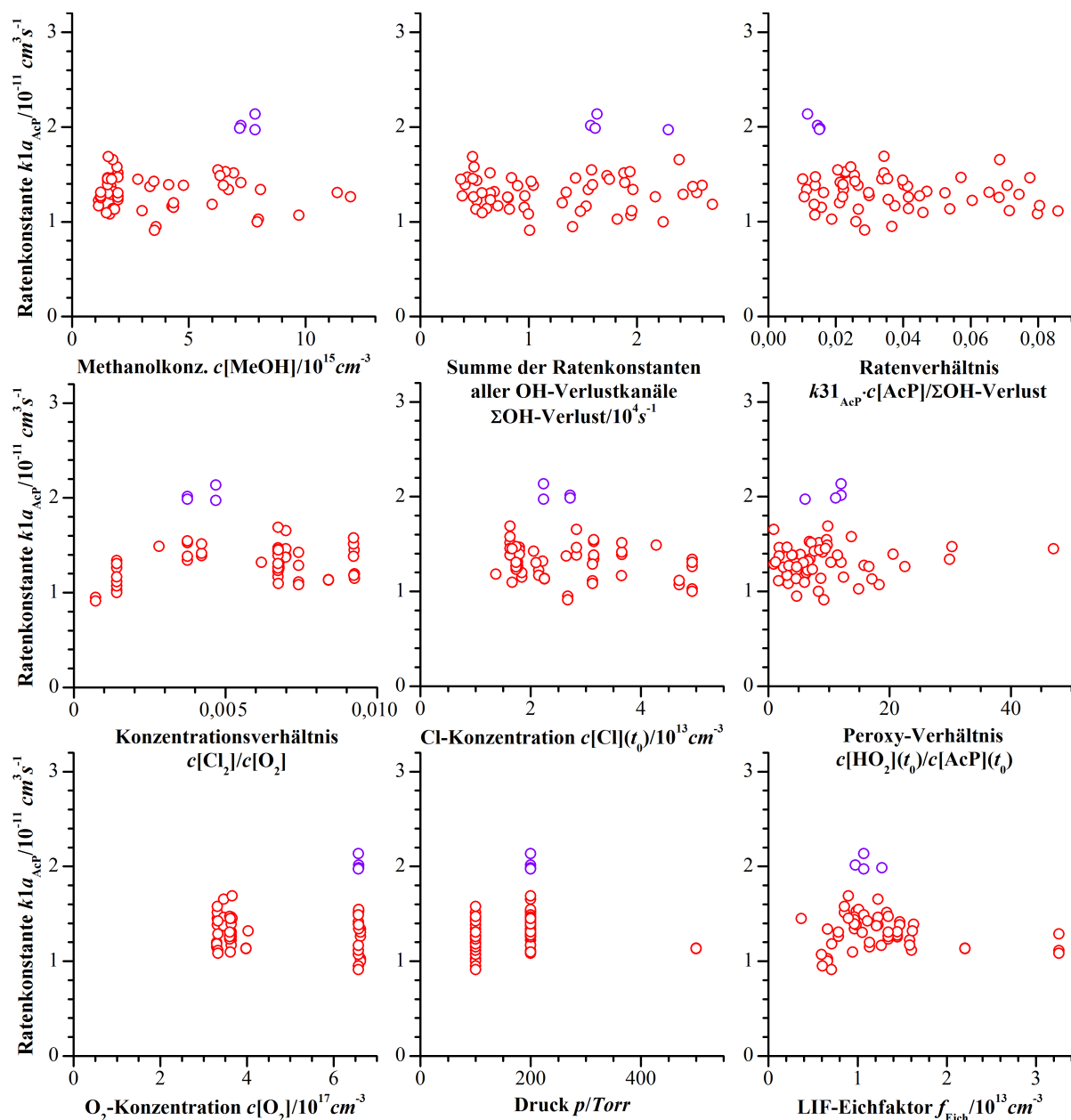


Abb. 5.7: Auftragung der Ratenkonstante  $k1_{AcP}$  von  $R1_{AcP}$  gegen ausgewählte Parameter.

Die Werte von  $\alpha_{\text{AcP}}$  ( $R^2 = 0,89$ ) und  $k1_{\text{AcP}}$  ( $R^2 = 0,90$ ) sind weniger gut GAUSS-verteilt als die ihres Produktes  $k1a_{\text{AcP}}$  ( $R^2 = 0,95$ ). Dies dürfte sich dadurch begründen, dass die Form der OH-Profile vornehmlich über das Verhältnis der OH-Bildungsrate via  $R1a \cdot k1a_{\text{AcP}} \cdot c[\text{AcP}] \cdot c[\text{HO}_2]$  zur OH-Gesamtverlustrate  $\sum k_{\text{OH-Verlust}} \cdot c[\text{OH}]$  definiert wird. Somit wäre  $k1a_{\text{AcP}}$  als der eigentlich durch die LIF-Profile bestimmte Parameter zu betrachten. Dennoch ist es ratsam und erforderlich, im kinetischen Modell  $\alpha_{\text{AcP}}$  und  $k1_{\text{AcP}}$  einzeln aufzuführen, was angesichts der großen  $R^2$ -Werte für die beiden Parameter gerechtfertigt scheint. Weshalb vier Experimente deutlich größere Werte für  $k1a_{\text{AcP}}$  lieferten, ist nicht unmittelbar ersichtlich. An den betreffenden Messtagen wurden jeweils nur entsprechend hohe Werte gemessen. Es ist daher möglich, dass die Apparatur an diesen Tagen nicht einwandfrei funktionierte. Da dies aber nicht nachgewiesen werden kann, wurden auch diese vier Messwerte in der Endauswertung berücksichtigt. In Abbildung 5.7 wurden die Werte von  $k1a_{\text{AcP}}$  gegen neun wichtige experimentelle und chemische Parameter aufgetragen. Die vier Ausreißer wurden blau markiert. Es lässt sich nicht erkennen, dass  $k1a_{\text{AcP}}$  von einem der Parameter abhängig wäre. Dass dies auch für das Ratenverhältnis  $\frac{k31_{\text{AcP}} \cdot c[\text{AcP}]}{\sum k_{\text{OH-Verlust}}}$  gilt<sup>§</sup>, rechtfertigt die Entscheidung,  $k31_{\text{AcP}}$  nicht in das kinetische Modell aufzunehmen. Eine Druckabhängigkeit ist ebenfalls nicht zu erkennen.

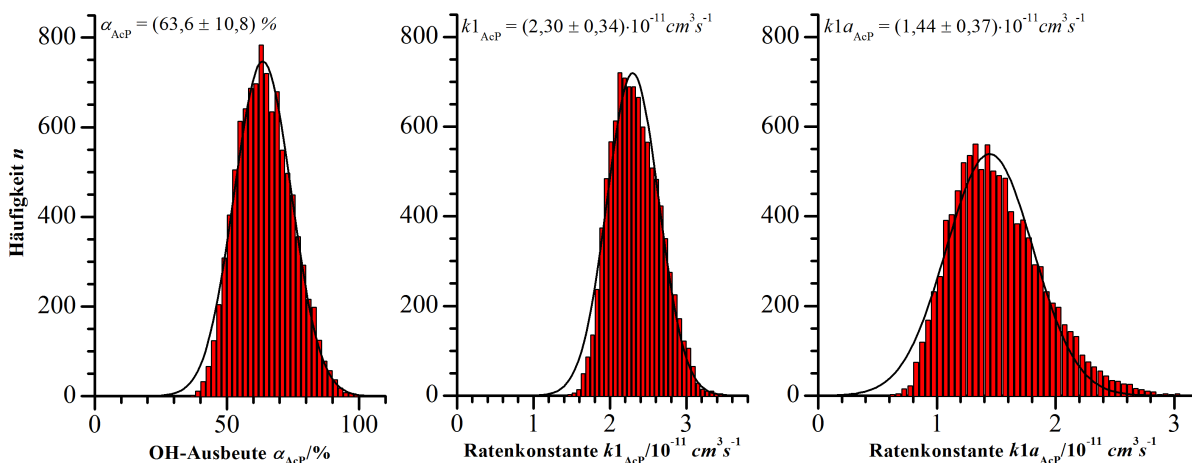


Abbildung 5.8: MONTE-CARLO-Simulation des in Abbildung 5.3 vorgestellten Experimentes.

Als wichtigste Fehlerquellen für die Ergebnisse der einzelnen  $\alpha$ - $k1$ -Bestimmungen, sind die Unsicherheiten zu nennen, mit denen die verschiedenen Eingangsparameter der nu-

<sup>§</sup>Zur Berechnung wurde  $k31_{\text{AcP}} = k26$  angenommen. Andere Werte für  $k31_{\text{AcP}}$  würden nur eine Stauchung oder Streckung der y-Achse bewirken und zum gleichen Ergebnis führen.

merischen Simulationen des chemischen Systems bekannt sind. Um diese zu quantifizieren, sind für 15 repräsentative Experimente MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt worden. Dabei sind bis zu 21 Eingangsparameter innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert worden, nämlich die Methanol- und Ethanalkonzentration, die Ratenkonstanten  $k_{1HMP}$ ,  $k_{1MeP}$ ,  $k_{2AcH}$ ,  $k_{2MeOH}$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{23AcH}$ ,  $k_{23MeOH}$ ,  $k_{25AcP}$ ,  $k_{25MeP}$ ,  $k_{26}$ ,  $k_{27}$ ,  $k_{30}$  und  $k_D$ , die Verzweigungsverhältnisse  $\frac{k_{2aAcH}}{k_{2AcH}}$ ,  $\frac{k_{2bMeOH}}{k_{2MeOH}}$ ,  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  und  $\zeta_{AcH}$ , der LIF-Eichfaktor  $f_{Eich}$  sowie die Gesamtradikaldichte  $c[Cl](t_0)$ . In Abbildung 5.8 sind die Resultate dargestellt, die sich für das in Abbildung 5.3 vorgestellte Experiment ergeben haben ( $N = 10000$ ). Im Mittel ergaben sich damit relative Unsicherheiten ( $2\sigma$ ) von 18 % für  $\alpha_{AcP}$  und  $k_{1AcP}$  und von 25 % für  $k_{1aAcP}$ .

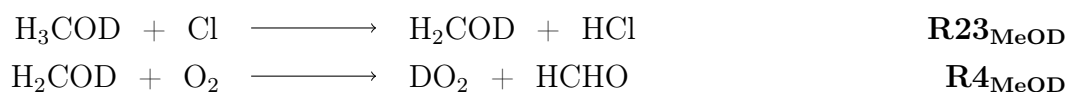
Experiment:		AcP+HO <sub>2</sub>		AcP+DO <sub>2</sub>	
Parameter	Einheit	Mittelwert	Endergebnis	Mittelwert	Endergebnis
$k_{1AcP}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$2,01 \pm 0,09$	$2,0 \pm 0,4$	$2,14 \pm 0,26$	$2,1 \pm 0,4$
$\alpha_{AcP}$	%	$62,9 \pm 2,8$	$63 \pm 11$	$79,8 \pm 9,9$	$80 \pm 14$
$k_{1aAcP}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$1,29 \pm 0,08$	$1,3 \pm 0,3$	$1,70 \pm 0,30$	$1,7 \pm 0,4$

Tabelle 5.3: Experimentell bestimmte Werte für  $k_{1AcP}$  und  $\alpha_{AcP}$ . Die Unsicherheiten der Mittelwerte sind statistisch ( $2\sigma$ ). Zur Berechnung der Fehler ( $2\sigma$ ) von den Endergebnissen wurden die mittleren Fehler der MONTE-CARLO-Simulationen verwendet.

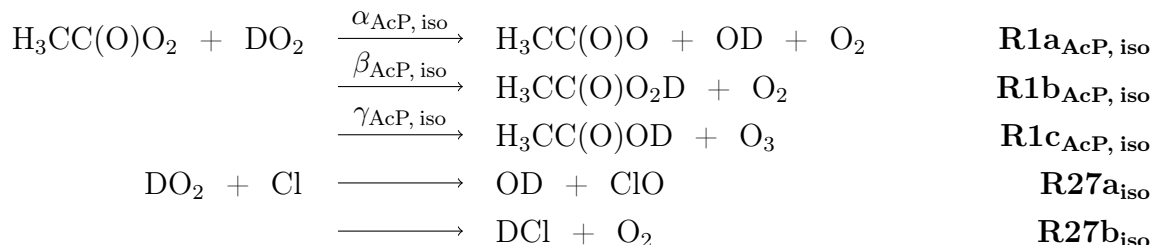
Für die Mittelung aller 60 Ergebnisse wurden die Einzelwerte – soweit verfügbar – mit den Unsicherheiten der MONTE-CARLO-Simulationen gewichtet. Ansonsten erfolgte die Wichtung mit den mittleren relativen MONTE-CARLO-Unsicherheiten. Die Mittelwerte sind in Tabelle 5.3 zusammen mit den statistischen Fehlern der Mittelwertbildung dargestellt. Um die Endergebnisse zu bestimmen, wurden die Mittelwerte auf zwei signifikante Stellen gerundet und mit den mittleren Fehlern der MONTE-CARLO-Simulationen versehen. Die Endergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 5.3 aufgeführt. Eine Diskussion der Daten im Zusammenhang mit der Literatur erfolgt im abschließenden Abschnitt 5.4.

### 5.2.3 Experimente mit DO<sub>2</sub>

Zur Erzeugung von DO<sub>2</sub> kam isotopenmarkiertes Methanol-OD H<sub>3</sub>COD zur Anwendung.



Man kann davon ausgehen, dass die Ratenkonstanten  $k_{23_{MeOD}}$  und  $k_{23_{MeOH}}$  innerhalb von 1-2 % gleich schnell sind<sup>[82]</sup>. Während die Reaktion von  $H_3CCO$  mit  $O_2$  via  $R3b_{AcH}$  unverändert OH bildet, erwartet man als Produkt von  $R1a_{AcP, iso}$  und  $R27b_{iso}$  OD.



Es ist bekannt, dass die Reaktion von Methanol mit OD 10 % schneller ist als die Reaktion mit OH<sup>[50]</sup>. Für die Reaktion von OD mit Ethanal sind vergleichbare Daten nicht verfügbar. In beiden Fällen handelt es sich um vergleichbare Reaktionen – nämlich die OH-vermittelte H-Abstraktion von einem Kohlenstoffatom. Daher wird an dieser Stelle angenommen, dass man maximal einen Fehler von 10 % macht, wenn man für die Reaktion mit OD den Wert der Reaktion mit OH übernimmt. Die Reaktion von DO mit  $DO_2$  ( $R26_{iso}$ ) ist 65 %<sup>[83]</sup> und die  $DO_2$ -Selbstreaktion ( $R15_{iso}$ ) 70 %<sup>[84]</sup> langsamer als die entsprechenden Reaktionen der undeutierten Spezies. Für Reaktion  $R27_{iso}$  sind keine kinetischen Informationen verfügbar. Von Interesse für die vorliegende Arbeit ist vor allem der OD-bildende Kanal  $R27a_{iso}$ . Im Verlauf dieser Reaktion bleibt die O-D-Bindung unangetastet, sodass lediglich ein sekundärer Isotopeneffekt wirksam werden kann. Damit ist nicht zu erwarten, dass sich die Ratenkonstanten  $k_{27a_{iso}}$  und  $k_{27a}$  um deutlich mehr als  $\approx 10$  % unterscheiden würden. Für  $R27b_{iso}$  ist ein primärer Isotopeneffekt zu erwarten, wonach dieser Reaktionskanal – analog  $R26_{iso}$  – deutlich langsamer sein könnte als die entsprechende Reaktion mit  $HO_2$ . Auch im Falle der  $DO_2$ -Experimente ist eine genaue Kenntnis der Größe von  $k_{27_{iso}}$  und  $\frac{k_{27a_{iso}}}{k_{27_{iso}}}$  jedoch nicht notwendig. Wie in Abschnitt 5.2.1 bereits für die  $HO_2$ -Experimente diskutiert worden ist, ist  $R27_{iso}$  nämlich zeitlich abgekoppelt von  $R1_{AcP, iso}$  und nimmt daher praktisch keinen Einfluss auf die Ergebnisse der  $\alpha$ - $k_1$ -Bestimmungen.

Zur korrekten Beschreibung der chemischen Prozesse wurde eine zweite OH-Spezies „OH<sub>echt</sub>“ in das kinetische Modell eingeführt, die exklusiv über den OH-bildenden Kanal der Reaktion von  $H_3CCO$  mit  $O_2$  ( $R3b_{AcH}$ ) entsteht. Alle OD-bildenden Reaktionen bilden unverändert die Spezies „OH“. Alle Reaktionen, an denen OH-Radikale als Reaktand beteiligt sind wurden anschließend dupliziert und gesondert für „OH<sub>echt</sub>“ und „OH“ mit

den jeweiligen Ratenkonstanten aufgeföhrt. Der Deuterierungsgrad des  $H_3COD$  wird als Variable „*DeuGrad*“ im Modell ebenfalls berücksichtigt. Dieser muss nicht dem Aufdruck auf dem Gebinde (99,5 %) entsprechen, weil ein schneller H-Austausch mit  $H_2O$  möglich ist. Wasser kommt als Verunreinigung in den Gasflaschen vor und kann ebenfalls an den Apparaturwänden und Leitungssinnenseiten adsorbiert sein. Bei OH-LIF-Messungen setzt sich das LIF-Signal aus der Summe des über  $R3b_{AcH}$  gebildeten „ $OH_{echt}$ “ und dem undeuterten Anteil des „OH“ zusammen:

$$OH-LIF(t) = [c[OH_{echt}](t) + (1 - DeuGrad) \cdot c[OH](t)] \cdot f_{Eich} \quad (5.7)$$

Für OD-LIF-Messungen spielt nur der deutierte Anteil des „OH“ eine Rolle:

$$OD-LIF(t) = DeuGrad \cdot c[OH](t) \cdot f_{Eich, OD} \quad (5.8)$$

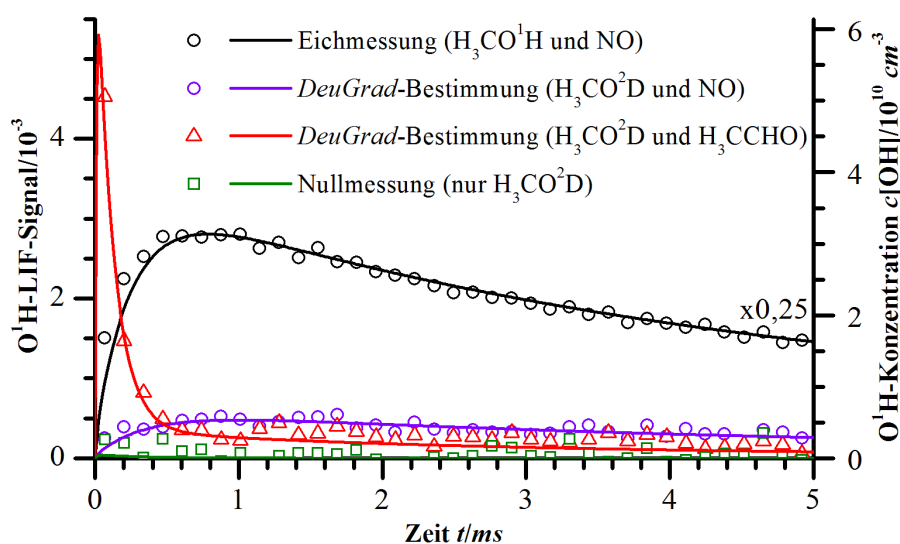


Abbildung 5.9: Experimente zur Bestimmung des  $H_3COD$ -Deuterierungsgrades. Weitere Informationen finden sich im Text.

Abbildung 5.9 zeigt Experimente, die zur Bestimmung von *DeuGrad* durchgeführt worden sind. Zunächst wurde das OH-LIF-System nach dem üblichen Verfahren geeicht (schwarz). Für das folgende Experiment wurde das  $H_3COH$  durch  $H_3COD$  ersetzt (blau), sodass sich das beobachtete OH-LIF-Signal allein auf das OH aus dem undeuterten Anteil vom  $H_3COD$  zurückführen lässt. Die blaue Linie repräsentiert eine Simulation, die durch Variation von *DeuGrad* an die Messdaten angepasst worden ist. Dann wurde dem Reaktionsgemisch Ethanal anstelle von NO beigeetzt (rot). Hier ergibt sich *Deu-*

Grad unter Verwendung der im Verlaufe dieser Arbeit bestimmten Werte für  $\alpha_{AcP}$  und  $k1_{AcP}$ . Man beachte die gute Wiedergabe des initial über  $R3b_{AcH}$  gebildeten OH durch die Simulation. Aus mehreren Messungen konnte für das verwendete  $H_3COD$  letztlich ein Deuterierungsgrad von 97% bestimmt werden. Zuletzt wurde eine Nullmessung durchgeführt (grün). Interessanterweise war über die gesamte Messung praktisch kein OH-Signal zu verzeichnen, auch nicht nahe  $t_0$ , wo sonst das überschüssige OH zu beobachten ist (siehe Abschnitt 5.2.1). Wird das gleiche Experiment mit OD-LIF-Detektion durchgeführt (siehe Abbildung 5.10) tritt die Störquelle hingegen auf. Diese Beobachtungen identifizieren den Wasserstoff der OH- bzw. OD-Gruppe im Methanol eindeutig als Quelle für das überschüssige OH. Damit kommt im Rahmen der bislang bekannten Chemie – wie bereits vermutet – nur R27 als Bildungsreaktion in Frage.

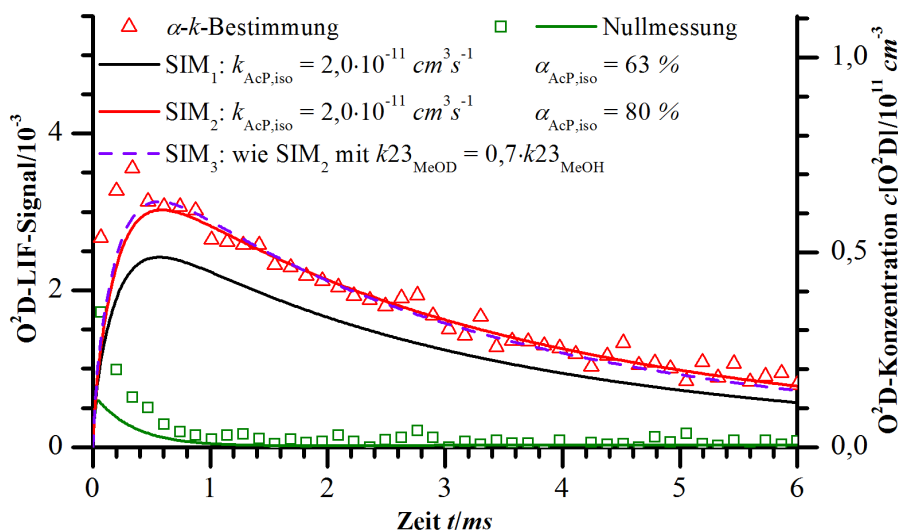


Abbildung 5.10: OH-Zeitprofil für die Bestimmung von  $k1_{AcP,iso}$  und  $\alpha_{AcP,iso}$ . Es ist ein größerer  $\alpha$ -Wert notwendig, um die Simulation an das gemessene OD-LIF-Profil anzupassen, als bei den Experimenten mit  $HO_2$ . Ebenfalls zielführend wäre eine Verkleinerung von  $k23_{MeOD}$ , widerspricht aber der Literatur.

Es wurden acht Experimente zur Bestimmung von  $\alpha_{AcP,iso}$  und  $k1_{AcP,iso}$  durchgeführt. Die wichtigsten experimentellen Parameter sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Naturgemäß konnten bei acht Experimenten nicht alle Parameter gleichermaßen variiert werden, weshalb der Fokus auf das Peroxyverhältnis  $\frac{c[DO_2](t_0)}{c[AcP](t_0)}$  gelegt wurde. Abbildung 5.10 zeigt in roter Farbe ein Experiment, das bei 100 Torr,  $c[Cl_0](t_0) = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $\frac{c[HO_2](t_0)}{c[AcP](t_0)} = 10,3$  aufgezeichnet worden ist. Die Profilform lässt sich nicht mit den Werten



für  $\alpha$  und  $k_1$  der Reaktion von AcP mit  $\text{HO}_2$  reproduzieren (SIM<sub>1</sub>, schwarz). Es sei erwähnt, dass dies ohne Weiteres bei OH-LIF-Experimenten mit  $\text{H}_3\text{COH}$  möglich war, die unter vergleichbaren Bedingungen am gleichen Tag gemessen worden sind. Die numerische Anpassung der Simulation an das LIF-Profil liefert deutlich höhere  $\alpha$ -Werte bei ähnlichen Werten für  $k_1$  (SIM<sub>2</sub>, rot). Eine ähnlich gute Übereinstimmung von Simulation und Messdaten unter Verwendung der Werte für  $\alpha$  und  $k_1$  der Reaktion von AcP mit  $\text{HO}_2$  ergibt sich, wenn man  $k_{23_{\text{MeOD}}}$  um 30 % verlangsamt (SIM<sub>2</sub>, blau). Im Mittel aller Experimente müsste  $k_{23_{\text{MeOD}}}$  sogar um 34 % verringert werden, was weit über die in der Literatur beschriebenen 1 % - 2 % hinausgeht und damit ausgeschlossen werden kann.

Parameter	Einheit	
$p$	<i>Torr</i>	100-200
$c[\text{MeOD}]$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	1,8-3,1
$c[\text{AcH}]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	0,47-4,0
$c[\text{Cl}_2]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	24,3-24,5
$c[\text{O}_2]$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	3,6
$\frac{c[\text{MeOD}]}{c[\text{AcH}]}$		5,4-42,2
$\frac{c[\text{DO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)}$		3,8-29,2
$c[\text{Cl}](t_0)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1,7-1,8
$f_{\text{Eich}}$	$10^{12} \text{ cm}^{-3}$	8,3-20,1

Tab. 5.4: Zusammenstellung wichtiger Parameter der Experimente zur Bestimmung von  $\alpha_{\text{AcP, iso}}$  und  $k_{1_{\text{AcP, iso}}}$ .

MONTE-CARLO-Simulationen ergeben ähnliche Resultate, wie bei den Experimenten mit  $\text{HO}_2$ . Dabei sind die  $\text{H}_3\text{COD}$ - und Ethanalkonzentration, die Ratenkonstanten  $k_{1_{\text{HMP}}}$ ,  $k_{1_{\text{MeP}}}$ ,  $k_{2_{\text{AcH}}}$ ,  $k_{2_{\text{MeOH}}}$ ,  $k_{15_{\text{iso}}}$ ,  $k_{23_{\text{AcH}}}$ ,  $k_{23_{\text{MeOD}}}$ ,  $k_{25_{\text{AcP}}}$ ,  $k_{25_{\text{MeP}}}$ ,  $k_{26_{\text{iso}}}$ ,  $k_{27_{\text{iso}}}$ ,  $k_{30}$  und  $k_{\text{D}}$ , die Verzweungsverhältnisse  $\frac{k_{2a_{\text{AcH}}}}{k_{2_{\text{AcH}}}}$ ,  $\frac{k_{2b_{\text{MeOH}}}}{k_{2_{\text{MeOH}}}}$ ,  $\frac{k_{27a_{\text{iso}}}}{k_{27_{\text{iso}}}}$  und  $\zeta_{\text{AcH}}$ , der LIF-Eichfaktor  $f_{\text{Eich}}$ , die Gesamtradikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$  sowie der  $\text{H}_3\text{COD}$ -Deuterierungsgrad *DeuGrad* innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert worden. Die weitere Behandlung der experimentell bestimmten Werte erfolgte so, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben worden ist. Die Resultate der gewichteten Mittelung sowie die Endergebnisse für  $\alpha_{\text{AcP, iso}}$ ,  $k_{1_{\text{AcP, iso}}}$  und  $k_{1a_{\text{AcP, iso}}}$  sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

### 5.3 Bestimmung von $\gamma_{\text{AcP}}$

Um das Verzweungsverhältnis  $\gamma_{\text{AcP}}$  des ozonbildenden Kanals  $\text{R1}_{\text{AcP}}$  zu bestimmen, sind TAS-Messungen bei  $\lambda_{\text{TAS}} = 250 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{TAS}} = 260 \text{ nm}$  durchgeführt worden. In Abbildung 5.11 sind die Absorptionsquerschnitte der wichtigsten Absorber im Wellenlängenbereich von 200 - 300 *nm* zusammengestellt. Die Daten für HMP stammen von LIGHTFOOT et al.<sup>[23]</sup>, bei den übrigen Datensätzen handelt es sich um die Empfehlungen des JPL<sup>[37]</sup>. Bei 254 *nm* erreicht die Ozonabsorption mit einem Querschnitt von

$1,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  ein Maximum, während die Querschnitte der anderen Spezies bereits ab-

Parameter	Einheit	
$p$	Torr	100-200
$c[\text{MeOH}]$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	2,3-7,7
$c[\text{AcH}]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	2,4-13,2
$c[\text{Cl}_2]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	30,5-30,8
$c[\text{O}_2]$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	3,3-6,6
$\frac{c[\text{MeOH}]}{c[\text{AcH}]}$		5,7-17,2
$\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)}$		3,9-11,9
$c[\text{Cl}](t_0)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1,7-2,2
$\lambda_{\text{TAS}}$	nm	250-260

Tab. 5.5: Aufstellung wichtiger Parameter der Experimente zur  $\gamma_{\text{HAP}}$ -Bestimmung.

nehmen. Bei  $260 \text{ nm}$  ist der Absorptionsquerschnitt von  $\text{HO}_2$  mit einem Wert von  $1,3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$  zwei Größenordnungen kleiner als der von Ozon. Dies ist von Bedeutung, da  $\text{HO}_2$  unter den üblichen experimentellen Bedingungen mit  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)} > 1$  in der höchsten Konzentration aller Absorber auftritt. Die gemessenen Absorptionsprofile hängen umso sensibler von  $\gamma_{\text{AcP}}$  ab, je größer der Anteil der Ozonabsorption an der Gesamtabsorption ist. Daher wurde – verglichen mit den OH-LIF-Messungen – bei relativ kleinen Peroxyradikalverhältnissen  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)}$  gearbeitet, was letztlich zu höheren Ozonkonzentrationen im Reaktionsgemisch führte (siehe Tabelle 5.5).

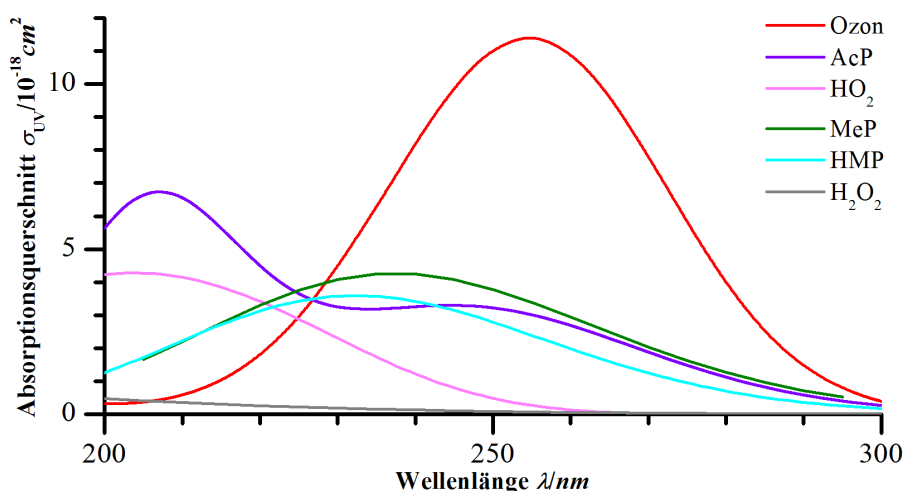


Abbildung 5.11: UV-Querschnitte wichtiger Spezies in Experimenten zur  $\gamma_{\text{AcP}}$ -Bestimmung. Die Daten für HMP stammen von LIGHTFOOT et al.<sup>[23]</sup>, bei den übrigen Datensätzen handelt es sich um die Empfehlungen des JPL<sup>[37]</sup>.

Ein beispielhaftes TAS-Profil, das bei  $200 \text{ Torr}$ ,  $c[\text{Cl}_0](t_0) = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)} = 4,7$  und  $\lambda_{\text{TAS}} = 260 \text{ nm}$  aufgezeichnet worden ist, wird in Abbildung 5.12 präsentiert. Bei den rauschfreien Linien handelt es sich um die Ergebnisse einer Simulation, die durch Variation von  $c[\text{Cl}](t_0)$  und  $\gamma_{\text{AcP}}$  an das TAS-Profil angepasst wurde. Die Farbkodierung der einzelnen Spezies entspricht der in Abbildung 5.11 verwendeten. Als dicke schwarze

Linie ist die simulierte optische Dichte der Reaktionsmischung  $OD_{ges, SIM}$  dargestellt, die sich im Wesentlichen<sup>¶</sup> aus der Summe der optischen Dichten der dargestellten Einzelkomponenten ergibt. Es ist offensichtlich, dass  $OD_{ges, SIM}$  zu schnell abnähme, wenn die Absorption von Ozon (rote Linie) nicht vorhanden wäre. Man beachte, dass MeP über die Hälfte der Reaktionszeit den größten Anteil von  $OD_{ges, SIM}$  ausmacht. Dies ist kritisch zu bewerten, da die Reaktionsparameter der gemischten Peroxyreaktionen – wie schon mehrfach diskutiert – nicht gut bekannt sind. Während bei der Analyse der OH-LIF-Daten die ersten 2 - 3 ms den größten Einfluss auf das Ergebnis haben, ist für die Ozonbestimmung vor allem die Zeit danach relevant. Daher ist bei der  $\gamma_{AcP}$ -Bestimmung mit größeren Ungenauigkeiten aufgrund der MeP-Chemie zu rechnen, als bei der Untersuchung von  $\alpha_{AcP}$  und  $k1_{AcP}$ .

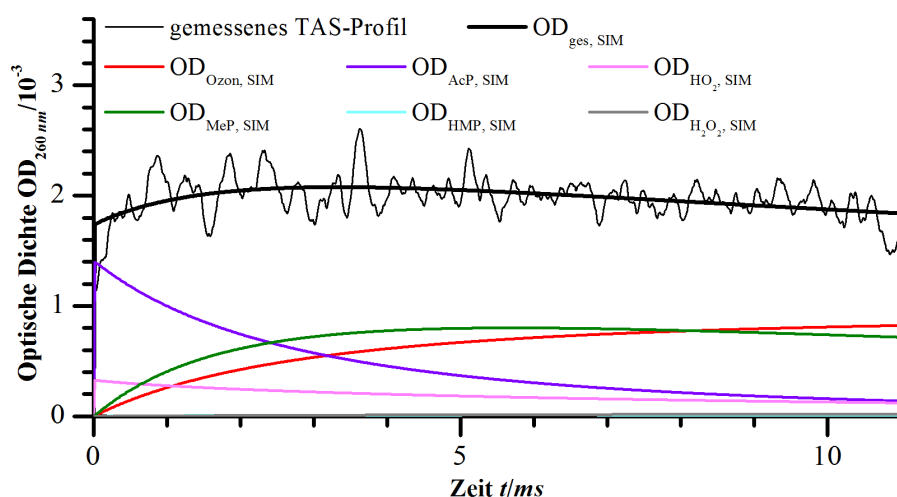


Abbildung 5.12: TAS-Zeitprofil bei  $\lambda_{TAS} = 260 \text{ nm}$  für die Bestimmung von  $\gamma_{AcP}$ .

Dass in den Simulationen ebenfalls  $c[Cl](t_0)$  variiert worden ist, hat einen technischen Hintergrund. Wird eine Simulation mit einem leicht zu großen oder zu kleinen Wert für  $c[Cl](t_0)$  durchgeführt, ergeben sich Probleme mit der verwendeten Software FACSIMILE. Diese minimiert die Fehlerquadrate zwischen der simulierten und gemessenen OD, was schließlich zu einem simulierten Profil führt, das das gemessene schneidet. Offensichtlich ist ein solches Resultat aus physikochemischer Sicht ungenügend. Daher wurde  $c[Cl](t_0)$  ebenfalls variiert, das Experiment aber verworfen, wenn der optimierte Wert von  $c[Cl](t_0)$  um mehr als den  $1\sigma$ -Fehler – also 8 % – von dem zuvor gemessenen Wert abwich. Dies

<sup>¶</sup>Die optischen Dichten der von den Peroxyspezies abgeleiteten Hydroperoxide, sowie von  $H_3CCO$  und  $ClO$  werden in der Simulation ebenfalls berücksichtigt, sie sind aber unbedeutend klein.

war in drei von 13 Experimenten der Fall, eine Begründung dafür ist nicht unmittelbar ersichtlich. Bei den übrigen Experimenten betrug die Abweichung im Mittel 0,6 %.

Die zehn Datensätze für die Endauswertung sind weniger uniform als die LIF-Daten. Für alle Datensätze sind MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt worden, wobei die Methanol- und Ethanalkonzentration, die Ratenkonstanten  $k_{1AcP}$ ,  $k_{1HMP}$ ,  $k_{1MeP}$ ,  $k_{2AcH}$ ,  $k_{2MeOH}$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{23AcH}$ ,  $k_{23MeOH}$ ,  $k_{25AcP}$ ,  $k_{25MeP}$ ,  $k_{26}$ ,  $k_{30}$  und  $k_D$ , die Verzweigungsverhältnisse  $\frac{k_{2aAcH}}{k_{2AcH}}$ ,  $\frac{k_{2bMeOH}}{k_{2MeOH}}$  und  $\alpha_{AcP}$  sowie die UV-Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{HO_2}$ ,  $\sigma_{AcP}$ ,  $\sigma_{MeP}$  und  $\sigma_{Ozon}$  innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert worden sind. Die Ergebnisse der zehn Einzelbestimmungen von  $\gamma_{AcP}$  sind in Abbildung 5.13 aufgeführt, wobei die Fehlerbalken für die MONTE-CARLO-Unsicherheiten stehen. Die rote Linie symbolisiert das gewichtete Mittel (14,7 %). In Anhang E werden Messartefakte beschrieben, die im hier betrachteten Wellenlängenbereich zu einer zusätzlichen Absorption bei größeren Reaktionszeiten geführt haben könnten. Dies hätte entsprechend systematisch zu hohe Werte für  $\gamma_{AcP}$  zur Folge. Um die

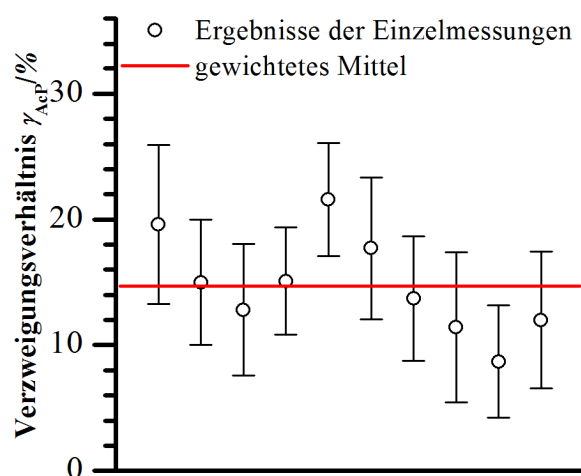


Abb. 5.13: Ergebnisse der  $\gamma_{AcP}$ -Bestimmungen.

Messartefakte zu berücksichtigen, ist in Anhang E ein ozonbildender Reaktionskanal für die Reaktion von HMP mit  $HO_2$  postuliert worden ( $R_{1pHMP}$ ). Für  $\gamma_{AcP}$  ergeben sich nur geringfügig kleinere Werte, wenn  $R_{1pHMP}$  in das kinetische Modell aufgenommen wird. In diesem Fall beträgt die mittlere Abweichung von  $c[Cl_0](t_0) + 2\%$ , wobei erneut die selben drei Experimente das Auswahlkriterium nicht erfüllen wie bei den Simulationen ohne Berücksichtigung von  $R_{1pHMP}$ . Wichtet man alle Werte mit den relativen MONTE-CARLO-Fehlern der korrespondierenden Simulationen ohne  $R_{1pHMP}$ , so ergibt sich ein Mittelwert von 13,9 %. Da die wahre Natur der Messartefakte unklar verbleibt, wird den Ergebnissen der Auswertung ohne  $R_{1pHMP}$  der Vorzug gegeben. Es erscheint aber sinnvoll, die Differenz beider Mittelwerte zur unteren Fehlergrenze hinzuzuaddieren. Unter Verwendung des mittleren relativen MONTE-CARLO-Unsicherheit (37 %,  $2\sigma$ ) erhält man als Endergebnis somit einen Wert von

$$\gamma_{AcP} = (15^{+5}_{-6}) \%$$

## 5.4 Diskussion der Ergebnisse

Aus den experimentell ermittelten Werten für  $\alpha_{\text{AcP}}$  und  $\gamma_{\text{AcP}}$  lassen sich das Verzweigungsverhältnis des hydroperoxidbildenden Kanals  $R1b_{\text{AcP}}$  und sein Fehler berechnen:

$$\beta_{\text{AcP}} = 1 - \alpha_{\text{AcP}} - \gamma_{\text{AcP}} \quad (5.9)$$

$$d\beta_{\text{AcP}} = \sqrt{d\alpha_{\text{AcP}}^2 + d\gamma_{\text{AcP}}^2} \quad (5.10)$$

In Tabelle 5.6 werden die im Verlauf der vorliegenden gemessenen Werte für  $\alpha_{\text{AcP}}$ ,  $\beta_{\text{AcP}}$ ,  $\gamma_{\text{AcP}}$ ,  $k1_{\text{AcP}}$  und  $k1a_{\text{AcP}}$  den Literaturdaten gegenübergestellt. Dabei sind nur die neueren Studien aus der Literatur berücksichtigt worden, in denen davon ausgegangen worden ist, dass  $R1a_{\text{AcP}}$  OH bildet. Die bei den Experimenten mit  $\text{DO}_2$  ermittelten Werte für  $\alpha_{\text{AcP, iso}}$ ,  $k1_{\text{AcP, iso}}$  und  $k1a_{\text{AcP, iso}}$  finden sich ebenfalls in der Tabelle.

Art der Studie		indirekt		direkt	Evaluation	direkt
Parameter	Einheit	HASSON et al. [14]	JENKIN et al. [15]	DILLON & CROWLEY [16]	IUPAC 2009 [48]	Diese Arbeit
$k1_{\text{AcP}}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	2,2	fix 1,4	$1,4 \pm 0,5$	$1,4_{-0,7}^{+1,4}$	$2,0 \pm 0,4$
$\alpha_{\text{AcP}}$	%	$40 \pm 16$	$43 \pm 10$	$50 \pm 20$	$44 \pm 20$	$63 \pm 11$
$\beta_{\text{AcP}}$	%	$40 \pm 16$	$38 \pm 13$		$41 \pm 20$	$22 \pm 13$
$\gamma_{\text{AcP}}$	%	$20 \pm 8$	$12 \pm 4$		$15 \pm 10$	$15_{-6}^{+5}$
$k1a_{\text{AcP}}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$0,88 \pm 0,35$	$0,60 \pm 0,14$	$0,70 \pm 0,37$	$0,62_{-0,42}^{+0,67}$	$1,3 \pm 0,3$
$k1_{\text{AcP, iso}}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$					$2,1 \pm 0,4$
$\alpha_{\text{AcP, iso}}$	%					$80 \pm 14$
$k1a_{\text{AcP, iso}}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$					$1,7 \pm 0,4$

Tabelle 5.6: Vergleich der Ergebnisse der ersten Studie mit den Literaturdaten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass  $R1_{\text{AcP}}$  deutlich schneller ist und eine andere Produktverteilung vorweist, als bislang von der IUPAC angenommen wurde. In der Literatur finden sich vier Studien, die sich mit  $R1_{\text{AcP}}$  unter Berücksichtigung von  $R1a_{\text{AcP}}$  beschäftigen. Einzig LE CRÂNE et al. [85] kamen zu dem Ergebnis, es werde kein OH gebildet (siehe Tabelle A.1). Die Autoren gründeten diese Aussage unter anderem auf PLP-TAS-Messungen, denen Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) beigesetzt wurde. Ihre Auswertung beruhte auf der Annahme, dass Benzol mit OH in das Hydroxycyclohexadienylradikal ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$ ) umgewandelt würde, das bei  $290 \text{ nm}$  stark absorbiert. Die tatsächliche beobachtete Absorption bei  $290 \text{ nm}$  war mit dem verwendeten kinetischen Modell nur mit

einem  $\alpha_{AcP}$ -Wert von  $< 0,1$  reproduzierbar. JENKIN et al. haben die Ergebnisse von LE CRÂNE et al. eingehend diskutiert und sind dabei zu dem Schluss gekommen, dass die Autoren einen wichtigen Verlustkanal für  $C_6H_6OH$  nicht berücksichtigt hätten<sup>[15]</sup>. Daher sei  $\alpha_{AcP}$  wahrscheinlich unterschätzt worden. In keiner der in der Literatur beschriebenen Studien wurde für die Fehleranalyse auf MONTE-CARLO-Methoden zurückgegriffen.

Eine Neubestimmung von  $k1_{AcP}$  ist nur in zwei Studien vorgenommen worden. HASSON et al. stellten fest, dass ihre Daten nahezu gleich gut mit  $k1_{AcP} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $\alpha_{AcP} = 30\%$  oder mit  $k1_{AcP} = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $\alpha_{AcP} = 40\%$  simuliert werden könnten. Wegen leicht besserer Übereinstimmung mit den Messdaten bevorzugten die Autoren letzteres Wertepaar. Sie vermerkten jedoch, dass die auf den beiden Wertepaaren basierenden Simulationen experimentell nicht unterscheidbar seien. Die Experimente seien daher nicht geeignet,  $k1_{AcP}$  sicher zu bestimmen<sup>[14]</sup>. DILLON und CROWLEY ermittelten in ihrer LIF-Studie einen Wert für  $k1_{AcP}$ , der den der vorliegenden Arbeit um 30 % unterschreitet. Die verwendeten Methoden unterscheiden sich prinzipiell nicht, in der vorliegenden Studie wurde jedoch eine direkte Messung von  $c[Cl](t_0)$  – und damit der  $HO_2$ -Konzentration – durchgeführt. DILLON und CROWLEY vermerkten in ihrer Studie, dass genau dies notwendig sei, um die Unsicherheiten in  $k1_{AcP}$  zu verringern<sup>[16]</sup>.

Die Daten aus Tabelle 5.6 zeigen, dass die indirekten Studien von HASSON et al. und JENKIN et al. zu niedrigeren  $\alpha_{AcP}$ -Werten geführt haben, als die vorliegende direkte Studie sowie die direkte Studie von DILLON und CROWLEY. Wahrscheinliche Erklärungen für diese Unterschiede wurden bereits in Abschnitt 2.3 erläutert: Da die Analysemethoden blind für die Produkte von R1a waren, kontinuierlich photolysiert wurde und nicht quantifizierbare heterogene Wandreaktionen auftraten, dürften die Ergebnisse der indirekten Studien mit größeren Unsicherheiten behaftet sein als die der direkten.

Die Übereinstimmung der  $\alpha_{AcP}$ -Werte aus den beiden direkten Studien ist zufriedenstellend. Der in der vorliegenden Arbeit bestimmte  $\alpha_{AcP}$ -Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Studie von DILLON und CROWLEY. Man beachte dass die Unsicherheiten, mit denen die initiale Radikaldichte  $c[Cl](t_0)$  sowie die Konzentrationen der Radikalvorläufer und die NO-Konzentration behaftet sind, in der hier vorgestellten Studie kleiner sind, als sie in der Studie von DILLON und CROWLEY waren. Für die Messung von  $c[Cl](t_0)$  griffen die Autoren auf ein geeichtes Joulemeter zurück, was größere Fehlerquellen in sich birgt, als die direkte Messung der  $HO_2$ -Konzentration im Reaktor. Es

stand kein FTIR-Spektrometer zur Verfügung, um die Konzentrationen der Radikalvorläufer im Reaktionsgemisch zu messen. Die Konzentrationen von Radikalvorläufern, die nicht nennenswert bei 185 nm absorbieren, mussten daher aus der Konzentration des verwendeten Radikalvorläufer/N<sub>2</sub>-Gemisches sowie den Flüssen der verwendeten Massenflussregler bestimmt werden. Gemische von NO in N<sub>2</sub> wurden jeweils durch barometrische Verdünnung der Reinstoffe hergestellt, aber – anders als in der vorliegenden Arbeit – nicht durch Oxidation in NO<sub>2</sub> und Messung der NO<sub>2</sub>-Absorption verifiziert. Die resultierenden größeren Unsicherheiten in der Studie von DILLON und CROWLEY sind als wahrscheinlichste Ursache für die Unterschiede zwischen den beiden Studien anzusehen. Gibt man beispielsweise in den kinetischen Simulationen der OH-LIF-Profile zu große  $c[\text{Cl}](t_0)$ -Werte vor, so müssen die jeweiligen OH-Bildungsraten verringert werden, um die Messwerte nicht zu überschätzen. Dies kann nur über die variablen Parameter  $f_{\text{Eich}}$  bzw.  $\alpha_{\text{AcP}}$  und  $k_{1\text{AcP}}$  geschehen. Einzelne Probesimulationen ergaben, dass sich der Wert für  $k_{1\text{AcP}}$  gewöhnlich um  $\approx 30\%$  verringert, wenn man in den Simulationen die initiale Radikaldichte um 20% vergrößert.

Ohne  $k_{1\text{AcP}}$  fest vorzugeben oder mitzubestimmen, kann  $\alpha_{\text{AcP}}$  nicht bestimmt werden. Daher handelt es sich bei der Ratenkonstante  $k_{1\text{AcP}}$  von R1a um den aussagekräftigsten Parameter, um die Studien miteinander zu vergleichen. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse der vorliegenden Studie mit denen der Studien von HASSON et al. und DILLON und CROWLEY innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Der empfohlene Wert der IUPAC orientiert sich an den Ergebnissen von JENKIN et al., die nicht mit denen der vorliegenden Studie in Einklang zu bringen sind. Es erscheint daher erforderlich, die Werte der IUPAC-Empfehlung zu vergrößern, wenngleich die aktuelle Empfehlung die Daten der vorliegenden Studie wegen der weiten Fehlergrenzen bereits jetzt abdeckt.

Bezüglich  $\gamma_{\text{AcP}}$  kommen alle acht auffindbaren Studien zu vergleichbaren Ergebnissen (siehe Tabelle A.1). Mit einer Ausnahme<sup>[86]</sup> wurden für das Ratenverhältnis  $\frac{\beta_{\text{AcP}}}{\gamma_{\text{AcP}}}$  immer Werte zwischen 2 und 3 berichtet. In vier dieser Studien<sup>[14,15,33,34]</sup> wurden die gebildeten Essig- und Peressigsäuremengen direkt gemessen und mit der verbrauchten Menge des AcP-Vorläufers korreliert. Diese Studien sollten unabhängig davon sein, ob und mit welchem Verzweungsverhältnis der OH-bildende Reaktionskanal R1a<sub>AcP</sub> berücksichtigt worden ist. Aus diesen Studien<sup>||</sup> ergibt sich für  $\frac{\beta_{\text{AcP}}}{\gamma_{\text{AcP}}}$  ein mittlerer Wert von 2,7. Dem-

<sup>||</sup>In die Mittelwertbildung gingen die korrigierten<sup>[87]</sup> Werte der Studie von CRAWFORD et al.<sup>[34]</sup> ein.

nach würde man mit dem  $\alpha_{AcP}$ -Wert von 63 % aus der vorliegenden Arbeit einen Wert von 10 % für  $\gamma_{AcP}$  erwarten. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt dieser Wert mit dem hier gemessenen von  $(15_{-6}^{+5})$  % überein. Der resultierende Wert für das Verzweigungsverhältnis  $\beta_{AcP}$  des hydroperoxidbildenden Reaktionskanals wirkt klein. Berücksichtigt man den größeren Wert von  $k1_{AcP}$ , ergibt sich für diesen Reaktionskanal aber eine Ratenkonstante  $k1b_{AcP} = \beta_{AcP} \cdot k1_{AcP}$ , die lediglich um 23 % kleiner ist als die aktuelle IUPAC-Empfehlung.

### 5.4.1 Einfluss der Deuterierung des $HO_2$

Die Reaktion von AcP mit  $DO_2$  ist von mechanistischem Interesse. Ein Blick auf die Potentialhyperfläche des Systems  $AcP + HO_2$  in Abbildung 1.2 gibt Aufschluss darüber, wie das H-Atom des  $HO_2$  in das Reaktionsgeschehen eingebunden ist. In den Reaktionskanälen R1b und R1c findet eine direkte Übertragung dieses Wasserstoffatoms statt. Die im Vergleich zum  $^1H$  doppelte Masse des Deuteriums hat eine niedrigere Nullpunktschwingungsenergie der O-H-Bindung zur Folge. Um diese zu spalten, muss also mehr Energie aufgebracht werden, weshalb direkte Übertragungen von  $^2D$  gewöhnlich um einen Faktor von 3-4 langsamer sind als solche von  $^1H$  (primärer Isotopeneffekt). Im Reaktionskanal R1a hingegen ist das H-Atom lediglich an der Ausbildung von H-Brückenbindungen beteiligt, nimmt sonst aber nicht an den reaktiven Vorgängen teil. Da die Deuterierung eine Verschiebung aller Schwingungszustände in einem Molekül bewirkt, ist auch in diesem Fall mit einem – deutlich kleineren – Effekt zu rechnen (sekundärer Isotopeneffekt). Qualitativ sind die experimentellen Daten mit diesen theoretischen Betrachtungen im Einklang. Die Deuterierung des  $HO_2$  nimmt auf die Ratenkonstante von R1<sub>AcP</sub> keinen Einfluss, wohl aber auf die Produktverteilung. Das Verzweigungsverhältnis  $\alpha_{AcP}$  vergrößert sich, was auf eine Verlangsamung der Reaktionskanäle R1b und R1c zurückgehen könnte. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass sich die Summe der Ratenkonstanten von R1b und R1c – also die Differenz aus der Gesamtratenkonstante  $k1_{AcP}$  und der Ratenkonstante  $k1a_{AcP}$  von R1a – nahezu halbiert. Beträgt sie im undeuterten System  $(7,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , so sinkt sie im deuterten auf  $(4,2 \pm 3,0) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Warum gleichzeitig  $k1a_{AcP}$  ansteigt, ist nicht unmittelbar ersichtlich, könnte aber auf einen beschleunigenden sekundären Isotopeneffekt zurückgehen. Um die Deuterierungseffekte umfassend zu erklären, sind theoretische Studien nötig, für die die hier präsentierten Daten als Grundlage dienen sollen.

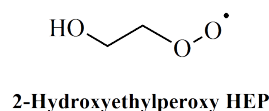
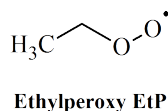
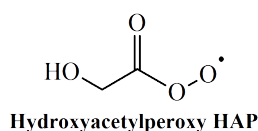
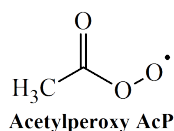


# Kapitel 6

## Zweite Studie:

# Einfluss des Substitutionsmusters bei C<sub>2</sub>-Peroxyradikalen

Die zweite Studie beschäftigt sich mit der Frage, wie sich das Substitutionsmuster von RO<sub>2</sub> mit zwei Kohlenstoffatomen auf die OH-Ausbeute ihrer Reaktion mit HO<sub>2</sub> auswirkt. Zu diesem Zweck sind – ergänzend zu dem in Kapitel 5 untersuchten AcP – Experimente mit drei weiteren RO<sub>2</sub> durchgeführt worden.



Diese Auswahl an RO<sub>2</sub> erlaubt es, die Wirkung der atmosphärisch wichtigen sauerstoffbasierten Hydroxy- und Oxogruppen auf die OH-Ausbeute zu bewerten. Alle Parameter wurden jeweils durch die numerische Anpassung geeigneter chemischer Modelle an gemessene OH-LIF- bzw. TAS-Profile ermittelt. Abschnitt 6.1 beschreibt die Arbeiten zur Messung von  $k_1$ ,  $\alpha$  und  $\gamma$  sowie des UV-Absorptionsspektrums von HAP. Die darauffolgenden beiden Abschnitte beschäftigen sich mit der  $\alpha$ -Bestimmung für EtP und HEP. Zusammenfassend werden in Abschnitt 6.4 alle Ergebnisse der zweiten Studie diskutiert.

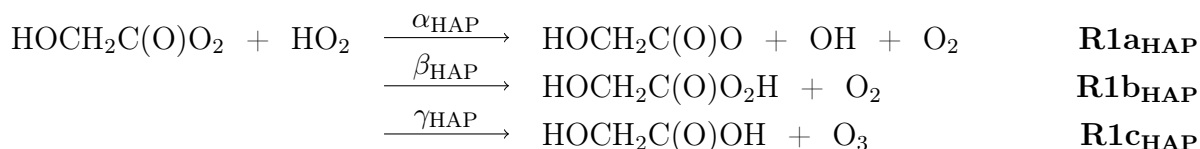
## 6.1 Hydroxyacetylperoxy HOCH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub> (HAP)

Hydroxyacetylperoxyradikale stellen wichtige Zwischenstufen beim atmosphärischen Abbau von Hydroxyethanal (Glycolaldehyd, HAH) HOCH<sub>2</sub>CHO dar<sup>[76]</sup>. Laut BACHER et

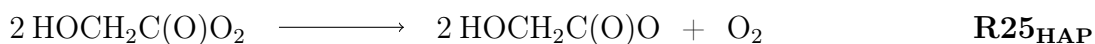
al.<sup>[77]</sup> existieren drei Hauptquellen für atmosphärisches HAH. Zum Einen bewirkt die atmosphärische Oxidation von Ethen die Bildung von HAH in Ausbeuten zwischen 20% bei 298 K und 70% unter den Bedingungen der oberen Troposphäre. Zudem ist HAH ein wichtiges Produkt in der atmosphärischen Oxidation von Isopren, das wiederum – wie in der Einleitung dargelegt wurde – 40% der biogenen Gesamtemissionen organischer Verbindungen außer Methan darstellt. In Rauchwolken brennender Biomasse ließ sich HAH ebenfalls in nennenswerten Mengen nachweisen. Insgesamt konnten atmosphärische HAH-Konzentrationen von bis zu  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  gemessen werden<sup>[88,89]</sup>.

### 6.1.1 Bestimmung von $k_{1\text{HAP}}$ und $\alpha_{\text{HAP}}$

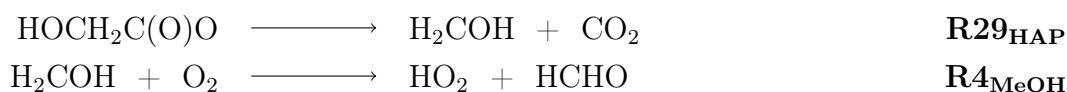
Nimmt man an, dass die Reaktion R1<sub>HAP</sub> von HOCH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub> (Hydroxyacetylperoxy, HAP) mit HO<sub>2</sub> analog R1<sub>AcP</sub> verläuft, so lassen sich drei Reaktionspfade formulieren.



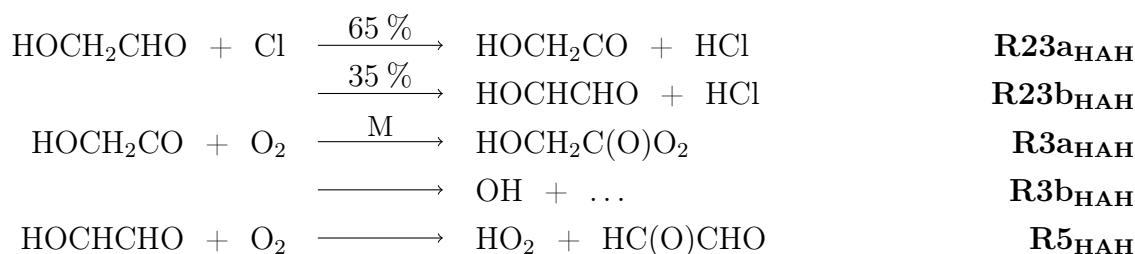
NIKI et al. zeigten experimentell, dass das Ratenverhältnis  $\frac{k_{1\text{cHAP}}}{k_{1\text{bHAP}}}$  von ähnlicher Größe sei wie  $\frac{k_{1\text{cAcP}}}{k_{1\text{bAcP}}}$ <sup>[76]</sup>. BACHER et al. untersuchten die Photolyse von HAH und fanden eindeutige Hinweise auf eine Bildung von OH<sup>[77]</sup>. Da den Autoren die Existenz von R1a generell nicht bekannt war, gingen sie spekulativ davon aus, dass das via R1b<sub>HAP</sub> gebildete HOCH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub>H unter Bildung von OH zerfiel. Diese Studie kann als ein erster Hinweis auf eine mögliche OH-Bildung via R1a<sub>HAP</sub> verstanden werden. In der Literatur sind weder für die Ratenkonstante  $k_{1\text{HAP}}$  noch für die der HAP-Selbstreaktion R25<sub>HAP</sub> Zahlenwerte auffindbar. Für  $k_{25\text{HAP}}$  wird hier daher der Wert von  $k_{25\text{AcP}}$  ( $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) übernommen, wobei eine Unsicherheit von einem Faktor von zwei angenommen wird.



Wie im Falle der AcP-Selbstreaktion wird davon ausgegangen, dass R25<sub>HAP</sub> erst das Acyloxyradikal HOCH<sub>2</sub>C(O)O bildet und dieses unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung nahezu instantan in HOCH<sub>2</sub> übergeht<sup>[76]</sup>. Im Gegensatz zu CH<sub>3</sub>, das im AcH-System entsteht und in ein weiteres RO<sub>2</sub> – nämlich MeP – umgesetzt wird, handelt es sich bei HOCH<sub>2</sub> um eine Spezies aus der Methanolchemie, die in HO<sub>2</sub> überführt wird. Bei der Untersuchung von R1<sub>HAP</sub> muss also eine Peroxyspezies weniger berücksichtigt werden als bei der von R1<sub>AcP</sub>.

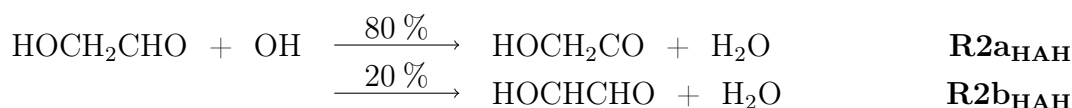


Zur Vermessung von  $k_{1\text{HAP}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$  wurde die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentration in photolysierten  $\text{HOCH}_2\text{CHO}/\text{H}_3\text{COH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemischen mittels PLP/LIF untersucht. Wie bereits erläutert, dient  $\text{H}_3\text{COH}$  der Erzeugung von  $\text{HO}_2$ . Die Umsetzung des Radikalvorläufers Hydroxyethanal ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ , HAH) mit Cl-Atomen in Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt die Bildung von HAP ( $\xi = 65\%$ ) und  $\text{HO}_2$  ( $35\%$ )<sup>[76,77]</sup>. Wie in Abschnitt 6.1.4 beschrieben wird, musste der Literaturwert<sup>[77]</sup> für  $k_{23\text{HAH}}$  modifiziert werden. In das verwendete Modell ging schließlich ein Wert von  $6,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ein.



Für die OH-Radikale existieren auch im System mit HAH drei Hauptverlustkanäle:

- Die Reaktion mit Methanol ( $k_{2\text{MeOH}} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]</sup>).
- Die Reaktion mit Hydroxyethanal ( $k_{2\text{HAH}} = 8,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]\*</sup>), die eine Rückbildung der Peroxyspezies bewirkt.



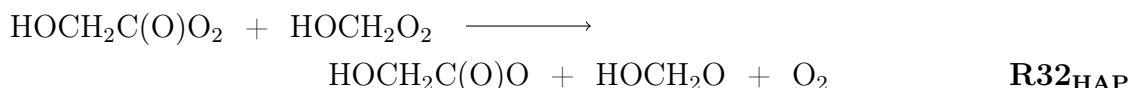
- Die Reaktion mit  $\text{HO}_2$  ( $k_{26} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[56]</sup>).

Aus den gleichen Gründen, die in Abschnitt 5.2 für  $\text{R31}_{\text{AcP}}$  erörtert wurden, findet die Reaktion  $\text{R31}_{\text{HAP}}$  von OH mit HAP keine Beachtung im kinetischen Modell. Gleiches gilt für die Reaktionen von OH mit den stabilen organischen Produkten aus  $\text{R1}_{\text{HAP}}$ .



\*Es handelt sich um die online aktualisierte IUPAC-Empfehlung aus dem Jahre 2007.

Für die Kreuzreaktion R32<sub>HAP</sub> von HAP mit HMP, das sich über R24<sub>HCHO</sub> aus HO<sub>2</sub> und HCHO bildet, sind weder die Ratenkonstante noch die Produktverteilung bekannt. Vereinfachend wurde angenommen, dass nur ein radikalpropagierender Kanal existiere. Die Ratenkonstante wurde durch arithmetische Mittelung der Geschwindigkeitskonstanten der Selbstreaktionen von HAP und HMP auf  $k_{32_{\text{HAP}}} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  geschätzt.



Neben R1a gingen drei weitere OH-Quellen in das kinetische Modell ein. Die OH-Bildung über die Reaktion R3b<sub>HAH</sub> von HOCH<sub>2</sub>CO mit O<sub>2</sub> wurde im Verlauf dieser Arbeit erstmalig gemessen (siehe Abschnitt 4.5) und ist damit bekannt. Die Erzeugung von OH via R1c<sub>HMP</sub> und R27a wurde bereits in Kapitel 5 diskutiert.

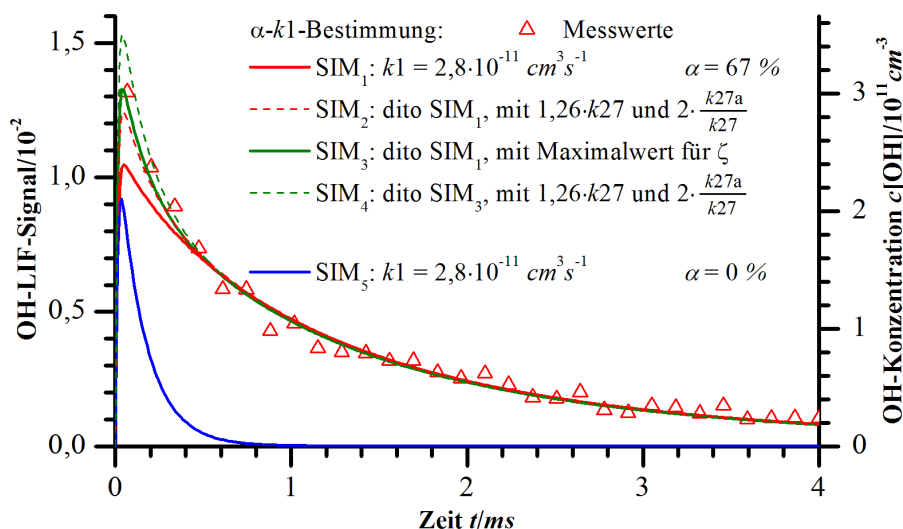


Abbildung 6.1: Geeichtes OH-Zeitprofil für die Bestimmung von  $k_{1_{\text{HAP}}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$ .

Abbildung 6.1 zeigt das OH-LIF-Profil einer  $\alpha$ - $k_1$ -Bestimmung, das bei 200 Torr,  $c[\text{Cl}_0](t_0) = 3,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)} = 8,9$  aufgezeichnet worden ist. Die Messwerte lassen sich mit den in der Abbildung angegebenen Werten für  $k_{1_{\text{HAP}}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$  reproduzieren (SIM<sub>1</sub>, rote Linie). Lediglich in den ersten 500  $\mu\text{s}$  werden Abweichungen zwischen Modell und Messwerten deutlich. Wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt worden ist, können die gemessenen OH-LIF-Profile deutlich besser wiedergegeben werden, wenn  $k_{27}$  um 26 % und  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  um  $\approx 100 \%$  vergrößert werden (SIM<sub>2</sub>, rote gestrichelte Linie). Eine kritische Begutachtung der Daten zeigt jedoch, dass die Problematik im Falle der  $\alpha$ - $k_1$ -Bestimmungen für HAP größer ist als im Falle der Null- und Eichmessungen sowie der

$\alpha$ - $k$ 1-Bestimmungen für AcP. Diese Beobachtung erklärt sich wahrscheinlich über einen geringfügig zu kleinen Wert von  $\zeta_{\text{HAP}}$ . Wie aus Abschnitt 4.5 hervorgeht, ergibt sich der Fehler der  $\zeta_{\text{HAP}}$ -Bestimmung hauptsächlich aus den systematischen Fehlern der Absorptionsquerschnitte von  $\text{COCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 214 und 248 nm. In den Experimenten zur Bestimmung von  $\alpha_{\text{HAP}}$  und  $k_{1\text{HAP}}$ , geht der Fehler, mit dem die Simulation der initialen OH-Produktion via  $\text{R3b}_{\text{HAH}}$  behaftet ist, auf andere Quellen zurück. Neben der Unsicherheit von  $\zeta_{\text{HAP}}$  sind hier vor allem die Unsicherheiten des Ratenverhältnisses  $\frac{k_{23\text{HAH}}}{k_{23\text{MeOH}}}$  sowie der Konzentrationsmessung beider Radikalvorläufer zu nennen.

Es erscheint daher plausibel, zu überprüfen, ob eine Variation von  $\zeta_{\text{HAP}}$  innerhalb der Fehlergrenzen die beobachtete Problematik lösen kann. Vergrößert man  $\zeta_{\text{HAP}}$  innerhalb der Fehlergrenzen auf den Maximalwert, verbessert sich die Übereinstimmung zwischen Modell und Messwerten erheblich (SIM<sub>3</sub>, grüne Linie). Zusammen mit der verstärkten OH-Bildung via  $\text{R27a}$ , ergibt sich eine deutliche Überkompensation (SIM<sub>4</sub>, grüne gestrichelte Linie). Demnach wäre eine bedeutend kleinere Variation von  $\zeta_{\text{HAP}}$  ausreichend, um die Diskrepanzen zwischen Modell und Messung zu erklären. Im AcH-System ist  $\zeta$  ungefähr viermal kleiner als im HAH-System, sodass die Problematik dort weniger stark in Erscheinung treten. Auf die Ergebnisse der  $\alpha$ - $k$ 1-Bestimmungen nimmt diese in beiden Systemen keinen Einfluss, wie sich anhand einer Simulation mit  $\alpha_{\text{HAP}} = 0\%$  verdeutlichen lässt (SIM<sub>5</sub>, blaue Linie). Offenbar läuft die OH-Bildung via  $\text{R1a}$  auf einer langsameren Zeitskala ab als die initiale OH-Bildung und ist somit zeitlich von dieser abgekoppelt.

Parameter	Einheit	YAG	Excimer
$p$	Torr	100-200	200
$c[\text{MeOH}]$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	1,4-8,1	4,1-4,3
$c[\text{HAH}]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	1,8-4,9	1,9-3,6
$c[\text{Cl}_2]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	18,5-31,2	4,5-10,3
$c[\text{O}_2]$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	3,3-6,6	6,6
$\frac{c[\text{MeOH}]}{c[\text{HAH}]}$		3,3-55,0	11,6-22,0
$\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{HAP}](t_0)}$		4,9-72,3	15,7-29,2
$c[\text{Cl}](t_0)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1,0-3,9	2,8-6,6
$f_{\text{Eich}}$	$10^{12} \text{ cm}^{-3}$	14,5-43,6	16,8-22,1

Tabelle 6.1: Zusammenstellung wichtiger Parameter der Experimente zur Bestimmung von  $k_{1\text{HAP}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$ .

Insgesamt wurden 25 Experimente zur Bestimmung von  $k_{1\text{HAP}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$  durchgeführt. Bei sechs dieser Experimente kam der Excimerlaser als Photolysequelle zum Einsatz, bei den übrigen erfolgte die  $\text{Cl}_2$ -Photolyse durch den Nd:YAG-Laser. Die wichtigsten experimentellen Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Drei der 19 Experimente, die mittels YAG-Photolyse durchgeführt wurden, gingen nicht in die Endauswertung ein. In diesen Experimenten war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu un-

günstig, oder es wurden chemisch sinnlose  $\alpha_{\text{HAP}}$ -Werte von über 100 % erhalten. Es handelt sich dabei um die drei Experimente mit den höchsten Werten ( $\geq 30,0$ ) für  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{HAP}](t_0)}$ . Da andere Experimente mit  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{HAP}](t_0)}$ -Werten nahe 30 jedoch sinnvolle Ergebnisse lieferten (siehe Abbildung 6.4, rechts), ist als Ursache eher von einer ungünstigen Reaktionsführung auszugehen. Die drei Experimente finden in der folgenden Diskussion keine Beachtung.

Abbildung 6.2 zeigt die Häufigkeitsverteilung der experimentell ermittelten Werte für die Ratenkonstante  $k1a_{\text{HAP}} = \alpha_{\text{HAP}} \cdot k1_{\text{HAP}}$  von  $R1a_{\text{HAP}}$ . Die Ergebnisse der 16 YAG-basierten Experimente sind in roter, die Excimerdaten in blauer Farbe dargestellt. Auf

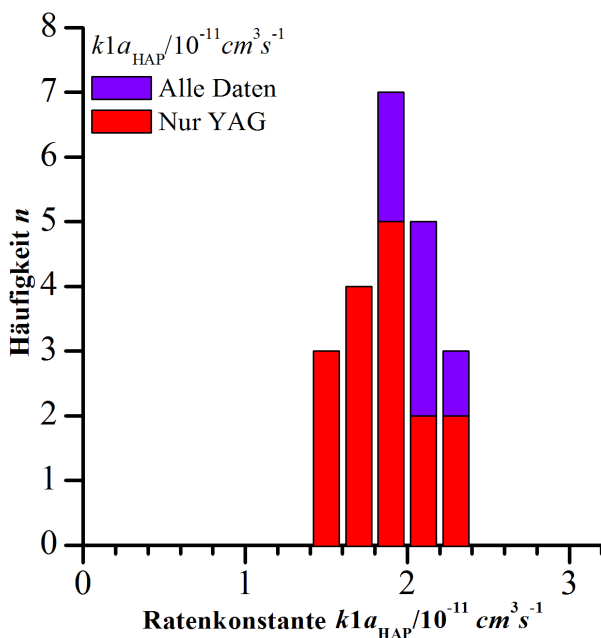


Abb. 6.2: Häufigkeitsverteilung von den Einzelergebnissen für  $k1a_{\text{HAP}}$ .

die Anpassung von GAUSS-Funktionen ist wegen der kleineren Datenmenge im Vergleich zur ersten Studie verzichtet worden. Ähnlich den Beobachtungen in der ersten Studie sind die Excimerdaten leicht in Richtung größerer Werte für  $k1a_{\text{HAP}}$  verschoben. Demnach dürfte die Intensität des Photolyselasers in den Excimerexperimenten systematisch unterschätzt worden sein, was mit Blick auf die Divergenzproblematik nicht verwundert (siehe Abschnitt 3.2). Die Ergebnisse der Excimerexperimente wurden daher in der Endauswertung nicht berücksichtigt. In Abbildung 6.3 werden die experimentell bestimmten Werte von  $k1_{\text{HAP}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$  sowie die Werte ihres Produktes  $k1a_{\text{HAP}}$  präsentiert. Zur Abschätzung der experimentellen Unsicherheiten wurden für alle Einzelexperimente MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt. Dabei wurden die Methanol- und HAH-Konzentration, die Ratenkonstanten  $k1_{\text{HMP}}$ ,  $k2_{\text{HAH}}$ ,  $k2_{\text{MeOH}}$ ,  $k15$ ,  $k23_{\text{HAH}}$ ,  $k23_{\text{MeOH}}$ ,  $k25_{\text{HAP}}$ ,  $k26$ ,  $k27$ ,  $k32_{\text{HAP}}$  und  $k_{\text{D}}$ , die Verzweigungsverhältnisse  $\frac{k2a_{\text{HAH}}}{k2_{\text{HAH}}}$ ,  $\frac{k2b_{\text{MeOH}}}{k2_{\text{MeOH}}}$ ,  $\frac{k23a_{\text{HAH}}}{k23_{\text{HAH}}}$ ,  $\frac{k27a}{k27}$  und  $\zeta_{\text{HAH}}$ , der LIF-Eichfaktor  $f_{\text{Eich}}$  sowie die Gesamtradikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$  innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert. Die Ergebnisse werden durch die Fehlerbalken in Abbildung 6.3 repräsentiert. Im Mittel ergaben sich relative Unsicher-

heiten ( $2\sigma$ ) von 18 % für  $\alpha_{\text{HAP}}$ , 16 % für  $k_{1\text{HAP}}$  sowie von 29 % für  $k_{1a\text{HAP}}$ .

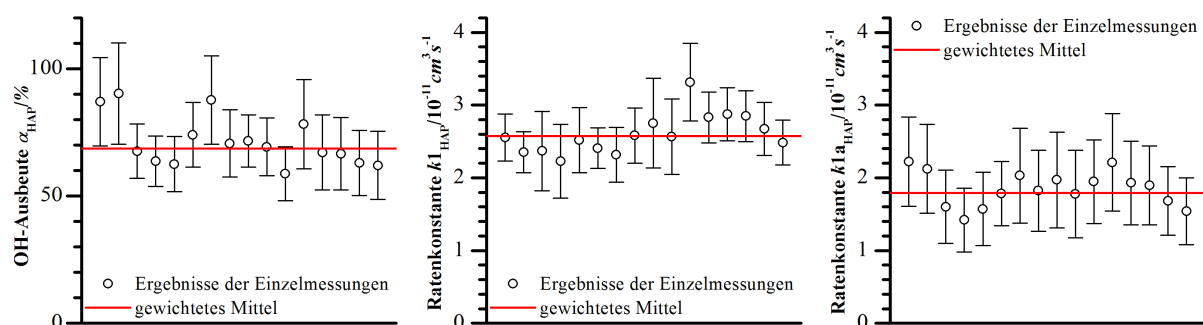


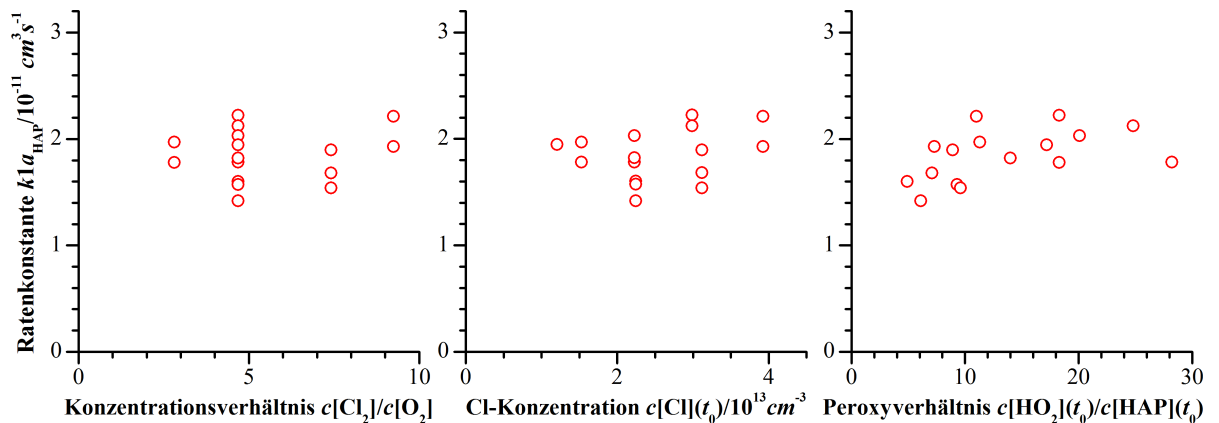
Abbildung 6.3: Ergebnisse der Einzelexperimente zur Bestimmung von  $\alpha_{\text{HAP}}$  und  $k_{1\text{HAP}}$ . Die Fehlerbalken ( $2\sigma$ ) entstammen jeweils den MONTE-CARLO-Simulationen.

Die Einzelergebnisse für die drei Parameter wurden jeweils einer gewichteten Mittelung unterzogen, deren Resultate in Tabelle 6.2 in der Spalte „Mittelwert“ zusammengefasst sind. Um die Endergebnisse zu bestimmen, wurden die Mittelwerte auf zwei signifikante Stellen gerundet und mit den mittleren Fehlern der MONTE-CARLO-Simulationen versehen. In der Tabelle sind sie in der Spalte „Endergebnis“ aufgeführt.

Parameter	Einheit	Mittelwert	Endergebnis
$k_{1\text{HAP}}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$2,58 \pm 0,19$	$2,6 \pm 0,4$
$\alpha_{\text{HAP}}$	%	$68,6 \pm 6,3$	$69 \pm 12$
$k_{1a\text{HAP}}$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$1,79 \pm 0,27$	$1,8 \pm 0,5$

Tabelle 6.2: Experimentell bestimmte Werte für  $k_{1\text{HAP}}$  und  $\alpha_{\text{HAP}}$ . Die Unsicherheiten der Mittelwerte sind statistisch ( $2\sigma$ ). Zur Berechnung der Fehler ( $2\sigma$ ) von den Endergebnissen wurden die mittleren Fehler der MONTE-CARLO-Simulationen verwendet.

Um eventuelle systematische Fehlerquellen zu identifizieren, wurden die Einzelergebnisse für  $k_{1a\text{HAP}}$  gegen ausgewählte Reaktionsparameter aufgetragen. Abbildung 6.4 zeigt beispielhaft drei dieser Auftragungen. Eine Abhängigkeit der Ergebnisse von  $\frac{c[\text{Cl}_2]}{c[\text{O}_2]}$  ist nicht erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Sauerstoffkonzentration ausreichend hoch gewesen ist, um mögliche Reaktionen mit  $\text{Cl}_2$  gegenüber den entsprechenden Reaktionen mit  $\text{O}_2$  –  $\text{R}_{3\text{HAH}}$ ,  $\text{R}_{5\text{HAH}}$  oder  $\text{R}_{4\text{MeOH}}$  – zu unterdrücken. Auch für die initiale Radikalkonzentration  $c[\text{Cl}](t_0)$  und das anfängliche Peroxyverhältnis  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{RO}_2](t_0)}$  sind keine Abhängigkeiten erkennbar. Speziell Letzteres ist von Bedeutung, da alle drei verworfenen Messwerte bei großen Werten für  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{RO}_2](t_0)}$  gemessen worden sind. Insgesamt konnten auf diesem Wege keine Anzeichen für systematische Fehler festgestellt werden.


 Abb. 6.4: Auftragung der Ratenkonstante  $k1a_{\text{HAP}}$  von  $R1a_{\text{HAP}}$  gegen ausgewählte Parameter.

### 6.1.2 Das UV-Absorptionsspektrum von $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$

Um das UV-Absorptionsspektrum von HAP aufzuzeichnen, sind  $\text{HAH}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gemische mittels PLP/TAS im Wellenlängenbereich von 210 - 290 nm untersucht worden. Wegen der  $\text{HO}_2$ -Bildung über  $R23b_{\text{HAH}}$  und  $R5_{\text{HAH}}$  setzt sich die messbare optische Dichte  $OD_{\text{ges}, \lambda_{\text{TAS}}}(t)$  in diesem System bereits nahe  $t_0$  aus den optischen Dichten von HAP und  $\text{HO}_2$  zusammen. Selbst bei  $t_0$  ist das Reaktionsgeschehen also nicht hinreichend genau durch die HAP-Selbstreaktion allein beschreibbar. Vielmehr müssen die Reaktion  $R1_{\text{HAP}}$  von HAP mit  $\text{HO}_2$  und die  $\text{HO}_2$ -Selbstreaktion  $R15$  ebenfalls beachtet werden. Es resultiert ein komplexes kinetisches Verhalten, das sich nicht mit der Formel für die Kinetik zweiter Ordnung von Selbstreaktionen beschreiben lässt. Die gemessenen  $OD_{\text{ges}, \lambda_{\text{TAS}}}(t)$ -Zeitprofile wurden daher mit einem kinetischen Modell numerisch angepasst. Dazu wurde der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}}$  variiert, bis Messdaten und Modell bestmöglich übereinstimmten. Bei größeren Wellenlängen war dies nicht möglich, ohne die Ozonbildung via  $R1c_{\text{HAP}}$  zu berücksichtigen. Daher wurde im Wellenlängenbereich von 230 - 290 nm zusätzlich das Verzweigungsverhältnis  $\gamma_{\text{HAP}}$  variiert.

In Abbildung 6.5 sind beispielhaft fünf TAS-Profile und die entsprechenden Simulationen zusammengefasst. Während bei Wellenlängen  $\geq 230$  nm eine hinreichende Übereinstimmung zwischen Messdaten und Modell erreichbar ist, zeigen sich bei 210 nm und 220 nm Unstimmigkeiten. In den betreffenden TAS-Profilen nimmt die  $OD$  langsamer ab, als von dem Modell vorhergesagt wird. Man beachte, dass die Absorptionsspektren der stabilen organischen Produkte von  $R1_{\text{HAP}}$  –  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (HAOH) und



$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{H}$  ( $\text{HAO}_2\text{H}$ ) – unbekannt sind. Die Absorptionsspektren von Hydroperoxiden weisen unterhalb  $230\text{nm}$  gewöhnlich eine ansteigende Flanke auf<sup>[37]</sup>, was in Abbildung 6.6 für  $\text{AcO}_2\text{H}$  gezeigt ist. Es erscheint sinnvoll, dies auch für  $\text{HAO}_2\text{H}$  anzunehmen. Mit  $\text{HAO}_2\text{H}$ -Querschnitten von  $\sigma_{210\text{nm}} = 5,5 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$  und  $\sigma_{220\text{nm}} = 3,8 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$  konnten die Profile gut reproduziert werden (hellblaue Linie in Abbildung 6.5). Diese Werte übersteigen die von  $\text{AcO}_2\text{H}$  (siehe Abbildung 6.5) deutlich, was im Bereich des Möglichen liegt. Anders als  $\text{AcH}$  absorbiert  $\text{HAH}$  nämlich ebenfalls bei diesen Wellenlängen (siehe Abbildung 6.5). Der entsprechende Übergang könnte auch bei  $\text{HAO}_2\text{H}$  wirksam sein und die Absorption verstärken. Die Ursachen für die Unstimmigkeiten konnten nicht zweifelsfrei geklärt werden. Um ihren Einfluss auf die Analyse zu verringern, flossen bei Wellenlängen  $\leq 220\text{nm}$  jeweils nur die ersten  $1,4\text{ms}$  in die Auswertung ein.

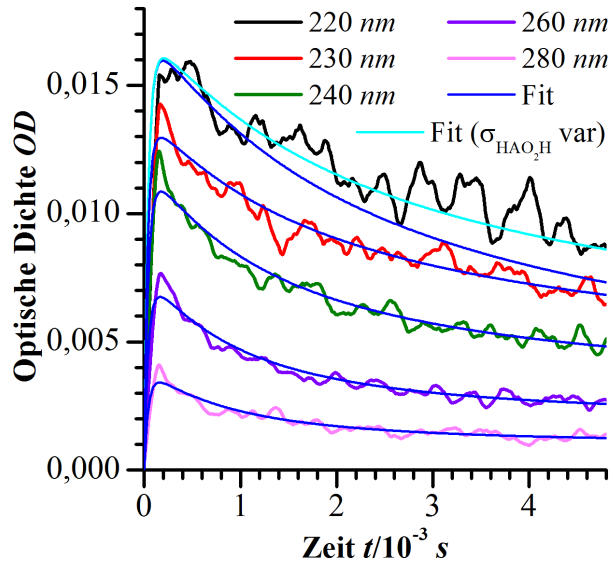


Abb. 6.5: TAS-Profil und Fitkurven zur  $\sigma_{\text{UV}}$ -Bestimmung bei verschiedenen  $\lambda_{\text{TAS}}$ .

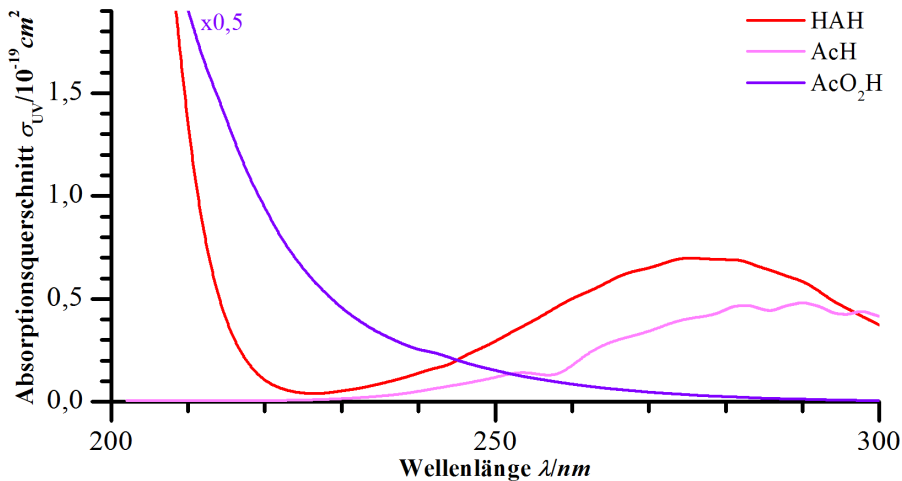


Abbildung 6.6: Vom JPL<sup>[37]</sup> empfohlene UV-Absorptionsspektren von  $\text{HAH}$ ,  $\text{AcH}$  und  $\text{AcO}_2\text{H}$ .

Die auf diese Weise bestimmten Werte für den UV-Absorptionsquerschnitt von HAP finden sich in Abbildung 6.7. Man erhält ein ähnliches Spektrum, wenn man – analog

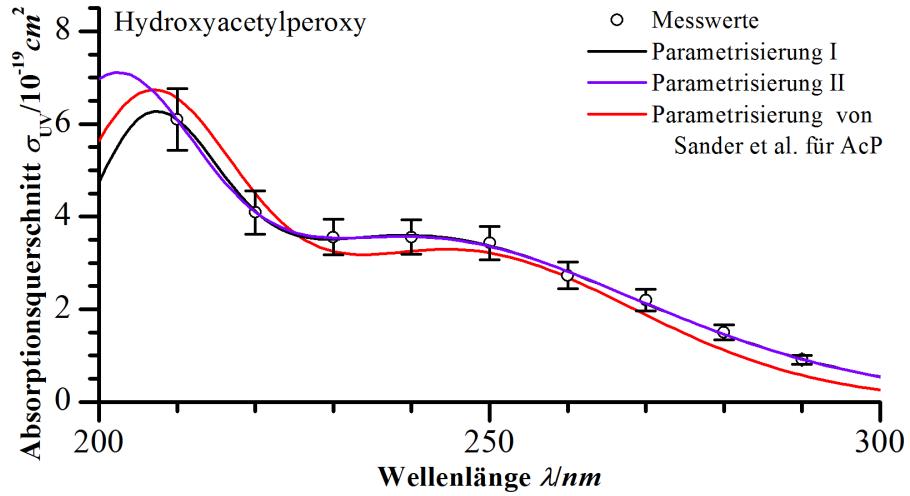


Abbildung 6.7: UV-Absorptionsspektrum von HOCH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub>. Das Spektrum ähnelt dem strukturell verwandten Spektrum von H<sub>3</sub>CC(O)O<sub>2</sub> nach SANDER et al.<sup>[37]</sup>.

der Vorgehensweise für AcP (siehe Abschnitt 5.1) – die einzelnen TAS-Profile nach  $t_0$  zurück extrapoliert. Wie eingangs erwähnt, liefert das hier vorgestellte Verfahren aber die verlässlicheren Ergebnisse. Die Fehler der Einzelwerte resultieren primär aus den Unsicherheiten, mit denen die initiale Radikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$ , das Verzweigungsverhältnis  $\xi$  und der HO<sub>2</sub>-Absorptionsquerschnitt behaftet sind. Setzt man voraus, dass sich die  $OD_{\text{ges}, \lambda_{\text{TAS}}}(t)$  nahe  $t_0$  allein aus den optischen Dichten von HAP und HO<sub>2</sub> zusammensetzt, erhält man Gleichung 6.3. Unter der Annahme, dass sich die Fehler unabhängig voneinander fortpflanzen, ergibt sich daraus Gleichung 6.4. Die damit berechneten Fehler der Einzelwerte ( $1\sigma$ ) finden sich ebenfalls in Abbildung 6.7.

$$OD_{\text{ges}, \lambda_{\text{TAS}}}(t \rightarrow t_0) = OD_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}}(t \rightarrow t_0) + OD_{\text{HO}_2, \lambda_{\text{TAS}}}(t \rightarrow t_0) \quad (6.1)$$

$$= [\sigma_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}} \cdot \xi + \sigma_{\text{HO}_2, \lambda_{\text{TAS}}} \cdot (1 - \xi)] \cdot c[\text{Cl}](t_0) \cdot l_{\text{TAS}} \quad (6.2)$$

$$\sigma_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}} = \frac{1}{\xi} \cdot \left[ \frac{OD_{\text{ges}, \lambda_{\text{TAS}}}(t \rightarrow t_0)}{c[\text{Cl}](t_0) \cdot l_{\text{TAS}}} - \sigma_{\text{HO}_2, \lambda_{\text{TAS}}} \cdot (1 - \xi) \right] \quad (6.3)$$

$$d\sigma_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}} = \sqrt{\left[ \left( \sigma_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}} + \frac{1 - \xi}{\xi} \sigma_{\text{HO}_2, \lambda_{\text{TAS}}} \right) \frac{dc[\text{Cl}](t_0)}{c[\text{Cl}](t_0)} \right]^2 + \left[ (\sigma_{\text{HO}_2, \lambda_{\text{TAS}}} - \sigma_{\text{HAP}, \lambda_{\text{TAS}}}) \frac{d\xi}{\xi} \right]^2 + \left[ \frac{1 - \xi}{\xi} d\sigma_{\text{HO}_2, \lambda_{\text{TAS}}} \right]^2} \quad (6.4)$$

Da  $d\sigma_{\text{HO}_2, 210 \text{ nm}}$  bereits in  $dc[\text{Cl}](t_0)$  eingeflossen ist, dürften die Fehler geringfügig überschätzt worden sein. Der Einfluss des Signalrauschens wird durch die Anpassung

des Modells an längere Zeitprofile minimiert und als vernachlässigbar angenommen. Offenbar verfügt HAP, wie auch von anderen Acylperoxyradikalen<sup>[37,90,91]</sup> bekannt ist, im Bereich von 200 - 300 nm über zwei breite Absorptionsbanden. Bislang ist in der Literatur kein UV-Absorptionsspektrum für HAP auffindbar. Ein Vergleich ist daher nur mit dem strukturell ähnlichen AcP möglich, dessen evaluiertes Spektrum<sup>[37]</sup> ebenfalls in Abbildung 6.7 dargestellt ist.

	$\sigma_{UV, \max 1}/cm^2$	$a_1$	$\lambda_{\max 1}/nm$	$\sigma_{UV, \max 2}/cm^2$	$a_2$	$\lambda_{\max 2}/nm$
Param. I	$(4,7 \pm 2,1) \cdot 10^{-18}$	$280 \pm 279$	206,0	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-18}$	$38 \pm 20$	$240,0 \pm 11,4$
Param. II	$(6,1 \pm 2,6) \cdot 10^{-18}$	$169 \pm 182$	201,0	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-18}$	$39 \pm 23$	$241,0 \pm 13,1$
AcP <sup>[37]</sup>	$6,29 \cdot 10^{-18}$	168,0	206,0	$3,26 \cdot 10^{-18}$	64,2	246,1

Tabelle 6.3: Parametrisierungen des UV-Absorptionsspektrums von HAP. Die Werte von  $\lambda_{\max 1}$  wurden nicht variiert. Als Fehler werden jeweils  $2\sigma$  angegeben.

Die Parametrisierung der Daten erfolgte mittels Gleichung 5.5. Weil die Messdaten die kurzwellige Bande nicht ausreichend definieren, wurde  $\lambda_{\max 1}$  zunächst auf dem Literaturwert für AcP (206 nm) fixiert (Parametrisierung I, schwarz). Die langwellige Bande, die auf den  $\pi^* - n$ -Übergang der CO-Gruppe zurückgehen dürfte<sup>[92]</sup>, ist gegenüber der entsprechenden Bande von AcP blauverschoben. Wie aus Abbildung 6.6 hervorgeht, gilt Gleiches für die entsprechenden Banden der Radikalvorläufer. Die kurzwellige Bande ist für alle Peroxyspezies charakteristisch und dürfte demnach auf einen elektronischen Übergang in der Peroxygruppe zurückgehen<sup>[23]</sup>. Man kann grundsätzlich nicht davon ausgehen, dass sich die Substitution in gleicher Weise auf beide Übergänge auswirken würde. Dennoch ist das Spektrum, das man erwartete, wenn der Übergang um einen äquivalenten Energiebetrag auf  $\lambda_{\max 1} \approx 201$  nm verschoben wäre, in der Abbildung dargestellt (Parametrisierung II, blau). Offenkundig hat die Variation von  $\lambda_{\max 1}$  praktisch keinen Einfluss auf das Ergebnis für die langwellige Bande. Die Ergebnisse sind zusammen mit den zugehörigen Fehlern ( $2\sigma$ ) in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Innerhalb der Fehlergrenzen sind beide Parametrisierungen nicht von der für AcP unterscheidbar.

### 6.1.3 Bestimmung von $\gamma_{\text{HAP}}$

NIKI et al. berichteten in ihrer Studie zur HAH-Oxidation, dass R1<sub>CHAP</sub> Ozonmengen bilde, die denen aus R1<sub>CAcP</sub> vergleichbar seien<sup>[76]</sup>. Weitere experimentelle oder theoretische Studien zur Ozonbildung via R1<sub>CHAP</sub> konnten in der Literatur nicht ausfindig gemacht werden. Für die vorliegende Arbeit wurden HAH/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemische mit und ohne

Beimischung von Methanol mittels PLP-TAS im Wellenlängenbereich von 250 - 270 nm untersucht. Die wichtigsten experimentellen Parameter sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt hervorgeht, tritt in diesem chemischen System eine Peroxyspezies weniger auf als im System mit AcH. Während AcP via R1<sub>AcP</sub> und R25<sub>AcP</sub> nahezu vollständig in MeP überführt wird, setzen die analogen Reaktionen

Parameter	Einheit	
$p$	Torr	100-200
$c[\text{MeOH}]$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	0-4,2
$c[\text{HAH}]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	2,3-6,7
$c[\text{Cl}_2]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	12,4-30,8
$c[\text{O}_2]$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	3,3-6,6
$\frac{c[\text{MeOH}]}{c[\text{HAH}]}$		0-16,7
$\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{HAP}](t_0)}$		0,5-22,3
$c[\text{Cl}](t_0)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$	2,3-3,6
$\lambda_{\text{TAS}}$	nm	250-270

Tab. 6.4: Aufstellung wichtiger Parameter der Experimente zur  $\gamma_{\text{HAP}}$ -Bestimmung.

beiden Datensätze musste  $c[\text{Cl}_0](t_0)$  um mehr als den  $1\sigma$ -Fehler (8 %) variiert werden, was als Ausschlusskriterium definiert worden war (siehe Abschnitt 5.3). Für die neun verwendeten TAS-Profile betrug die Variation von  $c[\text{Cl}_0](t_0)$  im Mittel -3 %.

HAP in HO<sub>2</sub> um. Damit treten weniger RO<sub>2</sub>-Kreuzreaktionen auf, was die Analyse erleichtert. Abbildung 6.8 zeigt ein TAS-Profil, das bei 200 Torr,  $c[\text{Cl}_0](t_0) = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{AcP}](t_0)} = 8,9$  und  $\lambda_{\text{TAS}} = 250 \text{ nm}$  aufgezeichnet worden ist. Das gemessene Profil lässt sich gut durch eine numerische Simulation mit  $\gamma_{\text{HAP}} = 11,7\%$  beschreiben. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt, welchen Verlauf der optischen Dichte man erwartete, wenn R1<sub>HAP</sub> kein Ozon bildete. Von elf TAS-Messungen, die zur Bestimmung von  $\gamma_{\text{HAP}}$  durchgeführt worden waren, flossen neun in die Endauswertung ein. Für eine optimale Anpassung des numerischen Modells an die übrigen

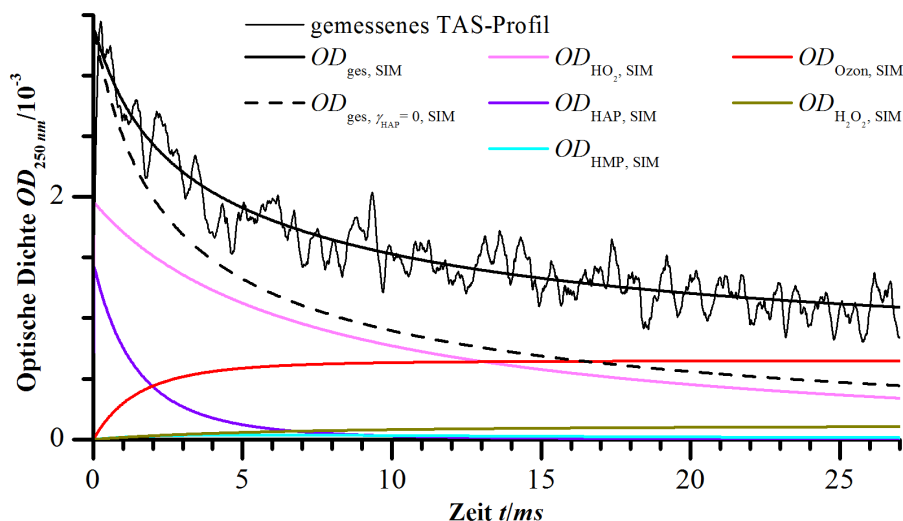


Abbildung 6.8: TAS-Zeitprofil bei  $\lambda_{\text{TAS}} = 250 \text{ nm}$  für die Bestimmung von  $\gamma_{\text{HAP}}$ .

Um die Fehler der Einzelmessungen zu bestimmen, wurden MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt. Dabei wurden die Methanol- und HAH-Konzentration, die Ratenkonstanten  $k_{1\text{HAP}}$ ,  $k_{1\text{HMP}}$ ,  $k_{2\text{HAH}}$ ,  $k_{2\text{MeOH}}$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{23\text{HAH}}$ ,  $k_{23\text{MeOH}}$ ,  $k_{25\text{HAP}}$ ,  $k_{26}$ ,  $k_{27}$ ,  $k_{32\text{HAP}}$  und  $k_{\text{D}}$ , die Verzweigungsverhältnisse  $\frac{k_{2\text{aHAH}}}{k_{2\text{HAH}}}$ ,  $\frac{k_{2\text{bMeOH}}}{k_{2\text{MeOH}}}$ ,  $\frac{k_{23\text{aHAH}}}{k_{23\text{HAH}}}$ ,  $\frac{k_{27\text{a}}}{k_{27}}$ ,  $\alpha_{\text{HAP}}$  und  $\zeta_{\text{HAH}}$ , die Gesamtradikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$  sowie die UV-Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{\text{HO}_2}$ ,  $\sigma_{\text{HAP}}$  und  $\sigma_{\text{Ozon}}$  innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert. In Abbildung 6.9 sind die Resultate der neun  $\gamma_{\text{HAP}}$ -Bestimmungen zusammengefasst, wobei die Fehlerbalken die MONTE-CARLO-Unsicherheiten ( $2\sigma$ ) darstellen. Die rote Linie symbolisiert das gewichtete Mittel (10,2 %). Die Anpassung der Simulationen an die Messdaten gelingt besser,

wenn die postulierte Reaktion  $\text{R1}_{\text{PHMP}}$  ( $\text{HOCH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_3$ ) in das kinetische Modell aufgenommen wird (siehe Anhang E). In diesem Fall erfüllen alle Experimente das Auswahlkriterium, wobei die mittlere Variation von  $c[\text{Cl}_0](t_0)$  bei den Simulationen  $-1\%$  beträgt. Wichtet man alle Werte mit den relativen MONTE-CARLO-Fehlern der korrespondierenden Simulationen ohne  $\text{R1}_{\text{PHMP}}$ , so erhält man einen Mittelwert von  $8,8\%$ . Wie in Anhang E beschrieben

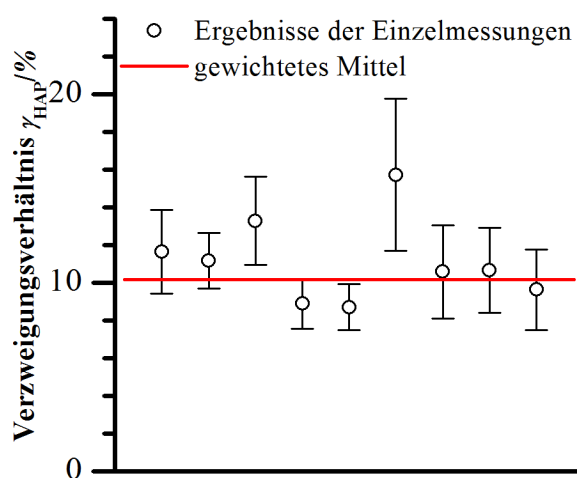


Abb. 6.9: Ergebnisse der  $\gamma_{\text{HAP}}$ -Bestimmungen.

wird, verbleibt die wahre Natur der dort beschriebenen Messartefakte unklar. Dennoch erscheint es angebracht, die untere Fehlergrenze des Endergebnisses um die Differenz aus beiden Mittelwerten zu erweitern. Unter Verwendung des mittleren relativen Fehlers aller MONTE-CARLO-Simulationen ( $19\%$ ,  $2\sigma$ ) erhält man somit als Endergebnis

$$\gamma_{\text{HAP}} = (10_{-3}^{+2}) \%$$

#### 6.1.4 Reevaluation der Ratenkonstante $k_{23\text{HAH}}$

Die einzige Bestimmung der Ratenkonstante  $k_{23\text{HAH}}$ , die derzeit in der Literatur auffindbar ist, geht auf BACHER et al. zurück<sup>[77]</sup>. Die Autoren bestimmten den Wert von  $k_{23\text{HAH}}$  relativ zu den Ratenkonstanten  $k_{23\text{MeOH}}$  und  $k_{23\text{AcH}}$ . Zu diesem Zweck wurden HAH/MeOH/ $\text{Cl}_2$ - bzw. HAH/AcH/ $\text{Cl}_2$ -Gemische in Stickstoff oder Luft mittels

einer kontinuierlichen Lichtquelle photolysiert. Die Abnahme der Teilchendichten beider Radikalvorläufer wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Für die vorliegende Arbeit ist vor allem die relative Rate gegenüber  $k_{23_{\text{MeOH}}}$  von Bedeutung. Für das Verhältnis beider Ratenkonstanten bestimmten die Autoren ein Wert von  $\frac{k_{23_{\text{HAH}}}}{k_{23_{\text{MeOH}}}} = 1,37$ , woraus sich mit der aktuellen IUPAC-Empfehlung<sup>[48]</sup> für  $k_{23_{\text{MeOH}}}$  von  $5,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  schließlich  $k_{23_{\text{HAH}}} = 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  errechnet. Die offenen Kreise und die zugehörige Ausgleichsgerade aus Abbildung 6 der Publikation von BACHER et al.<sup>[77]</sup> wurden kopiert und graphisch in Abbildung 6.10 eingepasst. Es handelt sich um die Ergebnisse der relativen Ratenmessung im HAH/MeOH/Cl<sub>2</sub>-System.

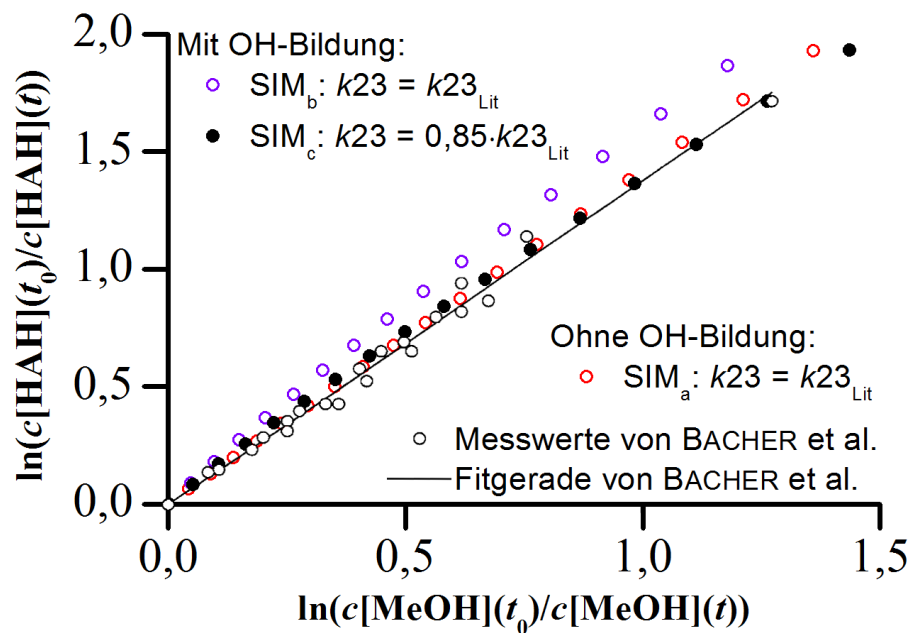


Abbildung 6.10: Reevaluation der relativen Ratenmessung von BACHER et al. für  $k_{23_{\text{HAH}}}$ . Die Messwerte und die Fitkurve von BACHER et al. wurden direkt der Publikation<sup>[77]</sup> entnommen und graphisch auf die Dimensionen der Abbildung skaliert.

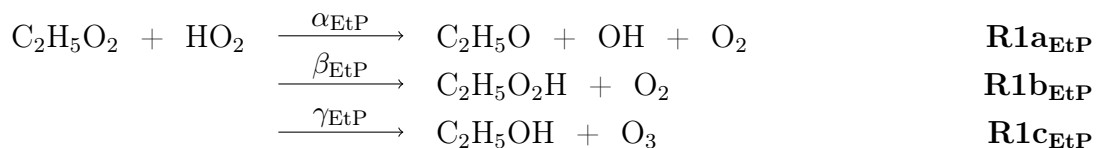
Es ist nicht bekannt, mit welcher Cl<sub>2</sub>-Konzentration und Photolyseleistung die Autoren gearbeitet haben. Im Gegensatz zu absoluten Ratenbestimmungen sollten die Ergebnisse einer relativen Ratenmessung aber weitgehend unabhängig von diesen Parametern sein. Wie die roten Kreise in Abbildung 6.10 zeigen, können die Messwerte von BACHER et al. reproduziert werden, wenn  $\alpha_{\text{HAP}}$  und  $\zeta_{\text{HAH}}$  auf null gesetzt werden. Dies entspricht der damaligen Annahme der Autoren, dass sich im Verlauf der Experimente kein OH bilden würde. Unter Verwendung der im Verlauf der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte für

$k_{1\text{HAP}}$ ,  $\alpha_{\text{HAP}}$  und  $\zeta_{\text{HAH}}$  liegen die Dinge jedoch anders. Da das Ratenverhältnis der Reaktionen von HAH und MeOH mit OH ( $\frac{k_{2\text{HAH}}}{k_{2\text{MeOH}}} = 8,9$ ) größer ist als das der Reaktionen mit Cl ( $\frac{k_{23\text{HAH}}}{k_{23\text{MeOH}}} \approx 1,4$ ), führt die Bildung von OH-Radikalen zu einem beschleunigten Abbau von HAH. Die Ergebnisse einer entsprechenden Simulation sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt (SIM<sub>b</sub>, blaue Kreise). Um Modell und Messdaten wieder in Einklang zu bringen, muss der Wert von  $k_{23\text{HAH}}$  um 15 % auf  $6,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  verringert werden (SIM<sub>c</sub>, schwarze Punkte). Alle Simulationen wurden mit Luft als Trägergas durchgeführt. Die Autoren wiesen darauf hin, dass sie keine Abhängigkeit des Ergebnisses vom Trägergas (Luft oder Stickstoff) feststellen konnten. Dies lässt darauf schließen, dass im verwendeten Stickstoff ausreichend hohe Sauerstoffspuren vorhanden waren, um eine nahezu vollständige Umwandlung der organischen Radikale in Peroxyspezies zu gewährleisten. In der Publikation finden sich keine Angaben zu den Spezifikationen des verwendeten Stickstoffs.

Die geänderte Wert für  $k_{23\text{HAH}}$  hat Einfluss auf die Ergebnisse der LIF-Experimente. Die in dieser Arbeit präsentierten Daten sind durch wiederholte Durchführung der Auswertung so aufeinander abgestimmt, dass sie untereinander konsistent sind. Durch die Verwendung des kleineren Wertes für  $k_{23\text{HAH}}$  verbessert sich die Wiedergabe der initialen optischen Dichten der TAS-Experimente erheblich. Erkennbar ist dies daran, dass unter Verwendung des kleineren Wertes  $c[\text{Cl}_0](t_0)$  im Mittel weniger variiert werden muss, um eine optimale Anpassung des Modells an die Messdaten zu erreichen.

## 6.2 Ethylperoxy C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (EtP)

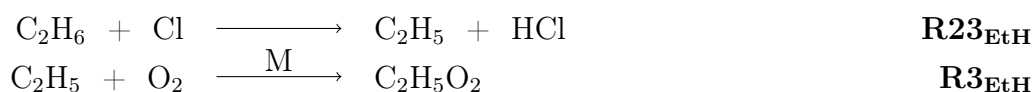
Wichtigste Quelle für die Bildung von Ethylperoxyradikalen (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, EtP) in der Atmosphäre ist der oxidative Abbau von Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, EtH), dessen weltweite, jährliche Emissionen auf  $1,3 \cdot 10^{10} \text{ kg}$  geschätzt werden<sup>[93]</sup>. Zum Anderen ist die Photolyse von 2-Butanon und 3-Pentanon zu nennen, die als Lösungsmittel (geschätzte jährliche Emission von 2-Butanon:  $1,5 \cdot 10^7 \text{ kg}$ <sup>[94]</sup>) verwendet werden und im Verlauf des atmosphärischen Oxidation von *n*-Butan bzw. *n*-Pentan gebildet werden<sup>[94]</sup>. Analog R1<sub>AcP</sub> lassen sich für die Reaktion von EtP mit HO<sub>2</sub> drei Reaktionskanäle formulieren.



Zwei Studien haben die Produktverteilung von R1<sub>EtP</sub> unter Berücksichtigung von R1a<sub>EtP</sub> untersucht. HASSON et al. kamen in ihrer Kammerstudie zu dem Schluss, dass die Reaktion vollständig über R1b<sub>EtP</sub> verlaufe<sup>[14]</sup>. Die Untersuchungen von RAVENTÓS-DURAN et al. in einem turbulent betriebenen Strömungsreaktor lieferten ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von Ozon oder OH, und die Autoren gaben für die Verzweigungsverhältnisse der entsprechenden Reaktionskanäle Maximalwerte von  $\alpha_{\text{EtP}} \leq 10\%$  und  $\gamma_{\text{EtP}} \leq 2\%$  an<sup>[95]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit ist nur  $\alpha_{\text{EtP}}$  neu bestimmt worden. Keine der bisherigen Studien konnte Hinweise auf die Bildung von Ozon im Verlauf von R1<sub>EtP</sub> liefern. Anders als OH ist Ozon eine stabile Verbindung, deren Bildung im Verlauf bisheriger Studien nicht übersehen worden wäre. Wie in Anhang E beschrieben wird, traten in der vorliegenden Arbeit bei den Messungen zur Ozonausbeute Messartefakte auf, die möglicherweise systematisch zu hohe Werte für die entsprechenden  $\gamma$ -Werte bewirken. Es erscheint daher nicht sinnvoll, die Ozonausbeute für Reaktionen zu bestimmen, von denen bereits mit hoher Sicherheit bekannt ist, dass sie kein oder fast kein Ozon bilden. Aus diesen Gründen wurde  $\gamma_{\text{EtP}}$  in der vorliegenden Arbeit nicht neu gemessen.

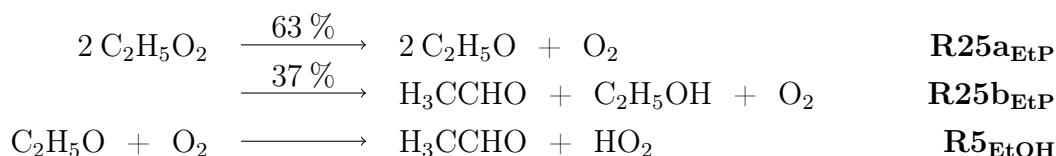
Als HO<sub>2</sub>-Vorläufer kam erneut Methanol zur Anwendung. Der Erzeugung von EtP diente die Umsetzung von EtH mit atomarem Chlor in Anwesenheit von Sauerstoff ( $k_{23\text{EtH}} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ,  $k_{3\text{EtH}} = 6,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  bei 200 Torr<sup>[48]</sup>).



Unter den hier ausgewählten experimentellen Bedingungen ( $c[\text{Cl}_0](t_0) \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{EtP}](t_0)} \approx 9$ ) ist R1<sub>EtP</sub> der wichtigste Verlustkanal für EtP. Bei einer Ratenkonstante für R1<sub>EtP</sub> von  $k_{1\text{EtP}} = 6,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ <sup>[48]†</sup> ergibt sich bezüglich R1<sub>EtP</sub> nahe  $t_0$  eine Lebensdauer für EtP von  $\approx 5 \text{ ms}$ . Die EtP-Selbstreaktion, die hauptsächlich über den radikalpropagierenden Kanal R25a<sub>EtP</sub> verläuft, ist mit einer Ratenkonstante von  $k_{25\text{EtP}} = 7,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ <sup>[48]</sup> so langsam, dass nahe  $t_0$  die EtP-Lebensdauer bezüglich dieser Reaktion  $\approx 4 \text{ s}$  beträgt. Es reagiert also lediglich 0,1 % des EtP über R25<sub>EtP</sub>, sodass diese Reaktion keinen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen hat. Der Vollständigkeit halber wurde diese Reaktion aber ebenso in das kinetische Modell aufgenommen wie R5<sub>EtOH</sub>, die sich an R1a<sub>EtP</sub> und R25a<sub>EtP</sub> anschließt ( $k_{5\text{EtOH}} = 8,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ <sup>[48]</sup>).

<sup>†</sup>Es handelt sich um die online aktualisierte IUPAC-Empfehlung von 2011.





Die bereits mehrfach diskutierten Reaktionen von HO<sub>2</sub> mit Cl (R27a) und HMP (R1a<sub>HMP</sub>) fungieren auch im EtH/MeOH/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-System als Quellen für OH-Radikale. Die Reaktion von OH mit Ethanal, das über R5<sub>EtOH</sub> gebildet wird, erzeugt in geringen Mengen AcP, dessen Reaktionen unter den gegebenen Bedingungen jedoch nicht von Bedeutung sind. Dennoch wurde die gesamte in Kapitel 5 beschriebene Chemie in das kinetische Modell aufgenommen.

Die wichtigsten OH-Verlustkanäle im MeOH/EtH/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-System sind:

- Die Reaktion mit Methanol ( $k_{2\text{MeOH}} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [48]).
- Die Reaktion mit Ethan ( $k_{2\text{EtH}} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [48]), die zunächst C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zurückbildet, das wieder in EtP überführt wird.



- Die Reaktion mit HO<sub>2</sub> ( $k_{26} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [56]).

Wie im Falle von AcP und HAP finden die Reaktionen von OH mit EtP und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H keine Beachtung im kinetischen Modell. Weder die Ratenkonstante noch die Produktverteilung der Kreuzreaktion R32<sub>EtP</sub> von EtP mit HMP sind bekannt. Vereinfachend wurde angenommen, dass nur ein radikalpropagierender Kanal existiere.  $k_{32\text{EtP}}$  wurde durch arithmetische Mittelung von den Ratenkonstanten der EtP- und HMP-Selbstreaktionen auf  $3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  geschätzt.

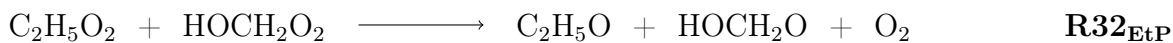


Abbildung 6.11 zeigt ein OH-Zeitprofil, das mittels geeichter OH-LIF-Spektroskopie bei 200 Torr,  $c[\text{Cl}_0](t_0) = 3,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{EtP}](t_0)} = 9,2$  aufgezeichnet worden ist. Man beachte, dass die OH-Konzentration innerhalb weniger  $\mu\text{s}$  unter  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  gesunken ist, was das deutliche Rauschen erklärt. In der Abbildung finden sich zudem die Ergebnisse von vier numerischen Simulationen, die mit verschiedenen Werten für  $\alpha_{\text{EtP}}$

erstellt worden sind. Erkennbar tritt auch hier eine unerwartet hohe OH-Konzentration nahe  $t_0$  auf, was für die Ergebnisse jedoch nicht relevant ist. Da das OH-Zeitprofil nicht genügend kinetische Informationen bereitstellt, um  $k_{1\text{EtP}}$  neu zu bestimmen, ist in den Simulationen für  $k_{1\text{EtP}}$  der Literaturwert  $6,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  verwendet worden.

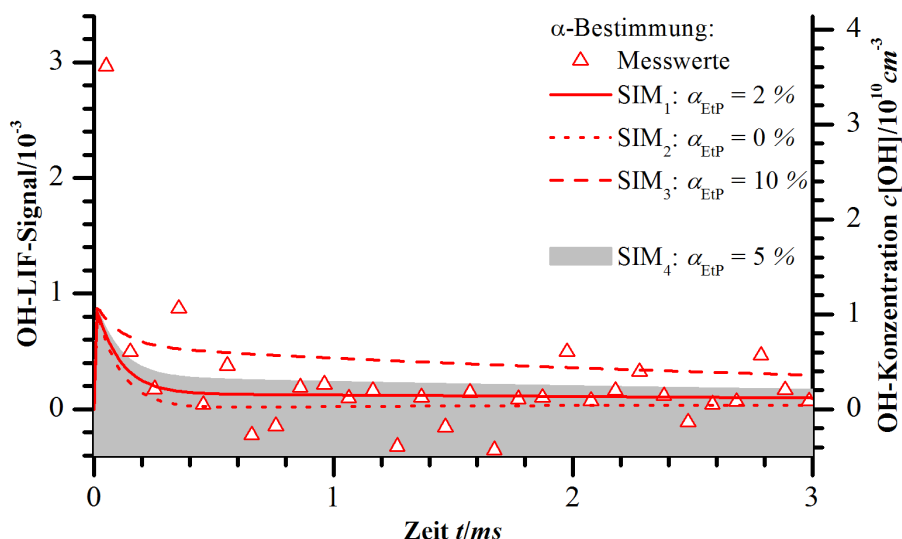


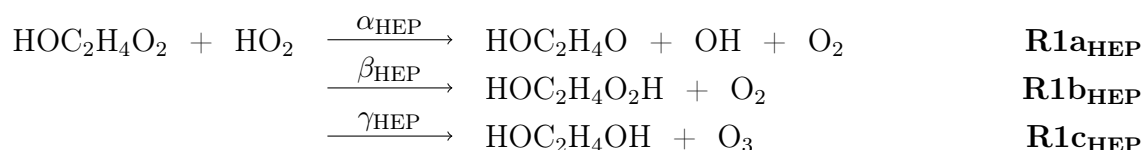
Abbildung 6.11: Geeichtes OH-Zeitprofil für die Bestimmung von  $\alpha_{\text{EtP}}$ .

Eine optimale Anpassung des kinetischen Modells an die Messdaten der  $\alpha$ -Bestimmung ergibt sich bei einem Wert von 2 % für  $\alpha_{\text{EtP}}$ . Schließt man bei der numerischen Anpassung die von der ungeklärten initialen OH-Produktion besonders betroffenen ersten fünf Messpunkte aus, so erhält man  $\alpha_{\text{EtP}} = 1 \%$ . Ein Blick auf Abbildung 6.11 offenbart, dass die Simulationen mit  $\alpha_{\text{EtP}} = 2 \%$  (SIM<sub>1</sub>, rot durchgezogen) und  $\alpha_{\text{EtP}} = 0 \%$  (SIM<sub>2</sub>, rot gepunktet) aufgrund des Rauschpegels der Messdaten nicht unterscheidbar sind. Die Simulation mit  $\alpha_{\text{EtP}} = 10 \%$  – also dem Maximalwert von RAVENTÓS-DURAN et al.<sup>[95]</sup> – überschätzt die gemessene OH-Konzentration vor allem im Zeitbereich zwischen 0,5 und 2 ms (SIM<sub>3</sub>, rot gestrichelt). In diesem Zeitfenster sollte die Sensitivität hinsichtlich  $R_{1\alpha_{\text{EtP}}}$  am höchsten sein. Hier entfaltet nämlich die initiale OH-Produktion bereits keinen Einfluss mehr, die Teilchendichten der Peroxyspezies sind jedoch noch hoch, sodass eine großer Reaktionsfluss durch  $R_{1\text{EtP}}$  zu erwarten ist. Beinahe alle Messpunkte befinden sich im grau hinterlegten Bereich, dessen obere Grenze für eine Simulation mit  $\alpha_{\text{EtP}} = 5 \%$  steht (SIM<sub>4</sub>, grau hinterlegt). Insgesamt ergibt sich somit für das Verzweigungsverhältnis des OH-bildenden Kanals der Reaktion von EtP mit HO<sub>2</sub> ein Maximalwert von

$$\alpha_{\text{EtP}} \leq 5 \%$$

### 6.3 2-Hydroxyethylperoxy $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (HEP)

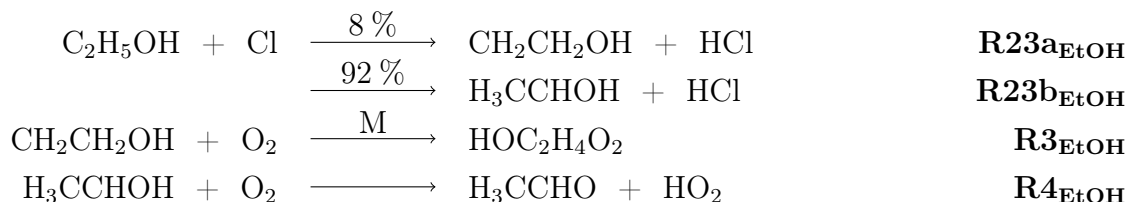
2-Hydroxyethylperoxyradikale ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , HEP) bilden sich in der Atmosphäre über die Addition von OH an Ethen<sup>[96]</sup>. Direkte Emissionen aus Pflanzen, Böden und Ozeanen stellen neben der Verbrennung von Biomasse und fossilen Energieträgern die wichtigsten atmosphärischen Ethenquellen dar. Die weltweiten Emissionsraten werden auf  $1,8 \cdot 10^{10}$  -  $4,5 \cdot 10^{10}$  kg pro Jahr geschätzt<sup>[97]</sup>. Für die Reaktion von HEP mit  $\text{HO}_2$  sollen zunächst die bekannten drei Reaktionskanäle formuliert werden.



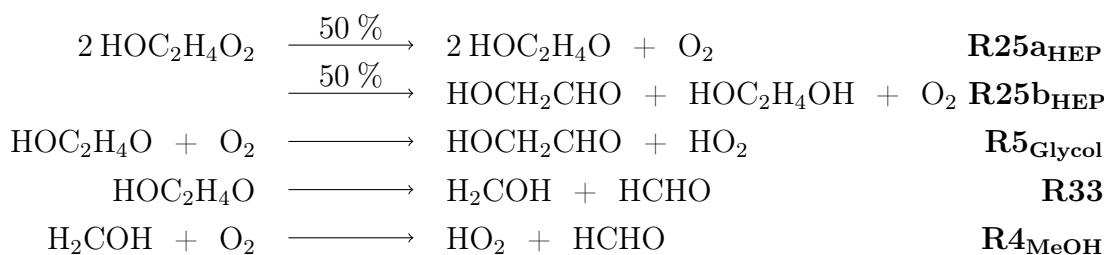
DILLON und CROWLEY haben  $\text{R1}_{\text{HEP}}$  mittels PLP-LIF untersucht und konnten die Bildung von OH in geringer Ausbeute ( $\alpha_{\text{HEP}} \approx 2\%$ ) nachweisen<sup>[16]</sup>. Um experimentelle Unsicherheiten zu berücksichtigen, gaben die Autoren einen Maximalwert für  $\alpha_{\text{HEP}}$  von 4% an. Auf Basis theoretischer Betrachtungen ist die Bildung von Ozon via  $\text{R1c}_{\text{HEP}}$  nicht zu erwarten (siehe Abschnitt 1.2). JENKIN und HAYMAN haben  $\text{R1}_{\text{HEP}}$  mittels PLP-TAS untersucht, eine mögliche Ozonbildung aber nicht diskutiert<sup>[98]</sup>. Die Autoren arbeiteten mit Radikalkonzentrationen im Bereich einiger  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und einem Peroxyverhältnis  $\frac{c[\text{HO}_2]}{c[\text{HEP}]}$  von  $\approx 1$ . Wären nur 10% des HEP in Ozon überführt worden, hätte sich demnach eine Ozonkonzentration von  $\approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  aufgebaut. Die Autoren präsentieren ein Zeitprofil der optischen Dichte bei  $\lambda_{\text{TAS}} = 260 \text{ nm}$ , aus dem die Bildung stabiler Produkte in dieser Größenordnung nicht ersichtlich ist. BARNES et al. konnten in ihrer FTIR-Studie zur HEP-Selbstreaktion die Entstehung von  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$  nachweisen, als dessen Quelle sie  $\text{R1b}_{\text{HEP}}$  vermuteten<sup>[99]</sup>. Eine quantitative Aussage zum Wert von  $\beta_{\text{HEP}}$  trafen die Autoren aber nicht. Da HEP ein H-Atom in  $\alpha$ -Position zur Peroxygruppe und zusätzlich einen elektronenziehenden Substituenten in der Nähe der Peroxygruppe aufweist, kann auch eine Beteiligung von  $\text{R1d}$  nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Wie aus Tabelle A.1 im Anhang hervorgeht, konnte eine Beteiligung dieses Reaktionskanales für die Reaktionen von  $\text{HOCH}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_3\text{COC}_2\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$  nachgewiesen werden. Mit den Methoden, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kamen, kann eine Beteiligung von  $\text{R1d}_{\text{HEP}}$  jedoch weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden.



Für die Bestimmung von  $\alpha_{\text{HEP}}$  wurden Gemische von Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, EtOH) in Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mittels PLP-LIF untersucht. Die Reaktion des Radikalvorläufers EtOH mit Cl-Atomen bewirkt in Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von HEP und HO<sub>2</sub> ( $k_{23\text{EtOH}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]‡</sup>).



Beide Peroxyspezies bilden sich im – für OH-LIF-Messungen – günstigen Verhältnis von  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{EtP}](t_0)} = 11,5$ . Bei einer Ratenkonstante von  $k_{25\text{HAP}} = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]</sup> für die HEP-Selbstreaktion, reagiert HEP unter diesen Bedingungen  $\approx 70$ -fach schneller über R1<sub>HEP</sub> als über R25<sub>HEP</sub>, sodass letztere das Reaktionsgeschehen kaum beeinflusst. R25<sub>HEP</sub> verläuft zu gleichen Teilen über einen radikalpropagierenden und einen radikalterminierenden Schritt<sup>[48]</sup>. Diese bewirken schließlich die Bildung von Methanal und Hydroxyethanal, die auf der kurzen Zeitskala der LIF-Experimente aber keinen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen nehmen. Die Konkurrenz zwischen R5<sub>Glycol</sub> und R33 ist unter diesen Bedingungen somit irrelevant. Obgleich R33 dominiert<sup>[99–101]</sup>, ist der Einfachheit halber nur R5<sub>Glycol</sub> in das kinetische Modell aufgenommen worden, wobei für  $k_{5\text{Glycol}}$  – analog  $k_{5\text{EtOH}}$  – ein Wert von  $8,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[48]</sup> angenommen wird.

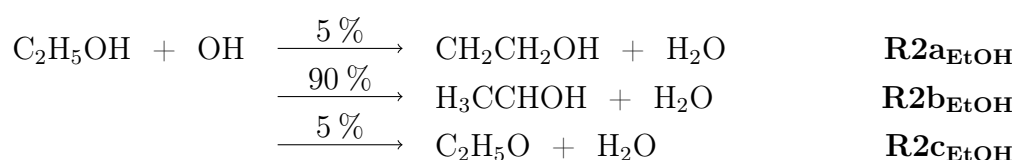


Für TAS-Messungen zur Bestimmung des Verzweungsverhältnisses  $\gamma_{\text{HEP}}$  ist das Peroxyradikalverhältnis weniger günstig. Eine Vorsimulation zeigte, dass sich die zu erwartende Ozonabsorption bei  $\gamma_{\text{HEP}} = 10\%$  im Bereich der beobachteten Messartefakte bewegen würden (siehe Anhang E). Da der Fokus der vorliegenden Arbeit primär auf der Quantifizierung der OH-Bildung lag, wurde mit Blick auf die geschilderte Problematik auf eine Bestimmung von  $\gamma_{\text{HEP}}$  verzichtet.

<sup>‡</sup>Es handelt sich um die online aktualisierte IUPAC-Empfehlung von 2008.

Für die OH-Radikale existieren im EtOH-System drei Hauptverlustkanäle:

- Die Reaktion mit Ethanol ( $k_{2\text{EtOH}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [48]<sup>§</sup>), die über die sich anschließenden Reaktionen  $\text{R3}_{\text{EtOH}}$ ,  $\text{R4}_{\text{EtOH}}$  und  $\text{R5}_{\text{EtOH}}$  eine Rückbildung der Peroxyspezies HEP und  $\text{HO}_2$  im Verhältnis 1:19 bewirkt.



- Die Reaktion mit  $\text{HO}_2$  ( $k_{26} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [56]).
- Über die Reaktionen  $\text{R23b}_{\text{EtOH}}$  und  $\text{R4}_{\text{EtOH}}$  werden  $\approx 92\%$  der photolytisch erzeugten Chloratome nahezu instantan in Ethanal überführt. Je nach verwendeter EtOH-Konzentration, kann auch die Reaktion mit Ethanal einen wichtigen OH-Verlustkanal darstellen ( $k_{2\text{AcH}} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [48]).

Um das Verhältnis  $\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{EtP}](t_0)}$  zu variieren, wurde dem Reaktionsgemisch in einem Fall Methanol beigemischt. Nur in diesem Experiment trat die Reaktion mit Methanol als wichtiger OH-Verlustkanal auf ( $k_{2\text{MeOH}} = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [48]). Nur in diesem Fall entstand zudem ausreichend HCHO, um der Bildung von HMP aus  $\text{HO}_2$  Relevanz zu verleihen. Für die Kreuzreaktion  $\text{R32}_{\text{HEP}}$  von HEP mit HMP sind keine kinetischen Informationen verfügbar. Daher wurde vereinfachend angenommen, dass nur ein radikalpropagierender Kanal existiere, und  $k_{32\text{EtP}}$  wurde durch arithmetische Mittelung der Selbstreaktionsratenkonstanten auf  $4,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  geschätzt.

Parameter	Einheit	Wert
$p$	<i>Torr</i>	100-200
$c[\text{MeOH}]$	$10^{15} \text{ cm}^{-3}$	0-2,2
$c[\text{EtOH}]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	7,1-36,2
$c[\text{Cl}_2]$	$10^{14} \text{ cm}^{-3}$	24,2-30,5
$c[\text{O}_2]$	$10^{17} \text{ cm}^{-3}$	3,3-3,5
$\frac{c[\text{MeOH}]}{c[\text{EtOH}]}$		0-3,1
$\frac{c[\text{HO}_2](t_0)}{c[\text{HEP}](t_0)}$		11,5-32,6
$c[\text{Cl}](t_0)$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$	1,2-2,6
$f_{\text{Eich}}$	$10^{12} \text{ cm}^{-3}$	6,0-12,3

Tab. 6.5: Aufstellung wichtiger Parameter der Experimente zur  $\alpha_{\text{HEP}}$ -Bestimmung.



Insgesamt wurde  $\alpha_{\text{HEP}}$  fünfmal unter jeweils verschiedenen experimentellen Bedingungen bestimmt (siehe Tabelle 6.5). Abbildung 6.12 zeigt ein OH-Zeitprofil, das mittels geeichter OH-LIF-Spektroskopie bei 200 *Torr*,  $c[\text{Cl}_0](t_0) = 2,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  und

<sup>§</sup>Es handelt sich um die online aktualisierte IUPAC-Empfehlung aus dem Jahre 2009.

$c[\text{EtOH}] = 9,1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  aufgezeichnet wurde, sowie die Ergebnisse von drei numerischen Simulationen. Die kinetischen Informationen in den LIF-Profilen haben nicht ausgereicht, um  $k_{1\text{HEP}}$  neu zu bestimmen. In den Simulationen wurde daher auf den evaluierten Wert der IUPAC ( $k_{1\text{HEP}} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [48]†) zurückgegriffen. Für die erste Simulation (SIM<sub>1</sub>, durchgezogene Linie) wurde das kinetische Modell durch Variation von  $\alpha_{\text{HEP}}$  an die Messdaten angepasst, wobei sich für  $\alpha_{\text{HEP}}$  ein optimierter Wert von 9% ergab. Erneut zeigt sich, dass das kinetische Modell das gemessene LIF-Signal in den ersten  $\approx 400 \mu\text{s}$  unterschätzt. Wie hinlänglich beschrieben worden ist, lassen sich diese Diskrepanzen durch Variation der Ratenkonstante  $k_{27}$  und des Verzweigungsverhältnisses  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  der Reaktion von Cl mit HO<sub>2</sub> ausgleichen. Die zweite Simulation verdeutlicht, dass  $\frac{k_{27a}}{k_{27}}$  dazu verdoppelt werden muss, wenn  $k_{27}$  um 26% auf den Maximalwert der entsprechenden IUPAC-Empfehlung angehoben wird (SIM<sub>2</sub>, gestrichelte Linie).

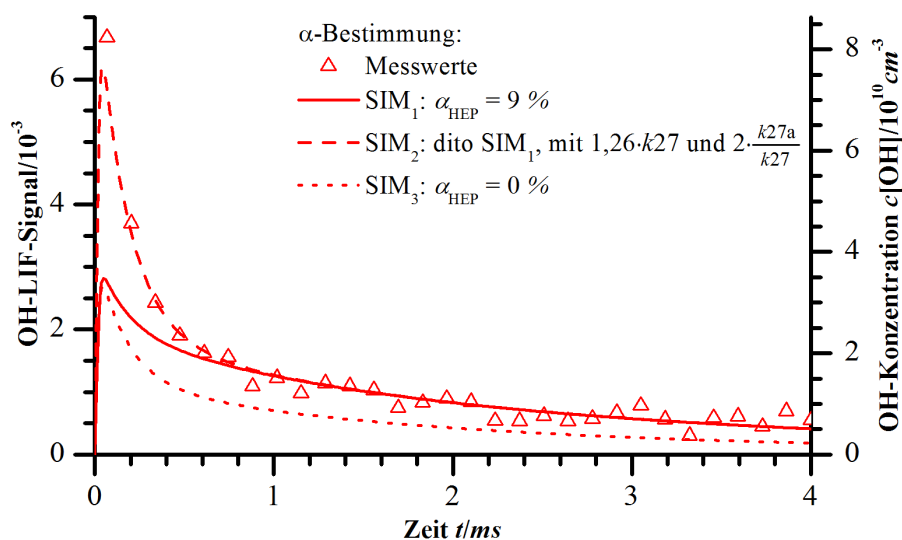


Abbildung 6.12: Geeichtes OH-Zeitprofil für die Bestimmung von  $\alpha_{\text{HEP}}$ .

Den Verlauf des LIF-Profiles, den man erwartete, wenn R<sub>1HEP</sub> kein OH bildete zeigt die dritte Simulation (SIM<sub>3</sub>, gepunktete Linie). Offenbar existiert neben R<sub>1HEP</sub> eine weitere OH-Quelle, die auf der Zeitskala von  $\text{ms}$  wirksam ist. Diese geht auf die Bildung von Ethanal über R<sub>23bEtOH</sub> und R<sub>4EtOH</sub> zurück. Die Ratenkonstanten der Reaktionen von EtOH bzw. AcH mit atomaren Chlor liegen beide im Bereich von  $\approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , wobei erstere lediglich zu 8%, letztere aber zu  $\approx 100\%$  in der Bildung der korrespondierenden RO<sub>2</sub> münden. Bei den in dieser Studie üblichen  $c[\text{Cl}](t_0)$ -Werten, erreichte die AcH-Teilchendichte Werte von wenigen  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Bei EtOH-Konzentrationen im Bereich von

$10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  konnte AcH daher – bevor alle Cl-Atome verbraucht waren – mit EtOH um die restlichen Cl-Atome konkurrieren. Im hier präsentierten Experiment resultierte ein initiales Peroxyverhältnis von  $c[\text{HO}_2](t_0) : c[\text{EtP}](t_0) : c[\text{HEP}](t_0) = 92 : 8 : 1$ . Da die OH-Bildungsrate von  $\text{R1}_{\text{AcP}}$  die von  $\text{R1}_{\text{HEP}}$  um einen Faktor von  $\approx 9$  übersteigt, erklärt sich somit die Beobachtung der weiteren OH-Quelle. Durch die Verwendung höherer EtOH-Konzentrationen konnte  $\text{R1}_{\text{AcP}}$  gegenüber  $\text{R1}_{\text{HEP}}$  unterdrückt werden.

Um die Unsicherheiten abzuschätzen, mit denen die Ergebnisse der  $\alpha_{\text{HEP}}$ -Einzelbestimmungen behaftet sind, wurden für alle Experimente MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt. Dabei wurden 19 Eingangsparameter, nämlich die Ethanolkonzentration, die Ratenkonstanten  $k_{1\text{AcP}}, k_{1\text{HEP}}, k_{2\text{AcH}}, k_{2\text{EtOH}}, k_{15}, k_{23\text{AcH}}, k_{23\text{EtOH}}, k_{25\text{AcP}}, k_{25\text{HEP}}, k_{26}, k_{27}$  und  $k_{\text{D}}$ , die Verzweigungsverhältnisse  $\frac{k_{2a\text{AcH}}}{k_{2\text{AcH}}}, \frac{k_{23b\text{EtOH}}}{k_{23\text{EtOH}}}, \frac{k_{27a}}{k_{27}}$  und  $\zeta_{\text{AcH}}, \alpha_{\text{AcP}}$ , der LIF-Eichfaktor  $f_{\text{Eich}}$  sowie die Gesamtradikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$  innerhalb ihrer Fehlergrenzen ( $2\sigma$ ) variiert. Wie bereits erwähnt, wurde der Reaktionsmischung bei einem Experiment Methanol beigemischt. Bei der zugehörigen MONTE-CARLO-Simulation wurden neben den zuvor aufgezählten Parametern zusätzlich die Methanolkonzentration, die Ratenkonstanten  $k_{1\text{HMP}}, k_{2\text{MeOH}}$  und  $k_{23\text{MeOH}}$  sowie das Verzweigungsverhältnis  $\frac{k_{2b\text{MeOH}}}{k_{2\text{MeOH}}}$  verändert. Die Ergebnisse der  $\alpha_{\text{HEP}}$ -Bestimmungen sind in Abbildung 6.13 zusammengestellt, wobei die mittels der MONTE-CARLO-Simulationen ermittelten Unsicherheiten ( $2\sigma$ ) durch die Fehlerbalken repräsentiert werden. Die rote Linie stellt das gewichtete Mittel (10,4 %) aller Einzelwerte dar. Unter Verwendung der mittleren relativen MONTE-CARLO-Unsicherheit (40 %,  $2\sigma$ ) erhält man für das Verzweigungsverhältnis des OH-bildenden Kanals von Reaktion  $\text{R1}_{\text{HEP}}$  als Endergebnis

$$\alpha_{\text{HEP}} = (10 \pm 4) \%$$

Das Resultat für  $\alpha_{\text{HEP}}$  weicht signifikant von den Ergebnissen ( $\alpha_{\text{HEP}} < 4\%$ ) von DILLON und CROWLEY ab<sup>[16]</sup>. Eine Probesimulation der Messdaten von DILLON und CROWLEY mit dem in der vorliegenden Studie verwendeten, umfassenderen kinetischen Modell hat die Resultate der Autoren bestätigt. Die Gründe für die Diskrepanzen sind demnach nicht in der Verwendung unterschiedlicher Modelle zu suchen, sondern in der besseren

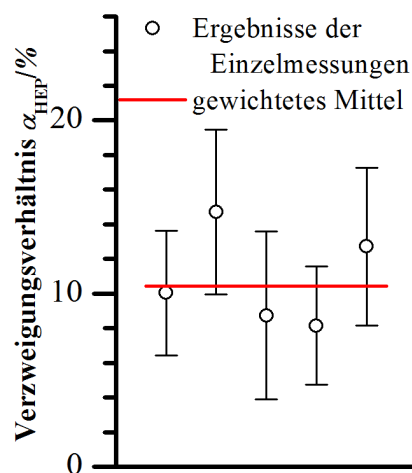


Abb. 6.13: Ergebnisse der  $\alpha_{\text{HEP}}$ -Bestimmungen.

Überwachung der Start- und Eichparameter während der neuen Experimente. So war für die vorliegende Arbeit die Konzentration des verwendeten NO-N<sub>2</sub>-Gemisches in einem gesonderten Experiment durch Umsetzung in NO<sub>2</sub> spektroskopisch vermessen worden. Die Konzentrationen der Radikalvorläufer wurden während der Experimente kontinuierlich überprüft, sodass die Unsicherheiten üblicher barometrischer Verdünnungsvorgänge umgangen werden konnten. Auf die Vermessung der initialen Radikaldichte wurde bereits mehrfach hingewiesen. Aufgrund der erheblich umfassenderen Kontrolle dieser Parameter erscheint es sinnvoll, den Ergebnissen der vorliegenden Studie den Vorzug zu geben.

## 6.4 Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 6.6 sind die Werte für die Ratenkonstante  $k_1$  und die Verzweigungsverhältnisse  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  der Reaktionen aller im Verlauf dieser Arbeit untersuchten organischen Peroxyradikale mit HO<sub>2</sub> zusammengefasst. Bei den Fehlergrenzen handelt es sich jeweils um die doppelte Standardabweichung. Die Werte für  $k_{1\text{EtP}}$ ,  $\gamma_{\text{EtP}}$  und  $k_{1\text{HEP}}$  entstammen der Literatur. Die Verzweigungsverhältnisse  $\beta$  sind analog  $\beta_{\text{AcP}}$  aus den zugehörigen Werten von  $\alpha$  und  $\gamma$  berechnet worden (siehe Gleichung 5.9). Die Ratenkonstanten  $k_{1a}$ ,  $k_{1b}$  und  $k_{1c}$  haben sich jeweils durch Multiplikation von  $k_1$  mit den entsprechenden Verzweigungsverhältnissen ergeben. Ihre Unsicherheiten sind mittels GAUSSscher Fehlerfortpflanzung errechnet worden. Für  $k_{1a\text{EtP}}$  und  $k_{1c\text{EtP}}$  werden jeweils die unter Verwendung des maximalen Wertes von  $k_{1\text{EtP}}$  errechneten Maximalwerte angegeben.

Parameter	Einheit	H <sub>3</sub> CC(O)O <sub>2</sub> AcP	HOCH <sub>2</sub> C(O)O <sub>2</sub> HAP	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> EtP	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> HEP
$k_1$	10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	2,0 ± 0,4	2,6 ± 0,4	0,69 <sup>+0,40</sup> <sub>-0,25</sub> [48]†	1,3 <sup>+0,8</sup> <sub>-0,5</sub> [48]†
$\alpha$	%	63 ± 11	69 ± 12	≤ 5	10 ± 4
$\beta$	%	22 ± 13	21 <sup>+13</sup> <sub>-12</sub>	≥ 93	n. b.
$\gamma$	%	15 <sup>+5</sup> <sub>-6</sub>	10 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>	[≤ 2] <sup>[95]</sup>	n. b.
$k_{1a}$	10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	1,3 ± 0,3	1,8 ± 0,5	≤ 0,05	0,14 <sup>+0,09</sup> <sub>-0,07</sub>
$k_{1b}$	10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	0,45 <sup>+0,27</sup> <sub>-0,26</sub>	0,55 ± 0,34	0,69 <sup>+0,40</sup> <sub>-0,28</sub>	n. b.
$k_{1c}$	10 <sup>-11</sup> cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	0,29 <sup>+0,12</sup> <sub>-0,14</sub>	0,27 <sup>+0,07</sup> <sub>-0,10</sub>	≤ 0,02	n. b.

Tabelle 6.6: Ratenkonstanten und Verzweigungsverhältnisse der Reaktion R1 für alle im Verlauf der vorliegenden Arbeit untersuchten C<sub>2</sub>-Peroxyradikale (Alle Fehler 2σ). Literaturdaten sind in eckigen Klammern dargestellt.



Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Substituenteneffekte, die sich durch die OH-Gruppe in  $\beta$ -Stellung sowie die Oxogruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Peroxygruppe ergeben.

### 6.4.1 Einfluss der Hydroxylgruppe in $\beta$ -Stellung

Ein Vergleich der Werte für  $k_1$  von HAP und AcP bzw. von HEP und EtP zeigt, dass die Einführung der OH-Gruppe in  $\beta$ -Stellung eine Vergrößerung von  $k_1$  zur Folge hat. In beiden Fällen beträgt der Unterschied der Ratenkonstanten für die RO<sub>2</sub> mit und ohne OH-Substitution  $6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , was die  $2\sigma$ -Unsicherheiten der  $k_1$ -Werte übersteigt. Die Auswirkungen auf die OH-Ausbeute sind weniger deutlich. Der  $\alpha$ -Wert von HAP ist um 6 % gegenüber dem von AcP vergrößert, was jeweils dem  $1\sigma$ -Fehler der beiden  $\alpha$ -Werte entspricht. Zusammen mit den beschriebenen Einflüssen auf die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  resultieren daraus aber merkliche Auswirkungen auf die Ratenkonstanten  $k_{1a}$  des OH-bildenden Kanals. Die Unterschiede zwischen den  $k_{1a}$ -Werten mit und ohne OH-Substitution sind für alle RO<sub>2</sub> größer als die zugehörigen  $2\sigma$ -Unsicherheiten. Wo Daten vorhanden sind, zeigt sich keine Auswirkung der OH-Substitution auf die Werte des Verzweungsverhältnisses  $\beta$ . Die Werte von  $k_{1b}$  liegen für AcP, HAP und EtP zwischen  $4,5 \cdot 10^{-12}$  und  $6,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und scheinen damit weitgehend unabhängig vom RO<sub>2</sub>-Substitutionsmuster zu sein. Ein Zahlenwert für  $k_{1b_{\text{HEP}}}$  ist nicht bekannt, durch Subtraktion der Werte von  $k_{1_{\text{HEP}}}$  und  $k_{1a_{\text{HEP}}}$  erhält man aber einen Schätzwert, der die der anderen drei RO<sub>2</sub> um  $\approx 100\%$  übersteigt. Berücksichtigt man die großen Unsicherheit in  $k_{1_{\text{HEP}}}$  und eine mögliche Beteiligung von R1d, so könnte  $k_{1b_{\text{HEP}}}$  aber auch deutlich kleiner und demnach mit den  $k_{1b}$ -Werten der anderen drei RO<sub>2</sub> vereinbar sein. Auf Basis der vorliegenden Daten lässt sich diese Frage nicht abschließend klären. Die Daten bieten keine eindeutigen Hinweise darauf, dass die Einführung der OH-Gruppe in  $\beta$ -Stellung Einfluss auf die Ratenkonstante  $k_{1c}$  des ozonbildenden Kanals nähme. Die Werte von  $\gamma_{\text{HAP}}$  und  $\gamma_{\text{AcP}}$  sind innerhalb der kombinierten  $2\sigma$ -Unsicherheiten gleich.

### 6.4.2 Einfluss der Oxogruppe in $\alpha$ -Stellung

Die Ratenkonstanten von AcP und HAP sind gegenüber denen von EtP und HEP jeweils um  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  vergrößert. Die Unterschiede zwischen den Werten mit und ohne Oxosubstitution sind damit größer als die kombinierten  $2\sigma$ -Unsicherheiten. Der beschleunigende Effekt der Oxogruppe in  $\alpha$ -Stellung übertrifft deutlich den der OH-Gruppe in

$\beta$ -Stellung. Ein Blick auf die Ratenkonstanten der verschiedenen Einzelkanäle verrät, dass die Beschleunigung der Gesamtratenkonstante  $k_1$  nahezu vollständig auf den OH-bildenden Kanal R1a zurückgeht. Tritt R1a bei den RO<sub>2</sub> ohne Oxosubstituenten nicht oder nur schwach in Erscheinung, wird er durch die Einführung der Oxogruppe zum Hauptkanal, wie aus den entsprechenden  $\alpha$ -Werten hervorgeht. Die Ratenkonstante des OH-bildenden Reaktionskanals  $k_{1a_{\text{HAP}}}$  erhöht sich durch die Einführung der Oxogruppe gegenüber  $k_{1a_{\text{HEP}}}$  um eine Größenordnung,  $k_{1a_{\text{AcP}}}$  übersteigt  $k_{1a_{\text{EtP}}}$  sogar um mindestens zwei Größenordnungen. Wie bereits erläutert wurde, geschieht dies aber nicht auf Kosten des Hydroperoxidkanals R1b. Zwar sinkt  $\beta$  durch die Oxosubstitution erheblich,  $k_{1b}$  wird im Rahmen der Fehlergrenzen jedoch nicht beeinflusst. Die verfügbaren Daten zeigen, dass die Ratenkonstante  $k_{1c}$  von R1c ebenfalls um mindestens eine Größenordnung ansteigt. Wenngleich der Anteil geringer ist als der von R1a, trägt R1c damit ebenfalls zur Steigerung der Gesamtratenkonstante  $k_1$  bei.

### 6.4.3 Betrachtung der Ergebnisse im theoretischen Kontext

Wie aus der Potentialhyperfläche des Systems AcP + HO<sub>2</sub> in Abbildung 1.2 hervorgeht, existieren für die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit einem RO<sub>2</sub> grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Zum Einen kann die Reaktion auf der Triplettoberfläche erfolgen, was in der Abbildung als Reaktion via H-Transfer bezeichnet wird und R1b entspricht. Man kann davon ausgehen, dass das Substitutionsmuster des RO<sub>2</sub> sowohl auf die energetische Lage des RO<sub>2</sub> selbst als auch auf die des Peroxyadduktes und des Übergangszustandes  $\ddot{\text{U}}\text{Zb}$  Einfluss nimmt. Im Falle der  $\beta$ -Hydroxysubstitution könnte sich, wenngleich dies entropisch nicht favorisiert wäre, zusätzlich eine koordinative Bindung zwischen der OH-Gruppe und dem Radikalsauerstoff des HO<sub>2</sub> ausbilden. Die Energien von  $\ddot{\text{U}}\text{Zb}$  und dem Peroxyaddukt, die beide die Form eines 9-gliedrigen Übergangszustandes annähmen, würden sich dadurch absenken. Um die genaue energetische Lage der drei lokalen Extrema auf der Potentialhyperfläche zu bestimmen und Rückschlüsse auf den Wert von  $k_{1b}$  zu ziehen, sind theoretische Berechnungen notwendig. Wie bereits erwähnt, lassen sich in den Messdaten keine signifikanten Effekte des Substitutionsmuster auf  $k_{1b}$  erkennen.

Die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit einem RO<sub>2</sub> kann zum Anderen auf der Singulettoberfläche erfolgen, was in der Abbildung als Reaktion via Hydrotetroxid RO<sub>4</sub>H bezeichnet wird. Beide im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Substituenten sind als H-Brückenakzeptoren

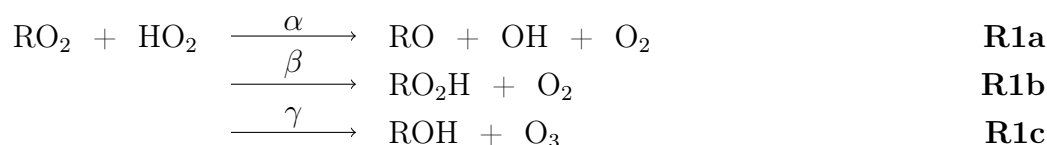
geeignet, was eine energetische Stabilisierung der Geometrien bewirkt, in denen sich eine entsprechende Bindung ausbilden kann. Als Resultat wird das „Carbonyladdukt“ – im Falle des HEP wäre der Ausdruck „Hydroxyladdukt“ treffender – energetisch abgesenkt, was die Ausbildung des RO<sub>4</sub>H begünstigt. Da die Bildung des RO<sub>4</sub>H vollständig reversibel ist, hängt es aber von der energetischen Lage der Produkte von R1a und R1c ab, ob die Reaktion auf der Singulettoberfläche ablaufen kann. Durch Einführung der  $\alpha$ -Oxogruppe ergeben sich zwei wichtige Effekte. Einerseits kann sich im RO<sub>4</sub>H und den drei benachbarten Übergangszuständen eine intramolekulare H-Brückenbindung ausbilden, wobei ein entropisch vergleichsweise günstiger 7-gliedriger Ring entsteht. Andererseits profitieren alle Zwischenstufen und Übergangszustände, die während der Vorwärtsreaktion des RO<sub>4</sub>H-Zerfalls durchlaufen werden, von einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Allylresonanz. Als Resultat werden die Reaktionen auf der Singulettoberfläche nicht nur konkurrenzfähig, sondern zu den wichtigsten Reaktionskanälen der Reaktionen von AcP und HAP mit HO<sub>2</sub>. Die Prozesse auf der Singulettoberfläche werden also energetisch begünstigt, ohne die auf der Triplettoberfläche auszubremsten. Auf Basis dieser Überlegungen ließen sich die Beobachtungen erklären, dass  $k_1$  durch die Einführung des Oxosubstituenten stark ansteigt,  $k_{1b}$  aber praktisch unverändert bleibt. Der Anstieg in  $k_1$  würde also allein aus der Vergrößerung von  $k_{1a}$  und  $k_{1c}$  resultieren.

Anders liegen die Dinge bei der  $\beta$ -Hydroxygruppe. Auch in diesem Fall kann sich im RO<sub>4</sub>H und den drei benachbarten Übergangszuständen eine intramolekulare H-Brückenbindung ausbilden, wobei jedoch ein entropisch weniger günstiger 8-gliedriger Ring entsteht. Allylische Strukturen, die einen erheblichen stabilisierenden Effekt haben, können sich hingegen nicht ausbilden. Daher ist auch ein zu ÜZc analoger Übergangszustand nicht denkbar, was eine Reaktion via R1c ausschließen dürfte. Das Oxyradikal, das sich via R1a bilden würde, könnte aber erneut durch eine H-Brückenbindung stabilisiert werden, wobei die Ausbildung eines 8-gliedrigen Ringes nötig wäre. Wie die experimentellen Resultate nahelegen, reichen die Veränderungen, die sich über die Substitution mit einer OH-Gruppe  $\beta$  zur Peroxygruppe ergeben, nicht aus, um die Reaktionen auf der Singulettoberfläche konkurrenzfähig zu machen. Die Effekte, die hinter der Vergrößerung von  $k_1$  durch die  $\beta$ -Hydroxygruppe stehen, können auf Basis dieser einfachen Betrachtungen nicht abschließend geklärt werden. Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, ist eine gründliche theoretische Studie auf Basis der hier präsentierten experimentellen Daten notwendig, um die Beobachtungen abschließend zu klären.



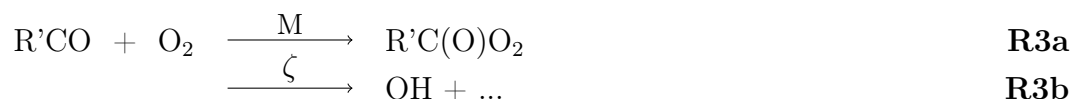
# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden kinetische Studien durchgeführt, um die OH-Ausbeute der Reaktionen organischer C<sub>2</sub>-Peroxyradikale mit HO<sub>2</sub> über Reaktion R1 zu bestimmen. Für einige RO<sub>2</sub> wurden zudem die Ratenkonstante und teilweise die Ozonausbeute ermittelt.



Dazu wurde ein PLP-TAS-Experiment mit einem LIF-System ausgerüstet, das eine direkte und zeitaufgelöste Messung der OH-Konzentration erlaubt. Zur Erzeugung der Peroxyspezies wurde Cl<sub>2</sub> in Anwesenheit von organischen Peroxyradikalvorläufern und O<sub>2</sub> photolysiert. Durch TAS-Messungen konnte die initiale Radikaldichte mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Die Konzentrationen der Radikalvorläufer wurden während der Experimente kontinuierlich spektroskopisch überwacht. Die Auswertung erfolgte durch die numerische Anpassung umfassender kinetischer Modelle an die Messdaten. Die Ergebnisse der Studien zu Reaktion R1 sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Die Reaktionen Oxo-substituierter Alkylradikale mit O<sub>2</sub>, die während der Erzeugung  $\alpha$ -Oxo-substituierter RO<sub>2</sub> ablaufen, fungieren via R3b als OH-Quellen und stellen damit mögliche Störquellen bei der Bestimmung des Verzweungsverhältnisses  $\alpha$  von R1 dar.



Unter Verwendung eines einfachen und damit wenig störanfälligen chemischen Systems wurde die OH-Bildung über R3b für H<sub>3</sub>CCO und HOCH<sub>2</sub>CO eingehend untersucht. Aus den Messergebnissen sind die Gleichungen 7.1 und 7.2 abgeleitet worden, die jeweils die Druckabhängigkeit von  $\zeta$  für beide Spezies beschreiben. Das Ergebnis für  $\zeta_{\text{H}_3\text{CCO}}$  deckt sich weitgehend mit den Resultaten der beiden älteren<sup>[65,78]</sup> von vier Studien, die in der Literatur auffindbar sind. Beide neueren Studien<sup>[71,72]</sup> sind hingegen zu dem Ergebnis

gekommen, dass  $\zeta_{\text{H}_3\text{CCO}}$  bei hohen Drücken mehrfach größer sei. Als Ursachen für diese Diskrepanzen sind das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis bzw. die Wahl eines komplexen chemischen Systems in den neueren Studien diskutiert worden. In der vorliegenden Arbeit ist zum ersten Mal ein Wert für  $\zeta_{\text{HOCH}_2\text{CO}}$  bestimmt worden, der den von  $\zeta_{\text{H}_3\text{CCO}}$  bei Normdruck um das Fünffache übersteigt. Demnach wird in der Atmosphäre bereits bei Normdruck  $\approx 2\%$  des OH, das mit  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$  reagiert, direkt via R3b regeneriert.

$$\zeta_{\text{H}_3\text{CCO}}^{-1} = 1 + (9,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot c[\text{M}] \quad (7.1)$$

$$\zeta_{\text{HOCH}_2\text{CO}}^{-1} = 1 + (1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot c[\text{M}] \quad (7.2)$$

Das UV-Absorptionsspektrum von  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  ist im Rahmen der vorbereitenden Arbeiten erstmalig gemessen worden. Bis auf eine Blauverschiebung um wenige *nm* zeigt es eine große Ähnlichkeit zum bekannten Spektrum von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ . Auch dieses ist neu vermessen worden, wobei die Literaturdaten gut reproduziert worden sind. Beide Spektren finden sich in Anhang H. Die FTIR-Gasphasenspektren einer Vielzahl organischer Verbindungen sind ebenfalls aufgezeichnet worden. Sie werden in Anhang G präsentiert.

In der vorliegenden Arbeit konnten die Ratenkonstante  $k1_{\text{AcP}}$  sowie das Verzweigungsverhältnis  $\alpha_{\text{AcP}}$  der Reaktion von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$  mit bislang unerreichter Präzision neu bestimmt werden. Eine Druckabhängigkeit konnte für den Druckbereich von 100 - 500 *Torr* nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse liegen signifikant oberhalb der aktuellen IUPAC-Empfehlungen von  $k1_{\text{AcP}}^{\text{Lit.}} = (1,4_{-0,7}^{+1,4}) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ \* und  $\alpha_{\text{AcP}}^{\text{Lit.}} = (44 \pm 20)\%$ \*. Für das Produkt  $\alpha_{\text{AcP}} \cdot k1_{\text{AcP}}$  – also die Ratenkonstante des OH-bildenden Reaktionskanals – ergibt sich aus den neuen Daten mit  $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ein Wert, der nahezu doppelt so hoch ist wie die IUPAC-Empfehlung mit  $(0,62_{-0,42}^{+0,67}) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ \*. Damit ist die OH-Bildung über R1a<sub>AcP</sub> bislang um einen Faktor von zwei unterschätzt worden. Die Unterschiede resultieren wahrscheinlich aus Schwierigkeiten, die sich bei den älteren Produktstudien wegen der Reaktionsführung mit kontinuierlicher Photolyse ergeben haben. In den älteren Studien sind zudem jeweils die Gesamtradikalkonzentration und teilweise die Konzentrationen der Peroxyradikalvorläufer weniger genau bekannt gewesen als in der vorliegenden. Mittels TAS konnte auch das Verzweigungsverhältnis  $\gamma_{\text{AcP}}$  neu bestimmt werden. Bei diesen Experimenten traten Komplikationen auf, die sich in unerklärlich hohen optischen Dichten bei längeren Reaktionszeiten äußerten. Indem bei niedrigen Radikaldichten gearbeitet wurde, konnte diese Problematik minimiert werden.

---

\*Es handelt sich um die online aktualisierten Werte der IUPAC<sup>[48]</sup> von 2009.

Demnach musste bei kleinen Signalstärken gearbeitet werden, was sich in relativ großen Unsicherheiten äußert. Aufgrund der großen Unsicherheiten ist das Ergebnis mit den Literaturdaten vereinbar, laut derer das Verhältnis  $\frac{\beta_{\text{AcP}}}{\gamma_{\text{AcP}}}$  2,7 betragen sollte.

Die Experimente zur Bestimmung von  $\alpha_{\text{AcP}}$  und  $k1_{\text{AcP}}$  sind ebenfalls mit deuteriertem  $\text{HO}_2$  durchgeführt worden. Durch die Deuterierung nimmt  $\alpha_{\text{AcP}}$  zu, ohne dass sich  $k1_{\text{AcP}}$  signifikant veränderte. Auf Basis des bislang angenommenen Mechanismus<sup>[20]</sup> ist zu erwarten, dass in den Reaktionskanälen R1b und R1c ein primärer Isotopeneffekt auftreten sollte, der eine Verlangsamung beider Kanäle bewirken sollte. Dies sollte den reaktiven Fluss durch R1a und damit  $\alpha_{\text{AcP}}$  erhöhen, was die Daten qualitativ bestätigen.

Parameter	Einheit	$\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$		$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$
		+ $\text{HO}_2$	+ $\text{DO}_2$			
$k1$	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$2,0 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,4$	$0,69_{-0,25}^{+0,40}$ *	$1,3_{-0,5}^{+0,8}$ *
$\alpha$	%	$63 \pm 11$	$80 \pm 14$	$69 \pm 12$	$\leq 5$	$10 \pm 4$
$\beta$	%	$22 \pm 13$	n. b.	$21_{-12}^{+13}$	$\geq 93$	n. b.
$\gamma$	%	$15_{-6}^{+5}$	n. b.	$10_{-3}^{+2}$	$[\leq 2]^{[95]}$	n. b.

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der in dieser Arbeit bestimmten Parameter von Reaktion R1 für alle untersuchten chemischen Systeme. Literaturdaten sind in eckigen Klammern dargestellt, als Fehler werden jeweils zwei Standardabweichungen angegeben.

In einer zweiten Studie ist untersucht worden, wie sich das Substitutionsmuster der  $\text{RO}_2$  auf die Werte von  $\alpha$  und  $k1$  auswirkt. Dazu sind Experimente mit  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  und  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$  durchgeführt worden. Somit können die Verzweungsverhältnisse aller vier  $\text{C}_2\text{-RO}_2$  verglichen werden, die durch Einführung oder Entfernung einer Oxogruppe in  $\alpha$ -Stellung bzw. einer Hydroxygruppe in  $\beta$ -Stellung denkbar sind. Bei den  $\text{RO}_2$  ohne  $\alpha$ -Oxosubstituenten tritt R1a nicht oder nur schwach in Erscheinung. Durch die Einführung der Oxogruppe in  $\alpha$ -Stellung wird R1a mit  $\alpha$ -Werten von mehr als 60 % hingegen zum Hauptkanal. Der Einfluss einer Hydroxygruppe in  $\beta$ -Stellung auf das Verzweungsverhältnis  $\alpha$  fällt deutlich schwächer aus, reicht aber offenbar aus, um R1a kinetisch gangbar zu machen. Weil sich aus den LIF-Profilen mit der hier verwendeten Methodik nur dann ein Wert für  $k1$  extrahieren lässt, wenn  $\alpha$  ausreichend hoch ist, konnte  $k1$  nur für die beiden  $\alpha$ -Oxo- $\text{RO}_2$  bestimmt werden. Für die übrigen  $\text{RO}_2$  ist auf die jeweiligen Literaturwerte zurückgegriffen worden. Es zeigt sich, dass der  $\alpha$ -Oxosubstituent die Ratenkonstante  $k1$  deutlich vergrößert, während der Einfluss der  $\beta$ -Hydroxygruppe geringer ausfällt und die entsprechenden  $k1$ -Werte innerhalb der kombinierten Fehler-

grenzen gleich sind. Die Ratenkonstante  $k_{1b} = \beta \cdot k_1$  des hydroperoxidbildenden Reaktionskanals R1b ist weitgehend unabhängig vom Substitutionsmuster. Damit liegt es nahe, dass die Substituenteneffekte bezüglich  $k_1$  praktisch vollständig auf die unterschiedlichen Werte für die Ratenkonstante  $k_{1a} = \alpha \cdot k_1$  des OH-bildenden Reaktionskanals R1a zurückgehen. Das Verzweigungsverhältnis  $\gamma_{\text{HAP}}$  der Reaktion von  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  mit  $\text{HO}_2$  ist ebenfalls vermessen worden. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Werte für  $\gamma_{\text{AcP}}$  und  $\gamma_{\text{HAP}}$  überein, was sich mit früheren Beobachtungen deckt<sup>[76]</sup>. Damit dürfte R1<sub>HAP</sub> eine wichtige atmosphärische Quelle für Glycolsäure  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$  darstellen.

Die in dieser Arbeit ermittelten höheren Werte für  $k_1$  und  $\alpha$  sind bereits in ein verbessertes atmosphärenchemisches Modell eingeflossen<sup>[7]</sup>. Dieses kann die OH-Konzentration sowohl unter den Bedingungen der GABRIEL-Kampagne als auch unter beispielhaft gewählten Bedingungen mit mittlerer  $\text{NO}_x$ -Verschmutzung besser reproduzieren als ältere Modelle. Anhand globaler Simulationen ließ sich zeigen, dass während der GABRIEL-Kampagne 10 % der OH-Radikale, die durch die Oxidation von Isopren verbraucht wurden, über Reaktionen organischer Peroxyradikale mit  $\text{HO}_2$  regeneriert worden sein dürften. Unter den Bedingungen mit mittlerer  $\text{NO}_x$ -Verschmutzung sei dies sogar für 25% der verbrauchten OH-Radikale der Fall. Auf Basis des verbesserten atmosphärenchemischen Modells schließen die Autoren, dass der Abbau wichtiger Treibhausgase schneller erfolgen könnte, als bisher angenommen worden ist. Die Lebensdauer von Methan betrüge demnach 7,2 statt 8 Jahre, die von Kohlenmonoxid sänke von 49 auf 42 Jahre.

Im Anschluss an diese Arbeit sind weitere experimentelle Studien geplant. BOYD et al. berichten, dass  $k_1$  für Alkyl- und Hydroxyalkylperoxyradikale umso höher sei, je größer das Kohlenstoffgerüst der entsprechenden  $\text{RO}_2$  sei<sup>[102]</sup>. Auf diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, in einer weiteren Studie den Einfluss der Größe des Kohlenstoffgerüsts von  $\alpha$ -Oxo- $\text{RO}_2$  auf die Ratenkonstante  $k_1$  sowie das Verzweigungsverhältnis  $\alpha$  zu quantifizieren. Weitere Studien sollen sich mit dem Einfluss der Oxogruppe in  $\beta$ -Stellung sowie von Halogensubstituenten auf  $k_1$  und  $\alpha$  beschäftigen. Die Daten aus der vorliegenden Studie sollen in theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktionen organischer Peroxyradikale mit  $\text{HO}_2$  einfließen. Diese sollen letztlich die Entwicklung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen ermöglichen, die prinzipiell die Vorhersage  $k_1$  und  $\alpha$  für diese Reaktionsklasse erlaubt. Damit wäre es möglich, diese Parameter für die Reaktionen atmosphärisch relevanter  $\text{RO}_2$  abzuschätzen, ohne den Aufwand experimenteller Studien betreiben zu müssen.



Teil III

Anhang



# A Ausgewählte Literaturdaten

In Tabelle A.1 findet sich eine Auswahl der Literaturdaten für die Ratenkonstanten  $k_1$  sowie die wie folgt definierten Verzweigungsverhältnisse der Reaktionen von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  bei 298 K.

$$\alpha = \frac{k_{1a}}{k_1} \quad \beta = \frac{k_{1b}}{k_1} \quad \gamma = \frac{k_{1c}}{k_1} \quad \delta = \frac{k_{1d}}{k_1}$$

Die Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es wurden die Daten aller Produktstudien zu den in Abschnitt 1.1 erwähnten Reaktionen und – soweit vorhanden – die entsprechenden Empfehlungen der IUPAC aufgenommen. Aus Platzgründen wurden für  $\text{H}_3\text{CO}_2$  und  $\text{HOC}_2\text{O}_2$  nur die IUPAC-Empfehlungen aufgeführt. Für einige der Reaktionen existieren auch Daten zur Temperaturabhängigkeit, die hier aber keine Beachtung finden, weil in der vorliegenden Arbeit grundsätzlich bei Raumtemperatur gearbeitet wurde. Die in der Spalte „Technik“ verwendeten Kürzel stehen für:

Benzol	Verwendung von Benzol als OH-Radikalfänger
Evaluation	Empfehlung der IUPAC
FID	Flammenionisationsdetektion
FP	Blitzphotolyse
FTIR	FOURIER-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
IR	Infrarot-Spektroskopie
LIF	Laser-induzierte Fluoreszenz
Matrix	Matrixisolation
MM	molekulare Modulation
P	Photolyse
PLP	gepulste Laserphotolyse
TAS	Transiente Absorptionsspektroskopie

Ist der Zahlenwert von  $k_1$  mit dem Wort „fix“ versehen, so wurde  $k_1$  in der jeweiligen Studie nicht neu bestimmt, sondern es wurde ein Zahlenwert aus der Literatur übernommen. War die Existenz eines Reaktionskanals den Autoren nicht bekannt und fand daher keinen Beachtung

## A Ausgewählte Literaturdaten

RO <sub>2</sub>	$k_1/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0,52 $\neq$ 0,16	0	0,9 $\pm$ 0,1	0	0,1 $\pm$ 0,1
HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,2 $\neq$ 2,0	0,2 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,25	0	0,3 $\pm$ 0,15
H <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\approx$ 1,0	nicht beachtet	0,53 $\pm$ 0,08		0,4 $\pm$ 0,04
	fix 1,0	nicht beachtet 0,19 $\pm$ 0,08	0,6 $\pm$ 0,1 0,55 $\pm$ 0,08	0	0,4 $\pm$ 0,1 0,20 $\pm$ 0,10
H <sub>2</sub> CFO <sub>2</sub>		0,71 $\pm$ 0,11		0	0,29 $\pm$ 0,08
CCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,51 $\pm$ 0,06	0	0	0	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	0,69 $\neq$ 1,6	0	1	0	0
HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	fix 1,4	< 0,04			
	1,3 $\neq$ 1,6		1		
H <sub>3</sub> CC(O)O <sub>2</sub>		nicht beachtet	$\approx$ 0,75	$\approx$ 0,25	existiert nicht
	1,3 $\pm$ 0,3	nicht beachtet	0,67 $\pm$ 0,07	0,33 $\pm$ 0,07	existiert nicht
	fix 1,4	nicht beachtet	0,73	0,27	existiert nicht
	4,4 $\pm$ 1,6	nicht beachtet	0,72	0,28	existiert nicht
	1,42 $\pm$ 0,07	nicht beachtet	0,8 $\pm$ 0,02	0,2 $\pm$ 0,02	existiert nicht
	2,2	0,4 $\pm$ 0,16	0,4 $\pm$ 0,16	0,2 $\pm$ 0,08	existiert nicht
	1,50 $\pm$ 0,08	< 0,1		0,2 $\pm$ 0,01	existiert nicht
	fix 1,4	0,43 $\pm$ 0,10	0,38 $\pm$ 0,13	0,12 $\pm$ 0,04	existiert nicht
1,4 $\pm$ 0,5	0,5 $\pm$ 0,2			existiert nicht	
1,4 $\neq$ 2,0	0,44 $\pm$ 0,2	0,41 $\pm$ 0,2	0,15 $\pm$ 0,1	existiert nicht	
CF <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub>		0,52 $\pm$ 0,05	0,09 $\pm$ 0,04	0,39 $\pm$ 0,04	existiert nicht
H <sub>3</sub> CCH(OH)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	fix 1,0	< 0,06	blind	blind	blind
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>				0,23	existiert nicht
	fix 2,2	0,4 $\pm$ 0,1	0,35 $\pm$ 0,1	0,25 $\pm$ 0,1	existiert nicht
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>		0,50 $\pm$ 0,08	< 0,12	0,50 $\pm$ 0,08	existiert nicht
H <sub>3</sub> CC(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,90 $\pm$ 0,10	nicht beachtet	1	0	
		0,67 $\pm$ 0,2	0,33 $\pm$ 0,1	0	0
	fix 0,90	0,15 $\pm$ 0,08			
	fix 0,50	0,15 $\pm$ 0,1	blind	blind	blind
	0,90 $\neq$ 0,20	0,15 $\pm$ 0,1	0,85 $\pm$ 0,1	0	0
fix 0,90	0,25 $\pm$ 0,13	0,75 $\pm$ 0,13	0		
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C(O)O <sub>2</sub>	fix 2,2	0,47 $\pm$ 0,15	0,24 $\pm$ 0,15	0,29 $\pm$ 0,1	existiert nicht
<i>n</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> C(O)O <sub>2</sub>		0,47 $\pm$ 0,11	< 0,16	0,53 $\pm$ 0,11	existiert nicht
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	fix 1,0	$\approx$ 0,2	blind	blind	blind
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	fix 1,0	0,58 $\pm$ 0,1	0,42 $\pm$ 0,1	0	
ClCH <sub>2</sub> CH(O <sub>2</sub> )C(O)CH <sub>3</sub>	fix 1,0	0,8 $\pm$ 0,2	0,2 $\pm$ 0,1	0	
ClCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(O <sub>2</sub> )CHO	fix 1,0	0,8 $\pm$ 0,2	0,2 $\pm$ 0,2	0	
HOC <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *	fix 1,0	< ???	blind	blind	blind
ClC <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *	fix 1,0	< 0,04	blind	blind	blind
HOC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> *	fix 1,0	< 0,06	blind	blind	blind
<i>n</i> -C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> C(O)O <sub>2</sub>		0,27 $\pm$ 0,018	< 0,27	0,73 $\pm$ 0,18	existiert nicht
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)O <sub>2</sub>	fix 1,0	$\approx$ 0,2	blind	blind	existiert nicht

Tabelle A.1: Literaturdaten zu den Reaktionen ausgewählter RO<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub> bei 298 K.

bei der Analyse, so findet sich bei dem entsprechenden Verzweigungsverhältnis der Eintrag „nicht beachtet“. War es bei den experimentellen Begebenheiten nicht möglich, die Produkte

Technik	Quelle	Jahr
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2009
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2009
P-FTIR	WALLINGTON et al. <sup>[28]</sup>	1993
MM-TAS	JENKIN et al. <sup>[103]</sup>	1993
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2009
P-FTIR + Benzol	JENKIN et al. <sup>[18]</sup>	2010
P-FTIR	WALLINGTON et al. <sup>[30]</sup>	1994
FP-TAS & P-FTIR	CATOIRE et al. <sup>[32]</sup>	1996
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2011
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2011
FTIR	NIKI et al. <sup>[33]</sup>	1985
FP-TAS	MOORTGAT et al. <sup>[26]</sup>	1989
Matrix-FTIR	HORIE et al. <sup>[104]</sup>	1992
PLP-TAS/IR & P-FTIR	CRAWFORD et al. <sup>[34]</sup> & Corrigendum <sup>[87]</sup>	2000
FP-TAS	TOMAS et al. <sup>[86]</sup>	2001
P-FTIR/HPLC	HASSON et al. <sup>[14]</sup>	2004
FP-TAS (+ Benzol)	LE CRÂNE et al. <sup>[85]</sup>	2006
P-FTIR + Benzol	JENKIN et al. <sup>[15]</sup>	2007
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2009
P-FTIR	SULBAEK ANDERSEN et al. <sup>[12]</sup> , korr. in <sup>[13]</sup>	2003&2006
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
	BRIDIER et al. <sup>[29]</sup>	1991
P-FTIR/HPLC/GC-FID & P-GC-MS	HASSON et al. <sup>[19]</sup>	2012
P-FTIR	HURLEY et al. <sup>[13]</sup>	2006
FP-TAS	BRIDIER et al. <sup>[105]</sup>	1993
P-FTIR/HPLC	HASSON et al. <sup>[14]</sup>	2004
P-FTIR + Benzol	JENKIN et al. <sup>[17]</sup>	2008
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
Evaluation	IUPAC <sup>[48]</sup> , aktuelle online-Daten	2009
P-FTIR/HPLC/GC-FID & P-GC-MS	HASSON et al. <sup>[19]</sup>	2012
P-FTIR/HPLC/GC-FID & P-GC-MS	HASSON et al. <sup>[19]</sup>	2012
P-FTIR	HURLEY et al. <sup>[13]</sup>	2006
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
P-FTIR/HPLC/GC-FID & P-GC-MS	HASSON et al. <sup>[19]</sup>	2012
P-FTIR/HPLC/GC-FID & P-GC-MS	HASSON et al. <sup>[19]</sup>	2012
P-FTIR/HPLC/GC-FID & P-GC-MS	HASSON et al. <sup>[19]</sup>	2012
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008
P-FTIR	HURLEY et al. <sup>[13]</sup>	2006
PLP-LIF	DILLON & CROWLEY <sup>[16]</sup>	2008

eines Reaktionskanals direkt oder indirekt zu beobachten, findet sich der Eintrag „blind“. Bei den mit \* markierten RO<sub>2</sub> handelt es sich um Mischungen mehrerer isomerer Peroxyradikale.

## B Berechnung der Laserpulsfrequenz

Für die Austauschzeit eines Gasgemisches, das mit der Flussgeschwindigkeit  $v_{\text{trans}}$  die Reaktionskammer der Länge  $l_{\text{TAS}}$  turbulent durchströmt, gilt:

$$\Delta t_{\text{Austausch}} \approx \frac{l_{\text{TAS}}}{v_{\text{trans}}} \quad (\text{B.1})$$

Daraus wird mit  $\Phi$  als dem Volumenfluss,  $v_{\text{trans}} = \frac{\Phi}{\pi \cdot r_{\text{RK}}^2}$  und  $V_{\text{RK}} = \pi \cdot r_{\text{RK}}^2 \cdot l_{\text{TAS}}$

$$\Delta t_{\text{Austausch}} \approx \frac{V_{\text{RK}}}{\pi \cdot r_{\text{RK}}^2} \cdot \frac{\pi \cdot r_{\text{RK}}^2}{\Phi} = \frac{V_{\text{RK}}}{\Phi} \quad (\text{B.2})$$

Dabei bezeichnet der Index RK jeweils Kenngrößen der Reaktionskammer. Experimentell wird meist der Standardfluss  $\Phi_0$  verwendet, der in *sccm*, also  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  bei  $T_0 = 273,2 \text{ K}$  und  $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , angegeben wird. Unter Verwendung von  $\Phi_0$  folgt demnach:

$$\Delta t_{\text{Austausch}} \approx \frac{V_{\text{RK}}}{\Phi_0} \cdot \frac{p_{\text{RK}}}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{RK}}} \quad (\text{B.3})$$

Damit für jeden Photolysevorgang ein frisches Gasgemisch zur Verfügung steht, muss die Zeit  $\Delta t_{\text{Photolyse}}$  zwischen zwei Laserpulsen mindestens so groß sein wie  $\Delta t_{\text{Austausch}}$ :

$$\Delta t_{\text{Photolyse}} = \frac{1}{f_{\text{Photolyse}}} \geq \Delta t_{\text{Austausch}} \quad (\text{B.4})$$

wobei  $f_{\text{Photolyse}}$  die Pulsfrequenz des PhotolyseLasers bezeichnet. Es folgt weiterhin:

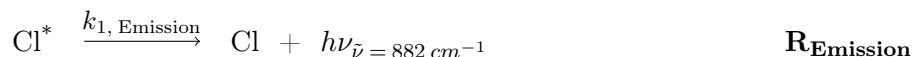
$$\Delta t_{\text{Photolyse}} = \frac{1}{f_{\text{Photolyse}}} \gtrsim \frac{V_{\text{RK}}}{\Phi_0} \cdot \frac{p_{\text{RK}}}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{RK}}} \quad (\text{B.5})$$

Bei der Aufnahme von LIF-Profilen genügt es, den Gasaustausch im vorderen Bereich der Kammer – zwischen Gaseinlass und LIF-Punkt – sicherzustellen, somit gilt hier:

$$\Delta t_{\text{Photolyse}} = \frac{1}{f_{\text{Photolyse}}} \gtrsim \frac{V_{\text{RK}}}{\Phi_0} \cdot \frac{p_{\text{RK}}}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{RK}}} \cdot \frac{l_{\text{LIF}}}{l_{\text{TAS}}} = \Delta t_{\text{Austausch}} \cdot \frac{l_{\text{LIF}}}{l_{\text{TAS}}} \quad (\text{B.6})$$

## C Zur Relaxation von $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$

$\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$  – im Folgenden als  $\text{Cl}^*$  bezeichnet – kann in den Grundzustand ( $^2\text{P}_{3/2}$ ) relaxieren, indem es seine Anregungsenergie als IR-Photon ( $\tilde{\nu} = 882 \text{ cm}^{-1}$ ) abstrahlt



oder durch Stoßdeaktivierung an die Umgebungsmoleküle M abgibt<sup>[44]</sup>



Statt zu relaxieren kann das  $\text{Cl}^*$  zudem direkt eine chemische Reaktion eingehen<sup>[106]</sup>



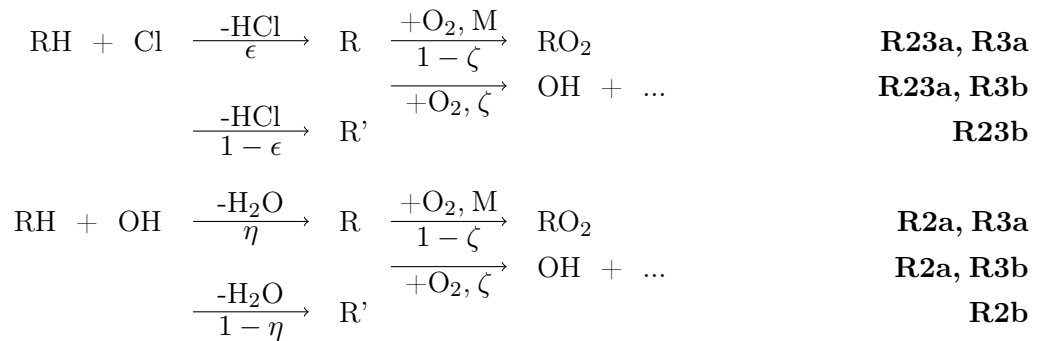
Auf den kurzen Zeitskalen der Chlordeaktivierung bleiben die Konzentrationen der Stoßpartner praktisch konstant. Die Ratenkonstanten zweiter Ordnung  $k_2$  lassen sich daher durch Multiplikation mit der Konzentration des entsprechenden Stoßpartners in Ratenkonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\Psi_1}$  überführen, was einen Geschwindigkeitsvergleich der verschiedenen Prozesse erlaubt. Unter für diese Arbeit typischen Bedingungen ist die Stoßaktivierung um ein Vielfaches schneller als der wichtigste reaktive Kanal  $\text{Cl}^* + \text{H}_3\text{COH}$  und die spontane Emission spielt gar keine Rolle (siehe Tabelle C.1).

Prozess	Stoßpartner	$k_2/\text{cm}^3\text{s}^{-1}$	$k_{\Psi_1}/\text{s}^{-1} = k_2 \cdot c$	$k_1/\text{s}^{-1}$
Stoßdeaktivierung	$\text{H}_3\text{COH}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$ [106]	320000	
	$\text{N}_2$	$5,0 \cdot 10^{-15}$ [44]	30000	
	$\text{O}_2$	$3,5 \cdot 10^{-13}$ [44]	100000	
	$\text{Cl}_2$	$7,3 \cdot 10^{-13}$ [107]	2200	
	gesamt		450000	
Reaktion	$\text{H}_3\text{COH}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$ [106]	70000	
spontane Emission				0,011 [107]

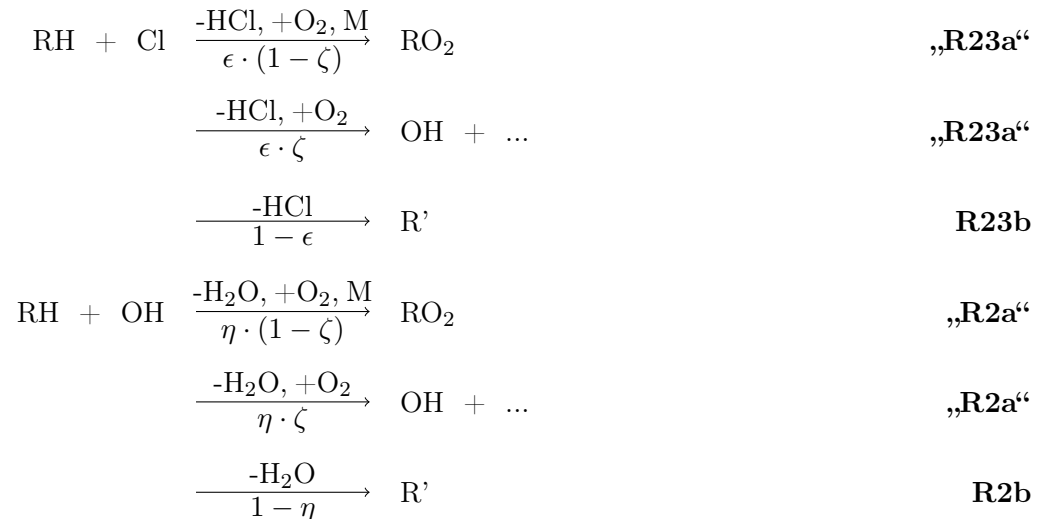
Tabelle C.1: Ratenkonstanten wichtiger Deaktivierungswege sowie des wichtigsten reaktiven Kanals für  $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$  unter typischen Bedingungen mit folgenden Konzentrationen in  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ :  $c[\text{H}_3\text{COH}] = 2$ ,  $c[\text{N}_2] = 6000$ ,  $c[\text{O}_2] = 300$ ,  $c[\text{Cl}_2] = 3$ .

## D Herleitung der Gleichungen 4.11 und 4.19

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird  $c(t)$  in diesem Anhang meist als  $c$  abgekürzt. Die in Abschnitt 4.5 dargestellten chemischen Systeme lassen sich allgemein wie folgt ausdrücken.



Unter der Annahme, dass die Reaktionen mit  $\text{O}_2$  schnell sind gegenüber den Reaktionen mit  $\text{Cl}$  bzw.  $\text{OH}$ , kann dieses Reaktionsschema vereinfacht dargestellt werden.



Aus diesem Schema lassen sich die Geschwindigkeitsgesetze für  $\text{Cl}$  und  $\text{OH}$  ablesen. Im Falle von  $\text{Cl}$  erhält man eine homogene lineare Differentialgleichung, deren Lösung bekannt ist. Da die Aldehydkonzentration  $c[\text{RH}]$  im Reaktionsverlauf praktisch konstant bleibt, lassen sich dabei  $k_{23}$  und  $c[\text{RH}]$  zur Ratenkonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{23}'$  zusammenziehen.

$$-\frac{dc[\text{Cl}]}{dt} = k_{23} \cdot c[\text{RH}] \cdot c[\text{Cl}] = k_{23}' \cdot c[\text{Cl}] \implies c[\text{Cl}] = c[\text{Cl}]_0 \cdot e^{-k_{23}'t} \quad (\text{D.1})$$



Die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentration wird durch eine inhomogene lineare Differentialgleichung (DGL) beschrieben, in der  $c[\text{RH}]$  und  $k_2$  zu  $k_2'$  zusammengezogen werden können. Durch Einsetzen von Gleichung D.1 erhält man schließlich Gleichung D.4.

$$\frac{dc[\text{OH}]}{dt} = \epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}] - (1 - \eta \zeta) k_2 \cdot c[\text{RH}] \cdot c[\text{OH}] \quad (\text{D.2})$$

$$= \epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}] - (1 - \eta \zeta) k_2' \cdot c[\text{OH}] \quad (\text{D.3})$$

$$= \epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}]_0 \cdot e^{-k_2 23' t} - (1 - \eta \zeta) k_2' \cdot c[\text{OH}] \quad (\text{D.4})$$

Um eine Lösung dieser DGL zu finden, wird zunächst die zugehörige homogene DGL gelöst:

$$\frac{dc[\text{OH}]}{dt} + (1 - \eta \zeta) k_2' c[\text{OH}] = 0 \implies c[\text{OH}] = c[\text{OH}]_0 \cdot e^{-(1 - \eta \zeta) k_2' t} \quad (\text{D.5})$$

Sodann setzt man das Produkt aus dieser Lösung und dem variablem Parameter  $C(t)$

$$c[\text{OH}] = C(t) \cdot c[\text{OH}]_0 \cdot e^{-(1 - \eta \zeta) k_2' t} \quad (\text{D.6})$$

in die inhomogene DGL ein und löst anschließend nach  $C(t)$  auf.

$$C(t) = \frac{\epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}]_0}{((1 - \eta \zeta) k_2' - k_2 23') \cdot c[\text{OH}]_0} \cdot e^{((1 - \eta \zeta) k_2' - k_2 23') t} + z \quad (\text{D.7})$$

Ein Wert für  $z$  lässt sich bestimmen, indem der Ausdruck für  $C(t)$  in Gleichung D.6 eingesetzt wird und die physikochemisch sinnvolle Rahmenbedingung  $c[\text{OH}](t_0) = 0$  angenommen wird.

$$0 = \left[ \frac{\epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}]_0}{((1 - \eta \zeta) k_2' - k_2 23') \cdot c[\text{OH}]_0} \cdot e^0 + z \right] \cdot c[\text{OH}]_0 \cdot e^0 \quad (\text{D.8})$$

$$z = - \frac{\epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}]_0}{((1 - \eta \zeta) k_2' - k_2 23') \cdot c[\text{OH}]_0} \quad (\text{D.9})$$

Durch Einsetzen der Gleichungen D.7 und D.9 in Gleichung D.6 erhält man schlussendlich das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für die zeitliche Entwicklung der OH-Konzentration.

$$c[\text{OH}] = \frac{\epsilon \zeta k_2 23' \cdot c[\text{Cl}]_0}{(1 - \eta \zeta) k_2' - k_2 23'} \left( e^{-k_2 23' t} - e^{-(1 - \eta \zeta) k_2' t} \right) \quad (\text{D.10})$$

Für Ethanal (AcH) ergibt sich mit  $\epsilon = 1$  Gleichung 4.11:

$$c[\text{OH}](t) = \frac{\zeta k_2 23'_{\text{AcH}} \cdot c[\text{Cl}]_0}{(1 - \eta \zeta) k_2'_{\text{AcH}} - k_2 23'_{\text{AcH}}} \left( e^{-k_2 23'_{\text{AcH}} t} - e^{-(1 - \eta \zeta) k_2'_{\text{AcH}} t} \right) \quad (4.11)$$

Für Hydroxyethanal (HAH) folgt mit  $\epsilon = 0,65$  Gleichung 4.19:

$$c[\text{OH}](t) = \frac{0,65 \zeta k_2 23'_{\text{HAH}} \cdot c[\text{Cl}]_0}{(1 - \eta \zeta) k_2'_{\text{HAH}} - k_2 23'_{\text{HAH}}} \left( e^{-k_2 23'_{\text{HAH}} t} - e^{-(1 - \eta \zeta) k_2'_{\text{HAH}} t} \right) \quad (4.19)$$

## E Diskussion der unerwarteten Absorption bei $250 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{TAS}} \leq 260 \text{ nm}$

In geringem Umfang sind im Verlauf der Experimente zur Bestimmung von  $c[\text{Cl}](t_0)$  auch TAS-Profile bei  $250 \text{ nm}$  und  $260 \text{ nm}$  aufgezeichnet worden. In Abbildung E.1 ist ein TAS-Profil dargestellt, das bei  $\lambda_{\text{TAS}} = 250 \text{ nm}$  und  $c[\text{Cl}](t_0) = 8,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  aufgezeichnet worden ist. Zusätzlich finden sich dort die Ergebnisse zweier numerischer Simulationen. Wie die erste Simulation (SIM<sub>1</sub>, blau) zeigt, lässt sich das gemessene Zeitprofil der optischen Dichte mittels der bekannten Chemie nicht überzeugend reproduzieren. Als Erklärung für diese Diskrepanzen kommen apparative Artefakte oder bislang unbekannte chemische Prozesse infrage. Um dieses Phänomen zu untersuchen, wurden zunächst „PLP“-TAS-Experimente durchgeführt, bei denen weder  $\text{Cl}_2$  noch Methanol im Reaktionsgemisch waren. Statt dessen wurde lediglich das Trägergas (10 %  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ) durch die Reaktionskammer geleitet. Bei keiner der drei untersuchten Wellenlängen ( $210 \text{ nm}$ ,  $240 \text{ nm}$  und  $260 \text{ nm}$ ) konnten nach dem Photolysepuls Veränderungen der optischen Dichte registriert werden, womit apparative Artefakte als Erklärung ausscheiden.

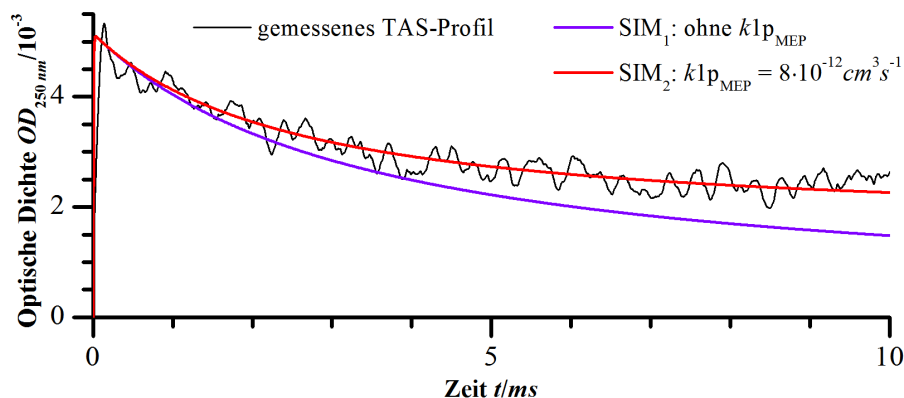


Abbildung E.1: TAS-Profil bei hoher initialer Radikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0) = 8,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

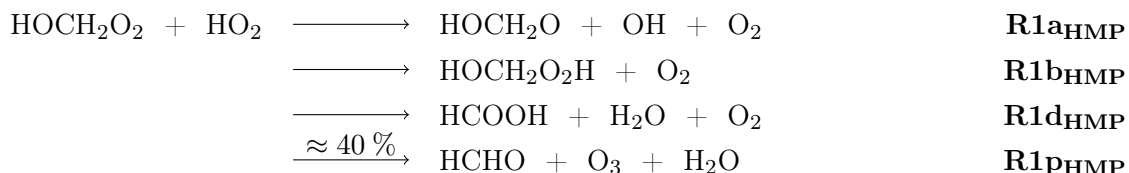
Somit verbleibt als Erklärung nur die Möglichkeit, dass sich im Verlauf der Experimente eine Spezies bildet, die im Bereich von  $250 - 260 \text{ nm}$  entsprechend stark absorbiert. Ein Blick auf Abbildung E.1 macht deutlich, dass die Diskrepanz zwischen Modell und Experiment langsam zunimmt. Als Reaktanden kommen also nur solche Spezies infrage, die über die gesamte

Messzeit in nennenswerter Konzentration vorliegen.  $\text{H}_2\text{COH}$  hat unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Lebensdauer von  $< 1 \mu\text{s}$  und scheidet als möglicher Reaktand aus.  $\text{HO}_2$  (7 - 36  $\text{ms}$ ) und HMP (1 - 6  $\text{ms}$ ) kommen hingegen als mögliche Kandidaten infrage, zumal HMP über  $\text{R24}_{\text{HCHO}}$  kontinuierlich nachgebildet wird. Unter den experimentellen Bedingungen reagieren  $\text{HO}_2$  und HMP bevorzugt mit  $\text{HO}_2$ .  $\text{H}_3\text{CO}$  und  $\text{HOC}_2\text{O}$  werden im Verlauf der Experimente in so geringen Mengen gebildet, dass sie keinen Einfluss nehmen können.

Für die Reaktionen von Acylperoxyradikalen mit  $\text{HO}_2$  konnte – wie bereits hinlänglich dargelegt wurde – die Bildung von Ozon nachgewiesen werden. Mit Absorptionsquerschnitten im Bereich von  $10^{-17} \text{cm}^2$  befindet im betrachteten Wellenlängenbereich ein Maximum der Ozonabsorption. Die beobachteten Unstimmigkeiten ließen sich weitgehend ausräumen, wenn auch  $\text{R15}$  einen ozonbildenden Kanal mit einem Verzweungsverhältnis von  $\frac{k_{15p}}{k_{15}} \approx 2\%$  aufwies.



NIKI et al. konnten für  $\frac{k_{15p}}{k_{15}}$  jedoch eine obere Grenze von 0,1 % festlegen<sup>[108]</sup>. Damit scheidet  $\text{R15p}$  als Ursache für die Diskrepanzen aus. Die experimentellen Befunde wären ebenfalls erklärbar, wenn die Reaktion von HMP mit  $\text{HO}_2$  Ozon bildete. Dazu müsste ein zusätzlicher ozonbildender Reaktionskanal für  $\text{R1}_{\text{HMP}}$  ( $k_{1\text{HMP}} = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) existieren, der eine Rate von  $k_{1\text{HMP}} = 0,8 \cdot 10^{-11} \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  aufwies. Dies entspräche einem Verzweungsverhältnis  $\frac{k_{1p\text{HMP}}}{k_{1\text{HMP}}}$  von 40 % für  $\text{R1}_{\text{HMP}}$ . Eine entsprechende Simulation, die die Messdaten deutlich besser wiedergibt, zeigt Abbildung E.1 ( $\text{SIM}_2$ , rot).



Es ist davon auszugehen, dass  $\text{R1p}_{\text{HMP}}$  Auswirkungen auf die vorhandenen Studien zu Bestimmung der Ratenkonstanten von  $\text{R24}_{\text{HCHO}}$  und  $\text{R-24}_{\text{HCHO}}$  hätte. Daher ist es schwierig, exakt abzuschätzen, wie hoch das Verzweungsverhältnis  $\frac{k_{1p\text{HMP}}}{k_{1\text{HMP}}}$  sein müsste, um die Beobachtungen zu erklären. VEYRET et al. haben die Photooxidation von HCHO untersucht, indem sie PLP-TAS Experimente in einem  $\text{HCHO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ -System durchgeführt haben<sup>[109]</sup>. Zwar lassen sich aus der Veröffentlichung die exakten experimentellen Daten nicht entnehmen, das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c[\text{HO}_2]}{c[\text{HMP}]}$  war aber um ein Vielfaches größer als in den Experimenten der vorliegenden Studie. Damit dürfte die Sensitivität gegenüber  $\text{R1p}_{\text{HMP}}$  in den Experimenten von VEYRET et al. deutlich größer gewesen sein als in denen der vorliegenden Arbeit.

Probesimulationen unter Bedingungen, die in der Veröffentlichung als typisch bezeichnet werden, sprechen eindeutig gegen eine Ozonbildung in der postulierten Größenordnung. Selbst ein Wert für  $\frac{k1_{\text{pHMP}}}{k1_{\text{HMP}}}$  im niedrigen Prozentbereich hätte den Autoren nicht entgehen können. Eine theoretische Studie von NGUYEN et al. zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand von  $\text{R1p}_{\text{HMP}}$  um  $\approx 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  höher liegt als der entsprechende Übergangszustand von  $\text{R1d}_{\text{HMP}}$ <sup>[110]</sup>. Die Autoren folgern daraus, dass keine Ozonbildung stattfinden könne. Damit scheidet auch die postulierte Reaktion  $\text{R1p}_{\text{HMP}}$  als Erklärung für die Beobachtungen aus.

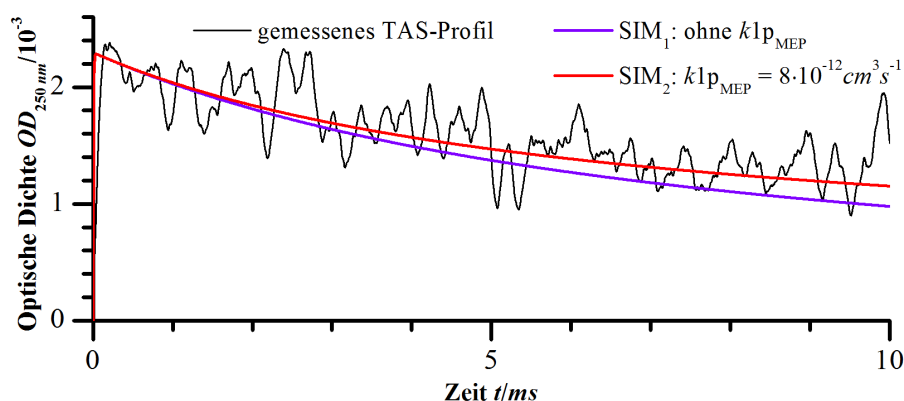


Abbildung E.2: TAS-Profil bei niedriger initialer Radikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0) = 3,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Es verbleibt letztlich also im Unklaren, was die Ursache für die beobachteten Diskrepanzen ist. Wie aus Abbildung E.2 hervorgeht, entschärft sich die Problematik, wenn bei niedrigen Radikaldichten gearbeitet wird. Gleiches ließ sich bei der Auswertung der TAS-Profile zur  $\gamma$ -Bestimmung von AcP und HAP beobachten. Die Daten wurden umso besser durch die verwendeten Modelle beschrieben, je geringer die Radikaldichte war. Daher flossen nur solche Experimente in die Endauswertung ein, die bei vergleichsweise niedrigen Radikaldichten von  $c[\text{Cl}](t_0) \leq 3,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt worden sind (siehe Tabellen 5.5 und 6.4). Aufgrund der hier beschriebenen Problematik muss davon ausgegangen werden, dass die im Verlauf der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte für  $\gamma_{\text{AcP}}$  und  $\gamma_{\text{HAP}}$  die tatsächliche Ozonbildung über  $\text{R1}_{\text{AcP}}$  bzw.  $\text{R1}_{\text{HAP}}$  leicht überschätzen.

Einflüsse auf die OH-LIF-Messungen sind nicht zu erwarten, da die Reaktionsbedingungen derart abgestimmt worden waren, dass der Einfluss sekundärer Prozesse gering war. So betrug die Messzeit bei den LIF-Messungen  $\leq 6 \text{ ms}$ , was offenbar zu kurz ist, als dass sich die Problematik voll entfalten könnte. Zudem sind die LIF-Experimente üblicherweise bei verhältnismäßig kleinen initialen Radikaldichten von  $c[\text{Cl}](t_0) < 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  durchgeführt worden.

## F Auflistung aller verwendeten Chemikalien

In Tabelle F.1 sind die Reinheitsgrade und Anbieter aller Chemikalien aufgeführt, die im Verlauf der vorliegenden Arbeit verwendet worden sind. Die Verdünnungsgrade von Gasgemischen finden sich in der Spalte „Anmerkungen“. Dort sind auch die Aufreinigungsschritte beschrieben, denen einige Verbindungen unterzogen worden sind.

Verbindung	Anbieter	Anmerkung
Chlor 2.8	Air Liquide	5,0 % in Stickstoff 5.0
Ethan 3.5	Linde	
Sauerstoff 5.0	Westfalen	
Stickstoff 5.0	Westfalen	
Stickstoffmonoxid 2.5	Air Liquide	
Phosgen $\geq 99$ %	Fluka	100 ppm in Stickstoff 5.0
Phosphorpentoxid $\geq 99$ %	Roth	
Salpetersäure $\geq 90$ %	Sigma-Aldrich	
Wasserstoffperoxid 50 %	AppliChem	
Butanal $\geq 99,0$ %	Sigma-Aldrich	destilliert
Ethanal $\geq 99,5$ %	Roth	
Ethandial Trimer-Dihydrat	Aldrich	
Ethanol $\geq 99,8$ %	Roth	
4-Hydroxybutanon 95 %	Sigma-Aldrich	
2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan	Sigma-Aldrich	
Methanol $\geq 99,9$ %	Merck	
Methanol-OD 99,5 %	VEB Berlin-Chemie	
3-Methylbutanal 97 %	Sigma-Aldrich	
Methylpropanal $> 99$ %	Sigma-Aldrich	
Propanal 97 %	Sigma-Aldrich	
Propanon $\geq 99,8$ %	Roth	
Trifluoriodmethan 99 %	Sigma-Aldrich	

Tabelle F.1: Reinheitsgrade und Anbieter aller im Verlauf dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

## G IR-Gasphasenspektren

IR-Gasphasenspektren für den gesamten Wellenzahlbereich zwischen  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  konnten wegen der Basisliniendrift des FTIR-Spektrometers nicht aus den gemittelten Eichspektren  $Abs_{\text{Eich}}(\tilde{\nu})$  erstellt werden. Für einzelne  $Abs_n(\tilde{\nu})$  war es jedoch ohne Weiteres möglich, mittels einer Nullmessung  $Abs_{\text{NM}}(\tilde{\nu})$  sowie einer Konstante sowohl eine Basislinienkorrektur durchzuführen als auch die Absorptionsbanden des Wassers zu entfernen.

$$Abs_{\text{kor}}(\tilde{\nu}) = Abs_n(\tilde{\nu}) - f \cdot Abs_{\text{NM}}(\tilde{\nu}) + const \quad (\text{G.1})$$

Bei Kenntnis der Gasphasenkonzentration  $c_{\text{IR}}$  während der Messung, die sich nach dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahren unter Verwendung der Eichgerade bestimmen lässt, und der IR-Zellenlänge  $l_{\text{IR}}$  kann daraus der Absorptionsquerschnitt errechnet werden.

$$\sigma_{\text{IR}}(\tilde{\nu}) = \frac{Abs_{\text{kor}}(\tilde{\nu}) \cdot \ln 10}{l_{\text{IR}} \cdot c_{\text{IR}}} \quad (\text{G.2})$$

Ethandial wurde nach der Vorschrift von VOLKAMER et al. dargestellt<sup>[111]</sup>. Die Syntheseapparatur bestand aus drei Zweihals-Glaskolben, die über Glasrohre in Serie miteinander verbunden waren, wobei der dritte Kolben über Teflonventile verfügte. Ethandial Trimer-Dihydrat (5,5 g; 26,2 mmol) und Phosphorpentoxid (5,3 g; 37,3 mmol) wurden in einem Mörser vermischt, im ersten Kolben vorgelegt und dieser mit einem Stopfen verschlossen. Dann wurde die Apparatur über den Ausgang des dritten Kolbens evakuiert. Nach Abkühlung des mittleren Kolbens im Ethanol-Trockeneis- und des dritten im Eis-Wasser-Bad wurde der erste Kolben im Sandbad solange auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt, bis in der Apparatur kein gelbes Gas mehr beobachtet werden konnte. Anschließend wurden die Apparatur mit Stickstoff belüftet, der erste Kolben abgeklemmt und das Ethanol-Trockeneis-Bad entfernt. Nach Abschluss der Destillation befand sich Ethandial als gelber Feststoff im dritten Kolben. Laut VOLKAMER et al. sollte das Ethandial über eine Reinheit von  $> 99\%$  verfügen. Das IR-Gasphasenspektrum wurde direkt im Anschluss an die Synthese aufgezeichnet.

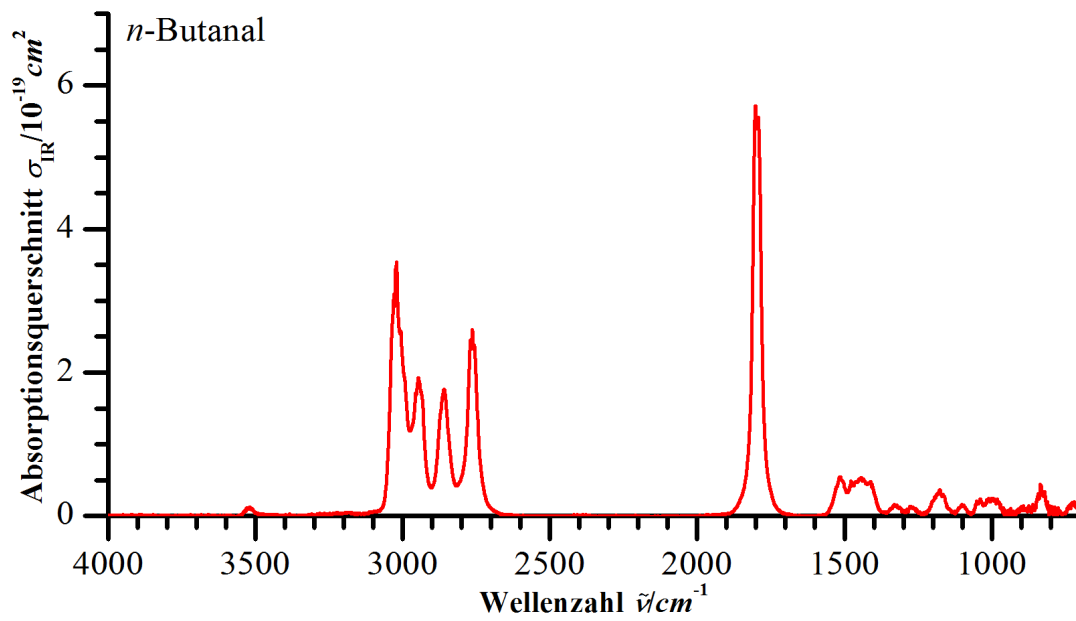


Abbildung G.1: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von *n*-Butanal

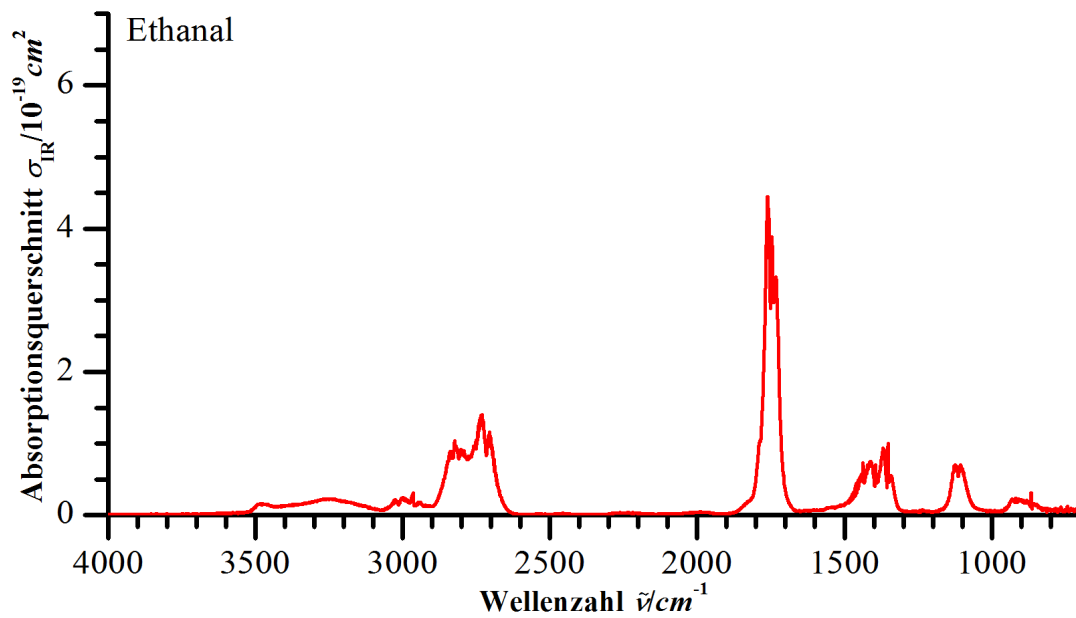


Abbildung G.2: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Ethanal

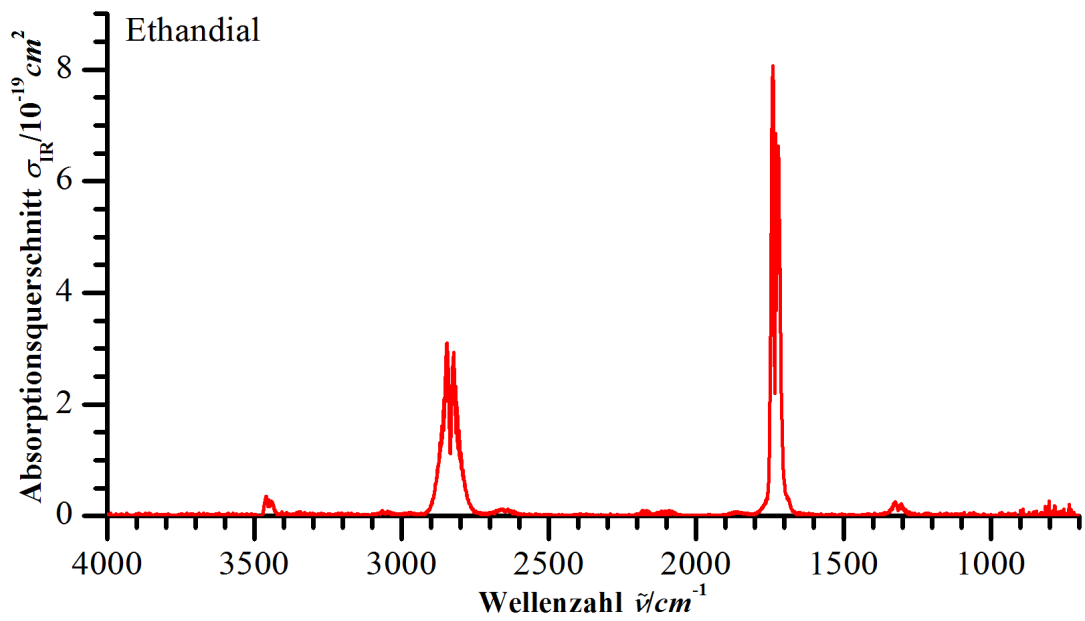


Abbildung G.3: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Ethandial

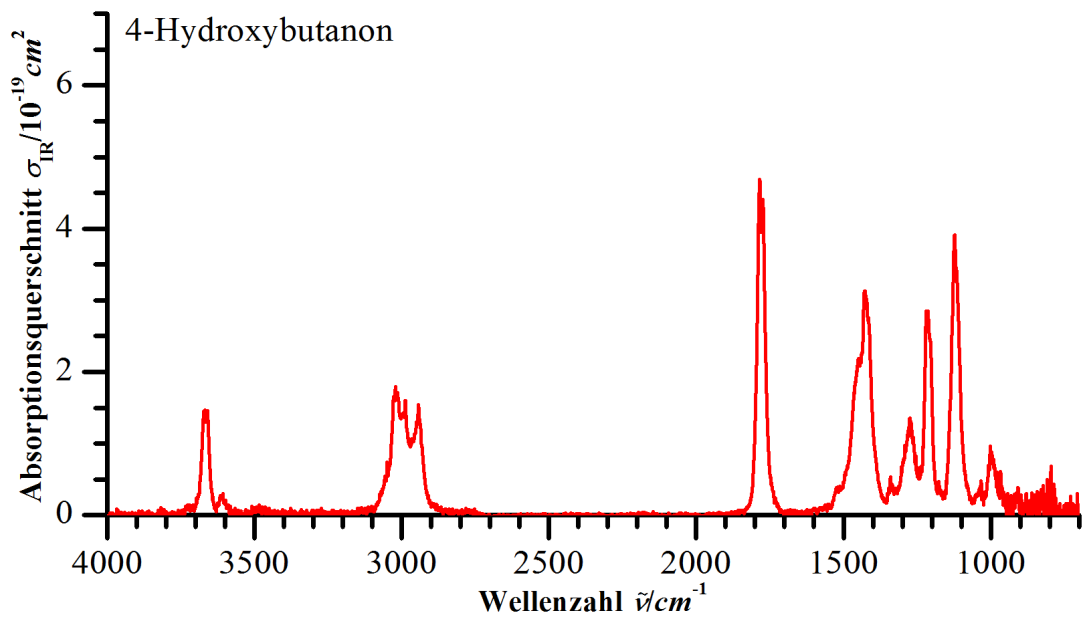


Abbildung G.4: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von 4-Hydroxybutanon



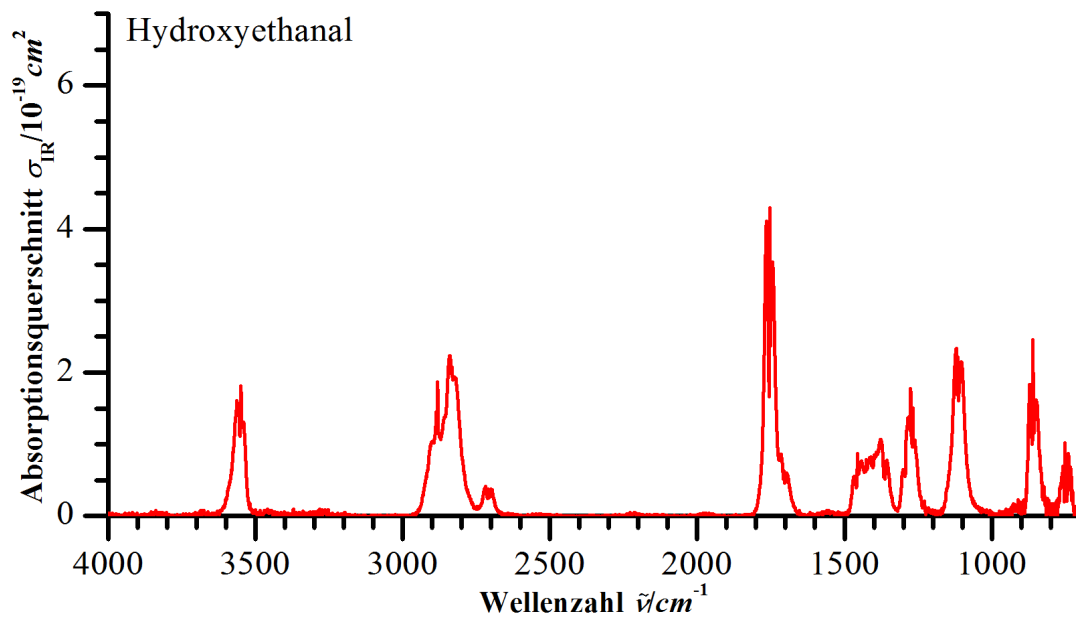


Abbildung G.5: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Hydroxyethanal

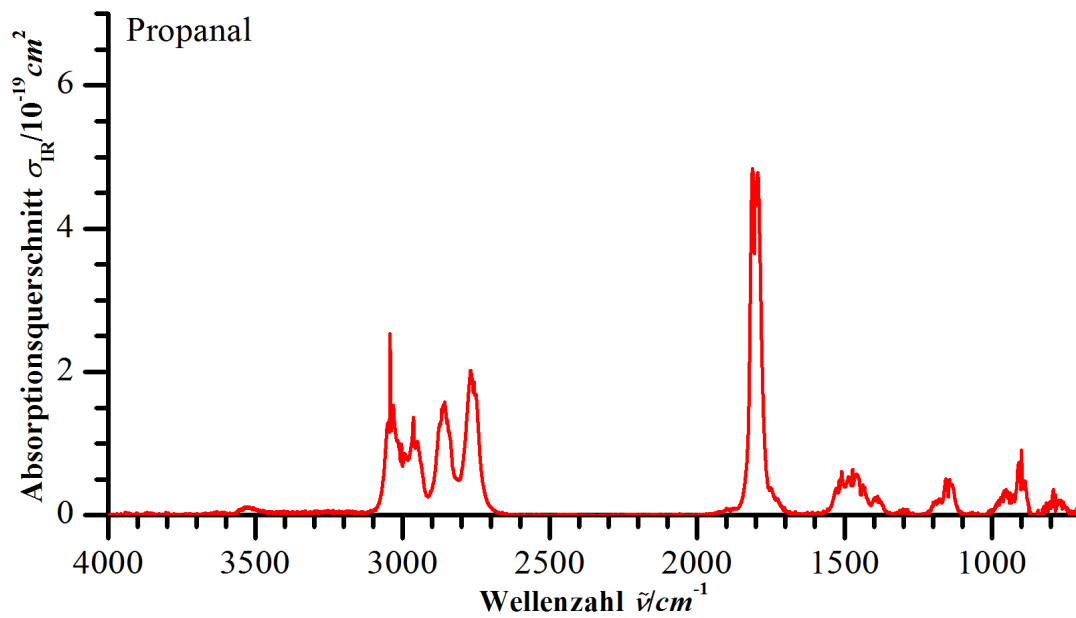


Abbildung G.6: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Propanal

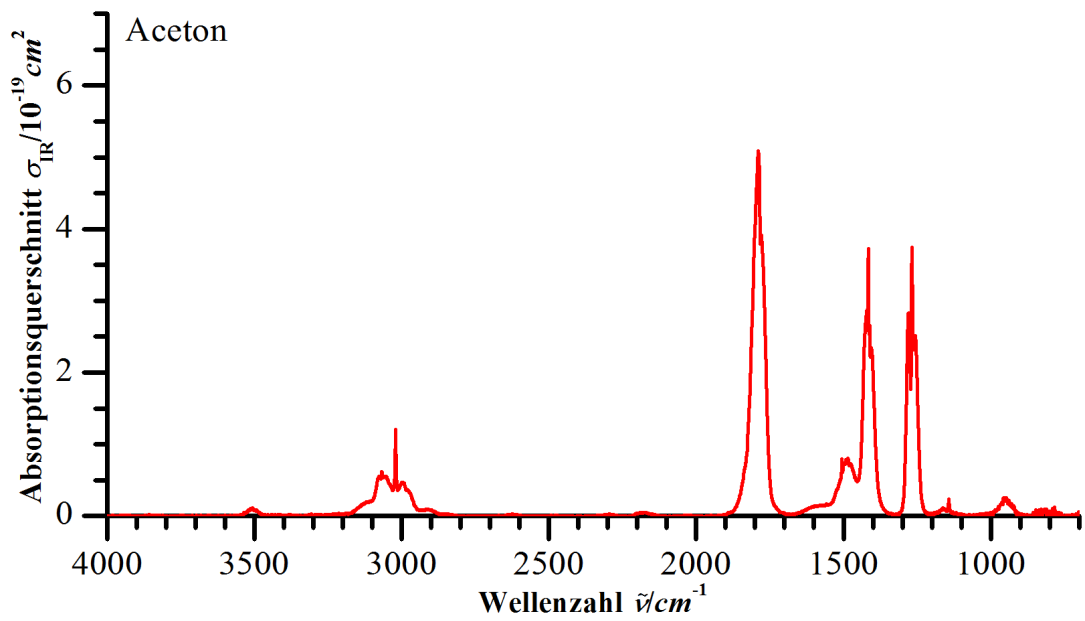


Abbildung G.7: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Propanon

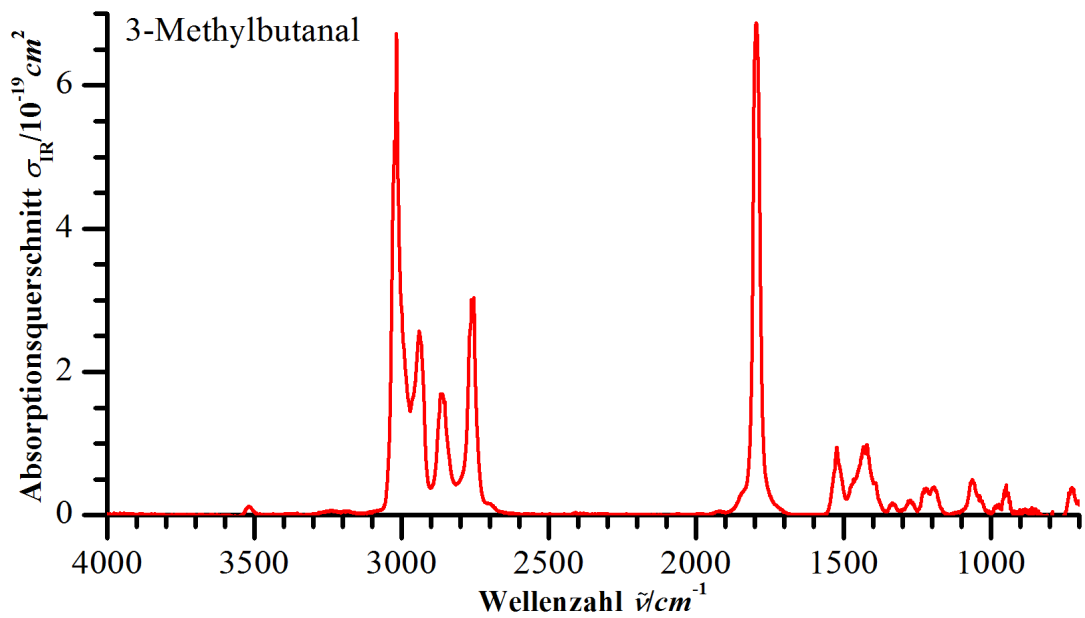


Abbildung G.8: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von 3-Methylbutanal

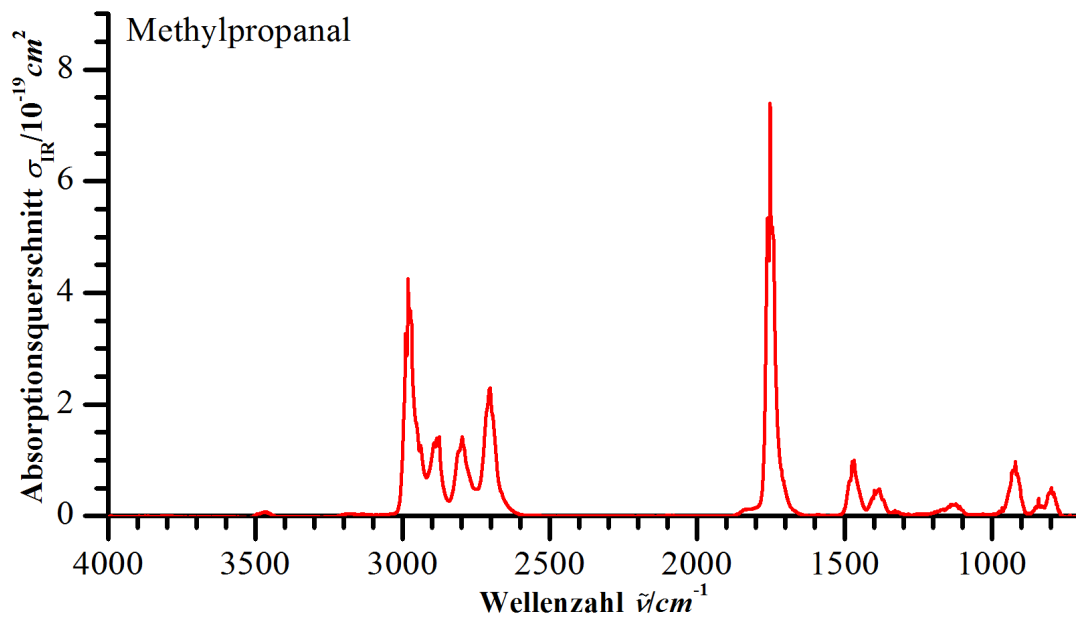


Abbildung G.9: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Methylpropanal

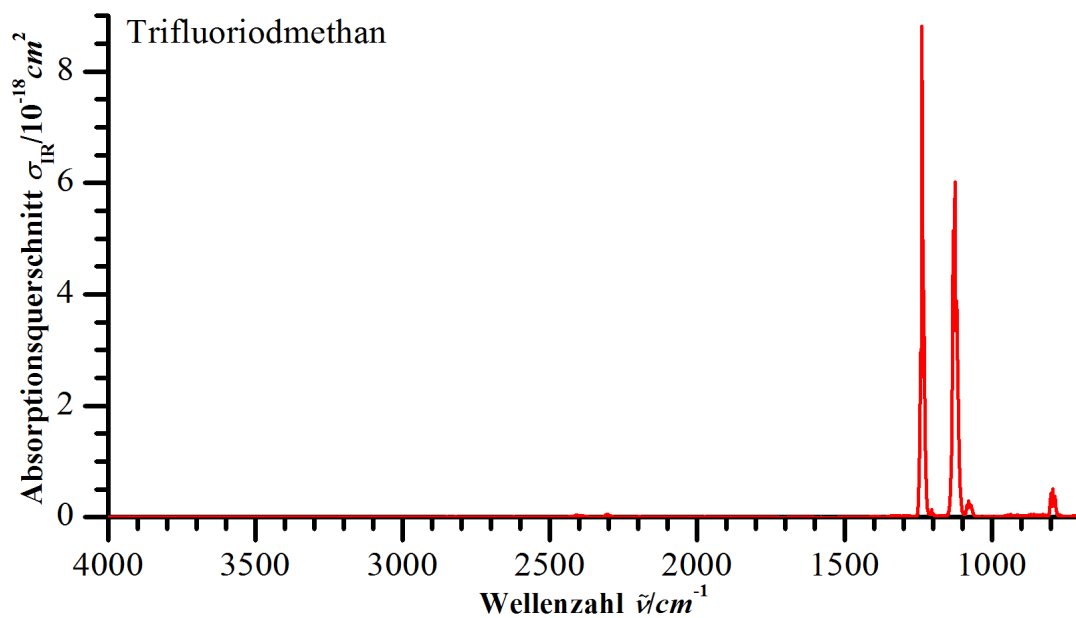


Abbildung G.10: IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Trifluoriodmethan

## H RO<sub>2</sub>-Spektren

In den Abbildungen H.1 bis H.3 sind die im Verlauf dieser Arbeit gemessenen Absorptionsquerschnitte von HO<sub>2</sub>, AcP und HAP gegen die Wellenlänge aufgetragen. Für AcP und HAP finden sich auch die Parametrisierungen der Messdaten, deren Zahlenwerte in Tabelle H.1 zusammengefasst sind. Für HO<sub>2</sub> und AcP sind in den Abbildungen ebenfalls die vom JPL empfohlenen Parametrisierungen dargestellt<sup>[37]</sup>.

	$\sigma_{UV, \max 1}/cm^2$	$a_1$	$\lambda_{\max 1}/nm$	$\sigma_{UV, \max 2}/cm^2$	$a_2$	$\lambda_{\max 2}/nm$
AcP: Param.	$6,29 \cdot 10^{-18}$ [37]‡	168,0 [37]‡	206,0 [37]‡	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-18}$	$69 \pm 15$	$247,1 \pm 3,2$
AcP: Lit. [37]	$6,29 \cdot 10^{-18}$	168,0	206,0	$3,26 \cdot 10^{-18}$	64,2	246,1
HAP: Param.	$(6,1 \pm 2,6) \cdot 10^{-18}$	$169 \pm 182$	$201,0^{\ddagger}$	$(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-18}$	$39 \pm 23$	$241,0 \pm 13,1$

Tabelle H.1: Parametrisierungen der UV-Absorptionsspektren von AcP und HAP. Die mit ‡ bezeichneten Parameter wurden während der mathematischen Anpassung festgehalten. Zum Vergleich ist ebenfalls die vom JPL empfohlene Parametrisierung für AcP aufgeführt<sup>[37]</sup>. Als Fehlergrenzen sind jeweils zwei Standardabweichungen angegeben.

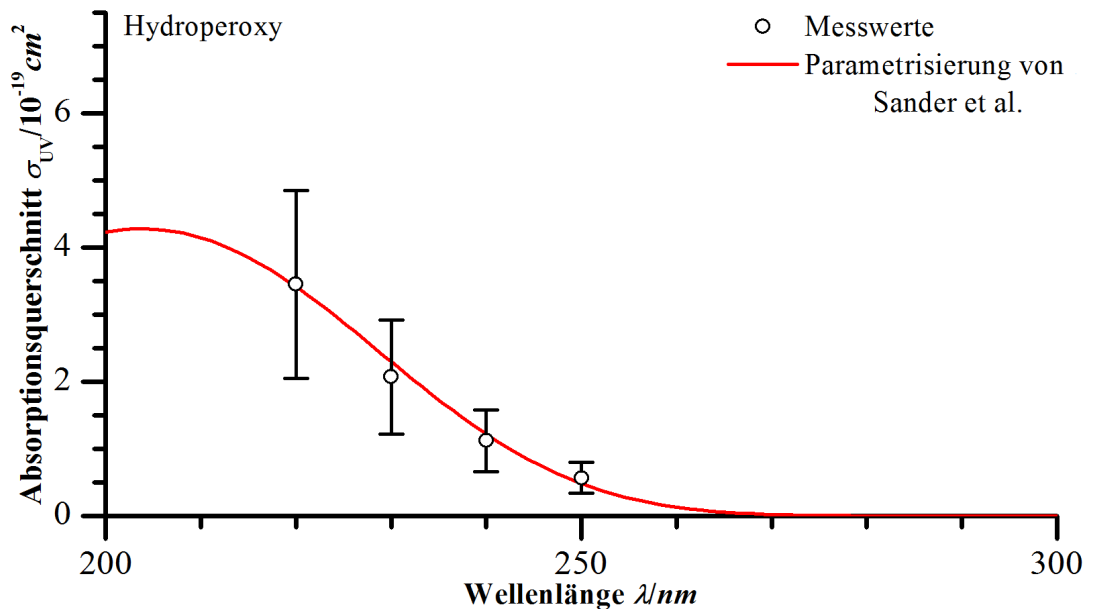


Abbildung H.1: UV-Gasphasen-Absorptionsspektrum von HO<sub>2</sub>

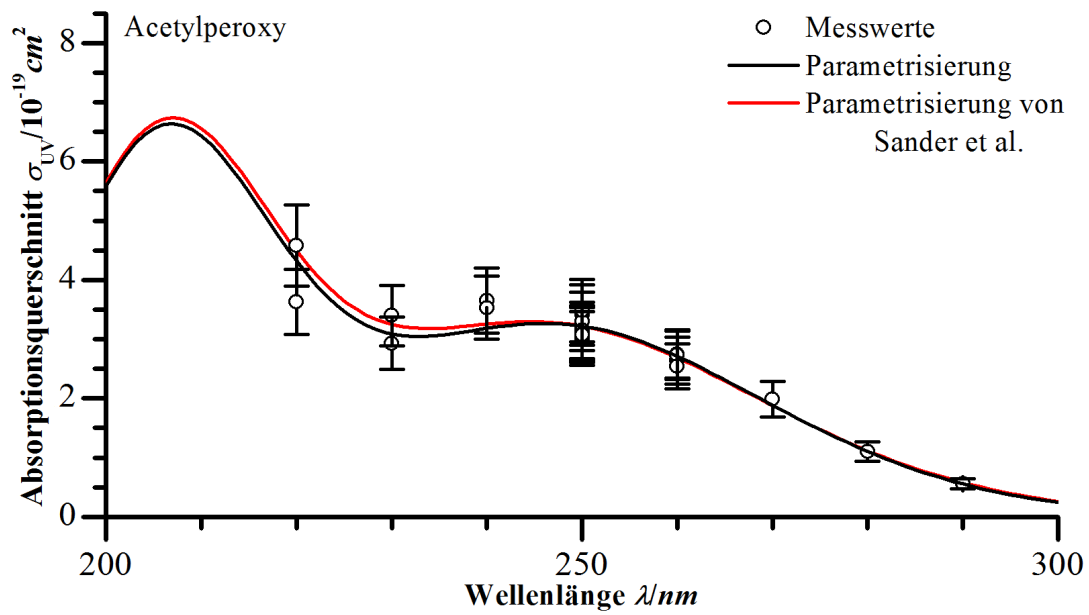


Abbildung H.2: UV-Gasphasen-Absorptionsspektrum von  $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$  (AcP)

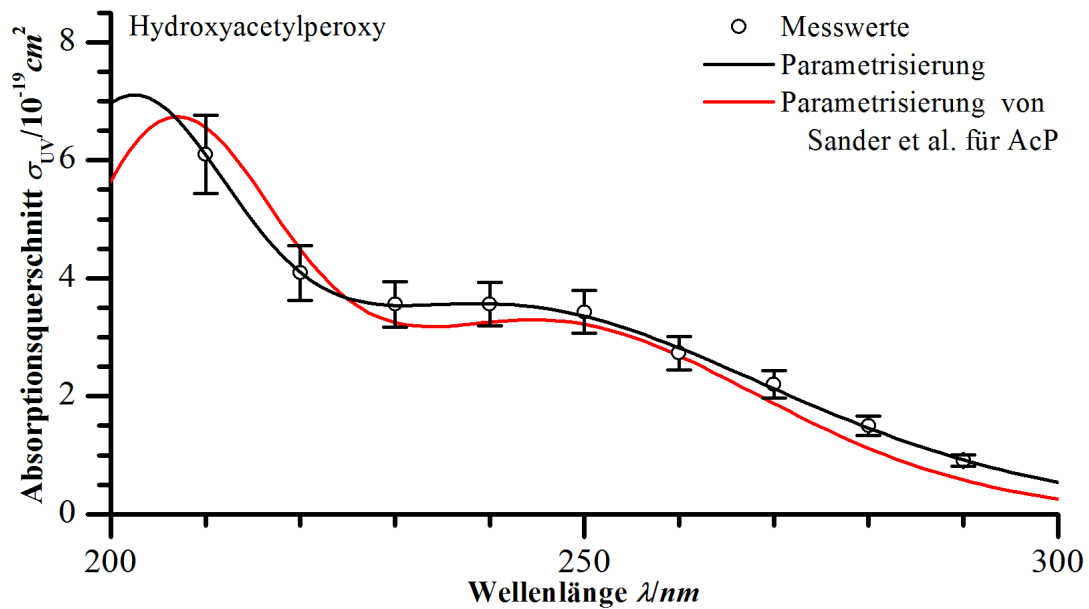


Abbildung H.3: UV-Gasphasen-Absorptionsspektrum von  $\text{HOC}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  (HAP)

# I Auflistung der Variationsgrenzen aller MONTE-CARLO-Simulationen

In Tabelle I.1 sind alle Parameter aufgeführt, die während der MONTE-CARLO-Simulationen variiert worden sind. Das verwendete MONTE-CARLO-Programm variiert die Parameter, indem es Zufallszahlen in den entsprechenden Intervallen  $[\frac{1}{\text{Faktor}}, \text{Faktor}]$  erzeugt und diese mit den Zahlenwerten der Parameter multipliziert.

Parameter	Faktor	Parameter	Faktor	Parameter	Faktor
$c[\text{AcH}]$	1,05	$k_{12}$	1,26	$k_{27_{\text{iso}}}$	2,00
$c[\text{EtOH}]$	1,05			$\frac{k_{27_{\text{a}_{\text{iso}}}}{k_{27_{\text{iso}}}}$	2,00
$c[\text{HAH}]$	1,05	$k_{15}$	1,41		
$c[\text{MeOD}]$	1,10	$k_{15_{\text{iso}}}$	1,50	$k_{30}$	1,41
$c[\text{MeOH}]$	1,10				
$c[\text{NO}]$	1,07 - 1,15	$k_{23_{\text{AcH}}}$	1,17	$k_{32_{\text{HAP}}}$	3,00
		$k_{23_{\text{EtOH}}}$	1,15		
$k_{1_{\text{AcP}}}$	1,18	$\frac{k_{23_{\text{b}_{\text{EtOH}}}}{k_{23_{\text{EtOH}}}}$	1,02	$\zeta_{\text{AcH}}$	1,26
$\alpha_{\text{AcP}}$	1,18	$k_{23_{\text{HAH}}}$	1,20	$\zeta_{\text{HAH}}$	1,28
$k_{1_{\text{HAP}}}$	1,16	$\frac{k_{23_{\text{a}_{\text{HAH}}}}{k_{23_{\text{HAH}}}}$	1,15		
$\alpha_{\text{HAP}}$	1,18	$k_{23_{\text{MeOD}}}$	1,17	$c[\text{Cl}](t_0)$	1,15
$k_{1_{\text{HEP}}}$	1,58	$k_{23_{\text{MeOH}}}$	1,17	<i>DeuGrad</i>	1,03
$k_{1_{\text{HMP}}}$	2,00			$f_{\text{Eich}}$	1,30
$k_{1_{\text{MeP}}}$	1,58	$k_{25_{\text{AcP}}}$	1,26	$k_{\text{D}}$	3,00
		$k_{25_{\text{HAP}}}$	2,00		
$k_{2_{\text{AcH}}}$	1,15	$k_{25_{\text{HEP}}}$	1,26	$\sigma_{\text{AcP}}$	1,10
$\frac{k_{2_{\text{a}_{\text{AcH}}}}{k_{2_{\text{AcH}}}}$	1,05	$k_{25_{\text{MeP}}}$	1,32	$\sigma_{\text{HAP}}$	1,22
$k_{2_{\text{EtOH}}}$	1,15			$\sigma_{\text{HO}_2}$	1,15 (250 nm)
$k_{2_{\text{HAH}}}$	1,41	$k_{26_{(\text{iso})}}$	1,26		1,30 (260 nm)
$\frac{k_{2_{\text{a}_{\text{HAH}}}}{k_{2_{\text{HAH}}}}$	1,13				2,00 (270 nm)
$k_{2_{\text{MeOH}}}$	1,20	$k_{27}$	1,26	$\sigma_{\text{MeP}}$	1,30
$\frac{k_{2_{\text{b}_{\text{MeOH}}}}{k_{2_{\text{MeOH}}}}$	1,67	$\frac{k_{27_{\text{a}}}}{k_{27}}$	1,26	$\sigma_{\text{Ozon}}$	1,05

Tabelle I.1: Variationsgrenzen der Eingangsparameter aller MONTE-CARLO-Simulationen.

# J FACSIMILE-Eingabedateien

Alle präsentierten Eingabedateien eignen sich ebenfalls für die Bestimmung des LIF-Eichfaktors  $f_{\text{eich}}$  und der initialen Gesamtradikaldichte  $c[\text{Cl}](t_0)$ .

## Eingabedatei für die Simulation der Reaktion von $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ mit $\text{HO}_2$

```
1 variable C12 C1 HC1 C10 HOC1 ; C10x
2 variable OH H02 H20 H202 0 O2 O3 ; Ox und HOx
3 variable NO N02 HONO HONO2 HOONO ; NOx und NOy
4 variable AcH Ac H2CCHO R02 H2CO2CHO AcCl C1CH2CHO AcAc ; Acetaldehyd
5 variable H3CCHOH02 AcO2H AcOH CH3 H3CO2 H3CO2H ; Acetaldehyd
6 variable H3COH H2COH H3CO HCHO HCO H2CC1OH ; Methanol
7 variable HOCH2O2 HCOOH HOCH2O2H HOCH2O H2COH0H ; Formaldehyd-Assoziat
8 variable H3CONO H3CONO2 HOCH2NO HOCH2NO2 HOCH2ONO ; Nitrate und Nitrite
9 variable CO C02 Dummy ;
10
11 * INITIAL CONCENTRATIONS ;
12 * ----- ;
13 parameter AcHi 1.10E15 ;
14 parameter H3COHi 7.43E15 ;
15 parameter C12i 3.075e15 ;
16 parameter O2i 6.57E17 ;
17 parameter NOi 0 ; 6.27E12 ;
18 parameter k1fak 1 ; C1 + Acetaldehyd
19 parameter k2fak 1 ; OH + Acetaldehyd
20 parameter k30fak 1 ; C1 + Methanol
21 parameter k31fak 1 ; OH + Methanol
22 parameter k42fak 1.0 ; C1 + H02
23 parameter deltafak 1 ; OH aus H02 + C1
24 parameter k50fak 1.43 ; R02 + H02
25 parameter k51fak 1 ; R02 + R02
26 parameter k54d 8e-12 ; HMP + H02 = O3
27 parameter k60fak 1 ; H02 + NO
28 parameter k70fak 1 ; H02 + H02
29 parameter k71fak 1 ; OH + H02
30 parameter kD 20 ;
31 parameter mJoule 11.84 ; *mJoule pro Puls und qcm
32 parameter x 1e13 ;
33 parameter k1 k2a k2b k3a k3b k4a k4b k5 k6 LPL7 HPL7 k7 ;
34 parameter k10 k11 k12 ;
35 parameter k30 k31a k31b k32 k33 k34 k35 k36 k37 k38 ;
36 parameter k40 k41 k42a k42b k43a k43b k44 k45 ;
37 parameter k50 k50a k50b k50c k51 k52a k52b k53 k54a k54b k54c k55a k55b ;
38 parameter k56a k56b k57 k58a k58b k59 k501 k502 ;
39 parameter k60 LPL61 HPL61 k61 LPL62a HPL62a k62a LPL62b HPL62b k62b ;
40 parameter k63 k64 k65 LPL66 HPL66 k66 LPL67a HPL67a k67a k67b k68 k69 ;
41 parameter k70 k70a k71 k72 LPL73a HPL73a k73a k73b k74 k75 k76 ;
42 parameter delta zeta zetaGlyA1 ODDummy ;
43 parameter LIF OD ODR ODR02 ODH02 OD03 ODC10 ODR00H ODH202 ;
44 parameter lambda 355 ;
45 parameter faktor 0.15 ;
46 parameter k3fak 1 ; HOCH2CO + O2
47 parameter alpha 0.63 ; OH aus R02 + H02
48 parameter beta 0.15 ; O3 aus R02 + H02
```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

```
49 parameter zetafak          1 ; OH aus R + O2
50 parameter betaH02         0 ; 0.022 ; O3 aus H02 + H02
51 parameter Laenge          132 ; cm
52 parameter p               200 ; Torr
53 parameter T               300.2 ; K
54 parameter M Nphot NabsC12 ;
55 *parameter sigC12         1.82E-19 ; 351 nm
56 parameter sigC12         1.60E-19 ; 355 nm
57 *parameter sigRH          1.90E-22 ; bei 210nm JPL2011
58 *parameter sigRH          5.85E-22 ; bei 220nm JPL2011
59 *parameter sigRH          1.51E-21 ; bei 230nm JPL2011
60 *parameter sigRH          5.07E-21 ; bei 240nm JPL2011
61 *parameter sigRH          1.18E-20 ; bei 250nm JPL2011
62 parameter sigRH           2.24E-20 ; bei 260nm JPL2011
63 *parameter sigRH          3.38E-20 ; bei 270nm JPL2011
64 *parameter sigRH          4.48E-20 ; bei 280nm JPL2011
65 *parameter sigRH          4.86E-20 ; bei 290nm JPL2011
66 *parameter sigR00H        3.81e-19 ; bei 210nm Ac02H JPL2011
67 *parameter sigR00H        1.89e-19 ; bei 220nm Ac02H JPL2011
68 *parameter sigR00H        9.10e-20 ; bei 230nm Ac02H JPL2011
69 *parameter sigR00H        5.03e-20 ; bei 240nm Ac02H JPL2011
70 *parameter sigR00H        4.07e-20 ; bei 245nm Ac02H JPL2011
71 *parameter sigR00H        3.05e-20 ; bei 250nm Ac02H JPL2011
72 parameter sigR00H         1.71e-20 ; bei 260nm Ac02H JPL2011
73 *parameter sigR00H        9.45e-21 ; bei 270nm Ac02H JPL2011
74 *parameter sigR00H        5.06e-21 ; bei 280nm Ac02H JPL2011
75 *parameter sigR00H        2.56e-21 ; bei 290nm Ac02H JPL2011
76 *parameter sigHOCH200H    2.26e-19 ; bei 210nm JPL2011
77 *parameter sigHOCH200H    1.55e-19 ; bei 220nm JPL2011
78 *parameter sigHOCH200H    1.01e-19 ; bei 230nm JPL2011
79 *parameter sigHOCH200H    5.98e-20 ; bei 240nm JPL2011
80 *parameter sigHOCH200H    4.68e-20 ; bei 245nm JPL2011
81 *parameter sigHOCH200H    3.78e-20 ; bei 250nm JPL2011
82 parameter sigHOCH200H     2.31e-20 ; bei 260nm JPL2011
83 *parameter sigHOCH200H    1.48e-20 ; bei 270nm JPL2011
84 *parameter sigHOCH200H    9.30e-21 ; bei 280nm JPL2011
85 *parameter sigHOCH200H    6.30e-21 ; bei 290nm JPL2011
86 *parameter sigH202        3.57e-19 ; bei 210nm JPL2006
87 *parameter sigH202        2.58e-19 ; bei 220nm JPL2006
88 *parameter sigH202        1.82e-19 ; bei 230nm JPL2006
89 *parameter sigH202        1.24e-19 ; bei 240nm JPL2006
90 *parameter sigH202        1.02e-19 ; bei 245nm JPL2006
91 *parameter sigH202        8.30e-20 ; bei 250nm JPL2006
92 parameter sigH202         5.30e-20 ; bei 260nm JPL2006
93 *parameter sigH202        3.30e-20 ; bei 270nm JPL2006
94 *parameter sigH202        2.00e-20 ; bei 280nm JPL2006
95 *parameter sigH202        1.20e-20 ; bei 290nm JPL2006
96 *parameter sigAc          1.48E-17 ; bei 210nm JPL2011
97 *parameter sigAc          1.40E-17 ; bei 220nm JPL2011
98 *parameter sigAc          7.90E-18 ; bei 230nm JPL2011
99 *parameter sigAc          2.83E-18 ; bei 240nm JPL2011
100 *parameter sigAc          1.47E-18 ; bei 245nm JPL2011
101 *parameter sigAc          6.66E-19 ; bei 250nm extrapoliert nach JPL2011
102 parameter sigAc          0 ; über 260nm geschätzt
103 *parameter sigR02         6.56E-18 ; bei 210nm JPL2011
104 *parameter sigR02         4.51E-18 ; bei 220nm JPL2011
105 *parameter sigR02         3.26E-18 ; bei 230nm JPL2011
106 *parameter sigR02         3.26E-18 ; bei 240nm JPL2011
107 *parameter sigR02         3.30E-18 ; bei 245nm JPL2011
108 *parameter sigR02         3.22E-18 ; bei 250nm JPL2011
109 parameter sigR02         2.68E-18 ; bei 260nm JPL2011
110 *parameter sigR02         1.87E-18 ; bei 270nm JPL2011
111 *parameter sigR02         1.11E-18 ; bei 280nm JPL2011
112 *parameter sigR02         5.73E-19 ; bei 290nm JPL2011
113 *parameter sigH3C02       2.19E-18 ; bei 210nm JPL2011
114 *parameter sigH3C02       2.76E-18 ; bei 215nm JPL2011
115 *parameter sigH3C02       3.30E-18 ; bei 220nm JPL2011
116 *parameter sigH3C02       4.08E-18 ; bei 230nm JPL2011
```



```

117 *parameter sigH3C02      4.24E-18 ; bei 240nm JPL2011
118 *parameter sigH3C02      4.07E-18 ; bei 245nm JPL2011
119 *parameter sigH3C02      3.78E-18 ; bei 250nm JPL2011
120 parameter sigH3C02      2.94E-18 ; bei 260nm JPL2011
121 *parameter sigH3C02      2.03E-18 ; bei 270nm JPL2011
122 *parameter sigH3C02      1.26E-18 ; bei 280nm JPL2011
123 *parameter sigH3C02      7.15E-19 ; bei 290nm JPL2011
124 *parameter sigH0CH202    2.97E-18 ; bei 210nm Lightfoot1989
125 *parameter sigH0CH202    3.12E-18 ; bei 220nm Lightfoot1989
126 *parameter sigH0CH202    3.62E-18 ; bei 230nm Lightfoot1989
127 *parameter sigH0CH202    3.46E-18 ; bei 240nm Lightfoot1989
128 *parameter sigH0CH202    3.17E-18 ; bei 245nm Lightfoot1989
129 *parameter sigH0CH202    2.79E-18 ; bei 250nm Lightfoot1989
130 parameter sigH0CH202    1.94E-18 ; bei 260nm Lightfoot1989
131 *parameter sigH0CH202    1.18E-18 ; bei 270nm Lightfoot1989
132 *parameter sigH0CH202    6.4E-19 ; bei 280nm Lightfoot1989
133 *parameter sigH0CH202    0 ; bei 290nm Lightfoot1989
134 *parameter sigH02        4.15E-18 ; bei 210nm JPL2006
135 *parameter sigH02        3.85E-18 ; bei 215nm JPL2006
136 *parameter sigH02        3.41E-18 ; bei 220nm JPL2006
137 *parameter sigH02        2.30E-18 ; bei 230nm JPL2006
138 *parameter sigH02        1.22E-18 ; bei 240nm JPL2006
139 *parameter sigH02        7.97E-19 ; bei 245nm JPL2006
140 *parameter sigH02        4.80E-19 ; bei 250nm JPL2006
141 parameter sigH02        1.29E-19 ; bei 260nm JPL2006
142 *parameter sigH02        7.91E-20 ; bei 270nm UV Atlas geschätzt
143 *parameter sigH02        0 ; über 270nm JPL2006
144 *parameter sig03         6.16e-19 ; bei 210nm JPL2006
145 *parameter sig03         1.99e-18 ; bei 220nm JPL2006
146 *parameter sig03         4.46e-18 ; bei 230nm JPL2006
147 *parameter sig03         8.02e-18 ; bei 240nm JPL2006
148 *parameter sig03         9.75e-18 ; bei 245nm JPL2006
149 *parameter sig03         1.10e-17 ; bei 250nm JPL2006
150 parameter sig03         1.09e-17 ; bei 260nm JPL2006
151 *parameter sig03         7.69e-18 ; bei 270nm JPL2006
152 *parameter sig03         4.06e-18 ; bei 280nm JPL2006
153 *parameter sig03         1.49e-18 ; bei 290nm JPL2006
154 *parameter sigC10        0 ; bei 210nm UV Atlas (geschätzt)
155 *parameter sigC10        3E-19 ; bei 215nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
156 *parameter sigC10        4E-19 ; bei 220nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
157 *parameter sigC10        8.46E-19 ; bei 230nm UV Atlas (Johnston1969)
158 *parameter sigC10        1.91E-18 ; bei 240nm UV Atlas (Johnston1969)
159 *parameter sigC10        2.60E-18 ; bei 245nm JPL2011
160 *parameter sigC10        3.52E-18 ; bei 250nm JPL2011
161 parameter sigC10        5.11E-18 ; bei 260nm JPL2011
162 *parameter sigC10        5.75E-18 ; bei 270nm JPL2011
163 *parameter sigC10        5.38E-18 ; bei 280nm JPL2011
164 *parameter sigC10        1.65E-18 ; bei 290nm JPL2011
165 parameter PhiC12         1.0 ;
166 * ----- ;
167
168 COMPILE GENERAL ;
169 M = (p/(8.314 * T)) * (101300/760) * (6.022E23/1E6) ; Teilchenkonzentration in Teilchen pro ccm
170 k1 = k1fak*8.00e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
171 k2a = k2fak*0.95*4.7e-12*exp(345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
172 k2b = k2fak*(1-0.95)*4.7e-12*exp(345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
173 zeta = zetafak/(8.30e-18*M+0.77) ; 1/(8.30[+-0.89]e-18*M+0.77[+-0.79]) selbst gemessen
174 k3a = k3fak*(1-zeta)*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
175 k3b = k3fak*zeta*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
176 zetaGlyA1 = 0.375 ; siehe Ratenkonstanten.ods
177 k4a = (1-zetaGlyA1)*2.4e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods
178 k4b = zetaGlyA1*2.4e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods
179 k5 = 4.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
180 k6 = 1.8e-11*exp(360/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
181 LPL7 = 4.0E-31*(T/300)^-3.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods
182 HPL7 = 1.2E-12*(T/300)^1.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods
183 k7 = (LPL7*M/(1+(LPL7*M/HPL7)))
184 *0.6*((1+(LOG10(LPL7*M/HPL7))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

185 k10 = 4.4e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
186 k11 = 2.3e13\*exp(-6925/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
187 k12 = 3.9e-12\*exp(450/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
188  
189 k30 = k30fak\*1.4e-10\*exp(-280/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
190 k31a = k31fak\*(1-faktor)\*2.85e-12\*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
191 k31b = k31fak\*faktor\*2.85e-12\*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
192 k32 = 5.5e-12\*exp(155/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
193 k33 = 7.2e-14\*exp(-1080/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
194 k34 = 3.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
195 k35 = 5.4e-12\*exp(135/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
196 k36 = 5.2e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
197 k37 = 9.7e-15\*exp(625/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
198 k38 = 2.4e12\*exp(-7000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
199  
200 k40 = 3.6e-12\*exp(-1200/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
201 k41 = 1.7e-12\*exp(-230/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
202 delta = deltafak\*1.7\*exp(-620/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
203 k42a = k42fak\*(1-delta)\*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
204 k42b = k42fak\*delta\*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
205 k43a = (1-0.06)\*7.3e-12\*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
206 k43b = 0.06\*7.3e-12\*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
207 k44 = 2.2e-12\*exp(340/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
208 k45 = 6.2e-12\*exp(295/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
209  
210 k50 = k50fak\*5.2e-13\*exp(980/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
211 k50a = (1-alpha-beta)\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
212 k50b = beta\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
213 k50c = alpha\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
214 k51 = k51fak\*2.9e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
215 k52a = 5.7e-14\*exp(750/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
216 k52b = 5.5e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
217 k53 = 1.1e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
218 k54a = 0.5\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
219 k54b = 0.3\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
220 k54c = 0.2\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
221 k55a = (1-7.184\*exp(-885/T))\*1.03e-13\*exp(365/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
222 k55b = 7.184\*exp(-885/T)\*1.03e-13\*exp(365/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
223 k56a = 0.9\*2.0e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
224 k56b = 0.1\*2.0e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
225 k57 = 3.28e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
226 k58a = (1 - 1/(1+498\*exp(-1160/T)))\*3.8e-13\*exp(780/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
227 k58b = 1/(1+498\*exp(-1160/T))\*3.8e-13\*exp(780/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
228 k59 = 3.5e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
229 k501 = 7.5e-12\*exp(290/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
230 k502 = 2.3e-12\*exp(360/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
231  
232 k60 = k60fak\*3.45e-12\*exp(270/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
233 LPL61 = 7.0E-31\*(T/300)^-2.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
234 HPL61 = 3.6E-11\*(T/300)^-0.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
235 k61 = (LPL61\*M/(1+(LPL61\*M/HPL61)))  
236 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL61\*M/HPL61)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
237 LPL62a = 1.8E-30\*(T/300)^-3.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
238 HPL62a = 2.8E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
239 k62a = (LPL62a\*M/(1+(LPL62a\*M/HPL62a)))  
240 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL62a\*M/HPL62a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
241 LPL62b = 9.1E-32\*(T/300)^-3.9 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
242 HPL62b = 4.2E-11\*(T/300)^-0.5 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
243 k62b = (LPL62b\*M/(1+(LPL62b\*M/HPL62b)))  
244 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL62b\*M/HPL62b)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
245 k63 = 2.5e-12\*exp(260/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
246 \*k64 = 2.5e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
247 \*k65 = 2.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
248 LPL66 = 2.3E-29\*(T/300)^-2.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
249 HPL66 = 3.8E-11\*(T/300)^-0.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
250 k66 = (LPL66\*M/(1+(LPL66\*M/HPL66)))  
251 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL66\*M/HPL66)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
252 LPL67a = 5.3E-29\*(T/300)^-4.4 ; siehe Ratenkonstanten.ods

```

253 HPL67a = 1.9E-11*(T/300)-1.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods
254 k67a = (LPL67a*M/(1+(LPL67a*M/HPL67a)))
255      *0.6@((1+(LOG10(LPL67a*M/HPL67a)))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
256 k67b = 9.6e-12*exp(-1150/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
257 k68 = 5.6e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
258 k69 = 4.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
259
260 k70 = (1-betaH02)*k70fak*(2.2e-13*exp(600/T) + M*1.9e-33*exp(980/T)) ; siehe Ratenkonstanten.ods
261 k70a = betaH02*k70fak*(2.2e-13*exp(600/T) + M*1.9e-33*exp(980/T)) ; siehe Ratenkonstanten.ods
262 k71 = k71fak*4.8e-11*exp(250/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
263 k72 = 2.9e-12*exp(-160/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
264 LPL73a = 6.9E-31*(T/300)-1.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods
265 HPL73a = 2.6E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
266 k73a = (LPL73a*M/(1+(LPL73a*M/HPL73a)))
267      *0.6@((1+(LOG10(LPL73a*M/HPL73a)))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
268 k73b = 6.2e-14*(T/298)@2.6*exp(945/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
269 k74 = 2.7e-11*exp(224/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
270 k75 = 1.7e-12*exp(-940/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
271 k76 = 2.03e-16*(T/300)@4.57*exp(693/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
272
273 ODDummy = -Dummy*SigRH*Laenge ;
274 ODR = Ac*SigAc*Laenge ;
275 ODR02 = R02*SigR02*Laenge ;
276 ODH3C02 = H3C02*SigH3C02*Laenge ;
277 ODHOCH202 = HOCH202*sigHOCH202*Laenge ;
278 ODH02 = H02*sigH02*Laenge ;
279 OD03 = O3*sigO3*Laenge ;
280 ODC10 = C10*sigC10*Laenge ;
281 ODR00H = Ac02H*sigR00H*Laenge + HOCH202H*sigHOCH202H*Laenge ;
282 ODH202 = H202*sigH202*Laenge ;
283 OD = ODR + ODR02 + ODH3C02 + ODHOCH202 + ODH02 ;
284 OD = OD + OD03 + ODDummy + ODC10 + ODR00H + ODH202 ;
285 LIF = OH/x ;
286
287 ** ;
288 COMPILE INITIAL ;
289 Nphot = ((mJoule/1000)*lambda*1E-9)/(6.62618E-34*2.9979E8) ;
290 *NabsCl2 = Nphot*(1-EXP(-sigCl2*Cl2i*Laenge))/Laenge ;
291 NabsCl2 = Nphot*(1-EXP(-sigCl2*Cl2i)) ;
292 Cl = NabsCl2 * PhiCl2 * 2.0 ; 2 Cl pro Photon --- Kettenstart ---
293 Cl2 = Cl2i - NabsCl2 * PhiCl2 ;
294 AcH = AcHi ;
295 H3COH = H3COHi ;
296 O2 = O2i ;
297 NO = NOi ;
298
299 ** ;
300 COMPILE EQUATIONS ;
301 * ----- Acetaldehyd ----- ;
302 % k1 : AcH + Cl = Ac + HCl + Dummy ; 8.00e-11 ; IUPAC2005
303 % k2a : AcH + OH = Ac + H2O + Dummy ; 0.95*1.5e-11 ; 0.95*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
304 % k2b : AcH + OH = H2CCHO + H2O + Dummy ; (1-0.95)*1.5e-11 ; (1-0.95)*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
305 % k3a : Ac + O2 = R02 ; (1-?)*5.1e-12 ; IUPAC2006 Highpressure Wert
306 % k3b : Ac + O2 = OH ; ?*5.1e-12 ; IUPAC2006 Highpressure Wert
307 % k4a : H2CCHO + O2 = H2CO2CHO ; (1-0.375)*2.4e-13 ; Delbos2006, Butkovskaya2004
308 % k4b : H2CCHO + O2 = OH ; 0.375*2.4e-13 ; Delbos2006, Butkovskaya2004
309 % k5 : Ac + Cl2 = AcCl + Cl ; 4.3e-11 ; Tyndall1999
310 % k6 : H2CCHO + Cl2 = ClCH2CHO + Cl ; 6e-11 ; 1.8e-11*exp(360/T) ; analog Methoxymethyl Maricq1997a
311 % k7 : CH3 + O2 = H3CO2 ; Sander2011
312 % k10 : AcH + HO2 = H3CCHOH02 ; 4.4e-14 ; Tomas2001
313 % k11 : H3CCHOH02 = AcH + HO2 ; 2.3e13*exp(-6925/T) ; Tomas2001
314 % k12 : Ac + Ac = AcAc ; 3.9e-12*exp(450/T) ; Maricq1996
315 * ----- Methanol ----- ;
316 % k30 : H3COH + Cl = H2COH ; 5.5e-11 ; 1.4e-10*exp(-280/T) ; IUPAC2008
317 % k31a : H3COH + OH = H2COH + H2O ; (1-0.15)*9.0e-13 ; (1-0.15)*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
318 % k31b : H3COH + OH = H3CO + H2O ; 0.15*9.0e-13 ; 0.15*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
319 % k32 : H2COH + O2 = H02 + HCHO ; 9.7e-12 ; 5.5e-12*exp(155/T) ; IUPAC2008
320 % k33 : H3CO + O2 = H02 + HCHO ; 1.9e-15 ; 7.2e-14*exp(-1080/T) ; IUPAC2003

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

```

321 % k34 : H2COH + Cl2 = H2CClOH + Cl ; 3.0e-11 ; Mittel von Tyndall1999, Tyndall1993, Jenkin1988
322 % k35 : HCHO + OH = HCO + H2O ; 8.5e-12 ; 5.4e-12*exp(135/T) ; IUPAC2007
323 % k36 : HCO + O2 = HO2 + CO ; 5.2e-12 ; IUPAC2006
324 % k37 : HCHO + HO2 = HOCH2O2 ; 7.9e-14 ; 9.7e-15*exp(625/T) ; IUPAC2002
325 % k38 : HOCH2O2 = HCHO + HO2 ; 150 ; 2.4e12*exp(-7000/T) ; IUPAC2005
326 * ----- ClOx ----- ;
327 % k40 : Cl2 + OH = HOCl + Cl ; 6.5e-14 ; 3.6e-12*exp(-1200/T) ; IUPAC2007
328 % k41 : HCl + OH = H2O + Cl ; 7.8e-13 ; 1.7e-12*exp(-230/T) ; IUPAC2007
329 % k42a : Cl + HO2 = HCl + O2 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; IUPAC2006
330 % k42b : Cl + HO2 = ClO + OH ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; IUPAC2006
331 % k43a : ClO + OH = HO2 + Cl ; (1-0.06)*2.0e-11 ; (1-0.06)*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
332 % k43b : ClO + OH = HCl + O2 ; 0.06*2.0e-11 ; 0.06*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
333 % k44 : Cl + HO2 = HOCl + O2 ; 6.9e-12 ; 2.2e-12*exp(340/T) ; IUPAC2003
334 % k45 : ClO + NO = Cl + NO2 ; 1.7e-11 ; 6.2e-12*exp(295/T) ; IUPAC2003
335 * ----- Peroxy ----- ;
336 % k50a : RO2 + HO2 = AcO2H + O2 ; 0.41*1.4e-11 ; IUPAC2009
337 % k50b : RO2 + HO2 = AcOH + O3 ; 0.15*1.4e-11 ; IUPAC2009
338 % k50c : RO2 + HO2 = CH3 + CO2 + O2 + OH ; 0.44*1.4e-11 ; IUPAC2009
339 % k51 : RO2 + RO2 = CH3 + CH3 + CO2 + CO2 + O2 ; 1.6e-11 ; 2.9e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
340 % k52a : HOCH2O2 + HOCH2O2 = HCOOH + H2COHOH + O2 ; 7.0e-13 ; 5.7e-14*exp(750/T) ; IUPAC2009
341 % k52b : HOCH2O2 + HOCH2O2 = HOCH2O + HOCH2O + O2 ; 5.5e-12 ; IUPAC2009
342 % k53 : RO2 + HOCH2O2 = CH3 + CO2 + HOCH2O + O2 ; 1.11e-11 ; gemittelt aus AcO2 und HOCH2O2 Selbstr.
343 % k54a : HOCH2O2 + HO2 = HOCH2O2H + O2 ; 0.5*1.2e-11 ; 0.5*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
344 % k54b : HOCH2O2 + HO2 = HCOOH + O2 + H2O ; 0.3*1.2e-11 ; 0.3*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
345 % k54c : HOCH2O2 + HO2 = HOCH2O + O2 + OH ; 0.2*1.2e-11 ; 0.2*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
346 % k54d : HOCH2O2 + HO2 = HCHO + O3 + H2O ; var
347 % k55a : H3CO2 + H3CO2 = H3COH + HCHO + O2 ; (3.5e-13-1.3e-13) ; (1-7.184*exp(-885/T))*1.03e-13*exp(365/T) ;
IUPAC2002
348 % k55b : H3CO2 + H3CO2 = H3CO + H3CO + O2 ; 1.3e-13 ; 7.184*exp(-885/T)*1.03e-13*exp(365/T) IUPAC2002
349 % k56a : RO2 + H3CO2 = CH3 + CO2 + H3CO + O2 ; 0.9*1.1e-11 ; 0.9*2.0e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
350 % k56b : RO2 + H3CO2 = AcOH + HCHO + O2 ; 0.1*1.1e-11 ; 0.1*2.0e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
351 % k57 : HOCH2O2 + H3CO2 = HOCH2O + H3CO + O2 ; 3.28e-12 ; gemittelt aus H3CO2 und HOCH2O2 Selbstr.
352 % k58a : H3CO2 + HO2 = H3CO2H + O2 ; 0.9*5.2e-12 ; (1 - 1/(1+498*exp(-1160/T)))*3.8e-13*exp(780/T) ;
IUPAC2009
353 % k58b : H3CO2 + HO2 = HCHO + H2O + O2 ; 0.1*5.2e-12 ; (1/(1+498*exp(-1160/T)))*3.8e-13*exp(780/T) ;
IUPAC2009
354 % k59 : HOCH2O + O2 = HCOOH + HO2 ; 3.5e-14 ; Veyret1982
355 % k501 : NO + RO2 = CH3 + CO2 + NO2 ; 2.0e-11 ; 7.5e-12*exp(290/T) ; IUPAC2002
356 % k502 : NO + H3CO2 = H3CO + NO2 ; 7.7e-12 ; 2.3e-12*exp(360/T) ; IUPAC2005
357 * ----- NOx ----- ;
358 % k60 : NO + HO2 = OH + NO2 ; 8.5e-12 ; 3.45e-12*exp(270/T) ; IUPAC2008
359 % k61 : NO + OH = HONO ; 100Torr,298K 1.76e-12 ; 200Torr,298K 3.08e-12 Sander2011
360 % k62a : NO2 + OH = HONO2 ; 100Torr,298K 3.45e-12 ; 200Torr,298K 5.33e-12 Sander2011
361 % k62b : NO2 + OH = HOONO ; 100Torr,298K 2.74e-13 ; 200Torr,298K 5.31e-13 Sander2011
362 % k63 : HONO + OH = H2O + NO2 ; 6.0e-12 ; 2.5e-12*exp(260/T) ; IUPAC2007
363 * % k64 : NO + H2COH = HOCH2NO ; 2.5e-11 ; Pagsberg1989
364 * % k65 : NO2 + H2COH = HOCH2NO2 ; 2.3e-11 ; Pagsberg1989
365 % k66 : NO + H3CO = H3CONO ; 100Torr,298K 1.59e-11 ; 200Torr,298K 2.09e-11 Sander2011
366 % k67a : NO2 + H3CO = H3CONO2 ; 100Torr,298K 1.33e-11 ; 200Torr,298K 1.50e-11 Sander2011
367 % k67b : NO2 + H3CO = HCHO + HONO ; 9.6e-12*exp(-1150/T) ; IUPAC2003
368 % k68 : NO + HOCH2O2 = HOCH2O + NO2 ; 5.6e-12 ; IUPAC2009
369 % k69 : HOCH2O + NO = HOCH2ONO ; 4.0e-11 ; Veyret1982
370 * ----- HOx ----- ;
371 % k70 : HO2 + HO2 = H2O2 + O2 ; 1.6e-12*M*5.2e-32 ; 2.2e-13*exp(600/T)+M*1.9e-33*exp(980/T) ; IUPAC2001
372 % k70a : HO2 + HO2 = O3 ; 1.6e-12*M*5.2e-32 ; 2.2e-13*exp(600/T)+M*1.9e-33*exp(980/T) ; IUPAC2001
373 % k71 : HO2 + OH = H2O + O2 ; 1.1e-10 ; 4.8e-11*exp(250/T) ; IUPAC2001
374 % k72 : H2O2 + OH = H2O + HO2 ; 1.7e-12 ; 2.9e-12*exp(-160/T) ; IUPAC2001
375 % k73a : OH + OH = H2O2 ; 100Torr,298K 1.63e-12 ; 200Torr,298K 2.78e-12 Sander2011
376 % k73b : OH + OH = O + H2O ; 1.47e-12 ; 6.2e-14*(T/298)^2.6*exp(945/T) ; IUPAC2001
377 % k74 : O + HO2 = OH + O2 ; 5.8e-11 ; 2.7e-11*exp(224/T) ; IUPAC2001
378 % k75 : OH + O3 = HO2 + O2 ; 7.3e-14 ; 1.7e-12*exp(-940/T) ; IUPAC2001
379 % k76 : HO2 + O3 = OH + O2 + O2 ; 2.0e-15 ; 2.03e-16*(T/300)^4.57*exp(693/T) ; IUPAC2001
380 * ----- Diffusion ----- ;
381 % 0.7*kD : RO2 = ;
382 % 0.76*kD : H3CO2 = ;
383 % kD : OH = ;
384 % 0.82*kD : HO2 = ;
385 % 0.80*kD : Cl = ;

```

```

386      % 0.75*kD : C10 = ;
387      % 0.80*kD : HCl = ;
388      % 0.83*kD : H3CO = ;
389      % 1.02*kD : CH3 = ;
390      % 0.76*kD : NO2 = ;
391      % 0.84*kD : HCHO = ;
392      % 0.76*kD : HONO = ;
393      * ----- ;
394
395      ** ;
396      punch 9 ;
397      gstream 1 8 50 ;
398      ** ;
399      gstream 2 10 50 ;
400      ** ;
401      pstream 1 7 10 ;
402
403      ** ;
404      compile instant ;
405      open 7 "fit.sim" new ;
406      open 8 "fit.fat" new ;
407      open 9 "fit.fit" new ;
408      open 10 "fit.gra" new ;
409      ** ;
410
411      COMPILE BLOCK 3 ;
412      PSTREAM 3 ;
413      **
414      PSTREAM 3 7 10 ;
415      time OH HO2 NO NO2 HONO LIF ;
416      ** ;
417      when
418      1) time = 0 call header ;
419      2) time = 0.00000 + 0.000012*1000% call block 3 ;
420
421      ** ;
422      data 1e-5 ;
423      time 0D ;
424      range 0.012 ;
425      STERR 0.00001 ;
426
427      *HIER MESSDATEN
428
429      ** ;
430      vary mJoule beta ;
431      BEGIN ;
432      STOP ;

```

## Eingabedatei für die Simulation der Reaktion von $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ mit $\text{DO}_2$

```

1  variable C12 C1 HCl C10 HOCl ; C10x
2  variable OH OHecht HO2 H2O H2O2 O O2 O3 ; Ox und HOx
3  variable NO NO2 HONO HONO2 HOONO ; NOx und NOy
4  variable AcH Ac H2CCHO R02 H2CO2CHO AcCl C1CH2CHO AcAc ; Acetaldehyd
5  variable H3CCHOHO2 AcO2H AcOH CH3 H3CO2 H3CO2H ; Acetaldehyd
6  variable H3COH H2COH H3CO HCHO HCO H2CC1OH ; Methanol
7  variable HOCH2O2 HCOOH HOCH2O2H HOCH2O H2COH0H ; Formaldehyd-Assoziat
8  variable H3CONO H3CONO2 HOCH2NO HOCH2NO2 HOCH2ONO ; Nitrate und Nitrite
9  variable CO CO2 ;
10
11 * INITIAL CONCENTRATIONS ;
12 * ----- ;
13 parameter AcHi          1.32E14 ;
14 parameter H3COHi       1.97E15 ;
15 parameter C12i        2.425e15 ;
16 parameter O2i         3.60E17 ;
17 parameter NOi         0 ; 6.27E12 ;

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

```
18 parameter k1fak          1 ; C1 + Acetaldehyd
19 parameter k2fak          1 ; OH + Acetaldehyd
20 parameter k30fak         1 ; C1 + Methanol
21 parameter k31fak         1 ; OH + Methanol
22 parameter faktor         0.15 ;
23 parameter k42fak         1.0 ; C1 + H02
24 parameter deltaxfak      1 ; OH aus H02 + C1
25 parameter k50fak         1.5 ; R02 + H02
26 parameter k51fak         1 ; R02 + R02
27 parameter k60fak         1 ; H02 + N0
28 parameter k70fak         1 ; H02 + H02
29 parameter k71fak         1 ; OH + H02
30 parameter kD              2.0E1 ;
31 parameter mJoule         1.283E1 ; *mJoule pro Puls und qcm
32 parameter x              2.0123E13 ;
33 parameter DeuGrad        0.97 ;
34 parameter k1 k2a k2b k3a k3b k4a k4b k5 k6 LPL7 HPL7 k7 ;
35 parameter k10 k11 k12 ;
36 parameter k30 k31a k31b k31c k31d k32 k33 k34 k35 k36 k37 k38 ;
37 parameter k40 k41 k42a k42b k43a k43b k44 k45 ;
38 parameter k50 k50a k50b k50c k51 k52a k52b k53 k54a k54b k54c k55a k55b ;
39 parameter k56a k56b k57 k58a k58b k59 k501 ;
40 parameter k60 LPL61 HPL61 k61 LPL62a HPL62a k62a LPL62b HPL62b k62b ;
41 parameter k63 k64 k65 LPL66 HPL66 k66 LPL67a HPL67a k67a k67b k68 k69 ;
42 parameter k70 k71a k71b k72 LPL73a HPL73a k73a k73b k74 k75 k76 ;
43 parameter delta zeta zetaGlyAl ;
44 parameter LIF OD ODR ODR02 ODH02 OD03 ODC10 ODR00H ODH202 ;
45 parameter lambda         355 ;
46 parameter k3fak          1 ; HOCH2CO + O2
47 parameter alpha          0.63 ; OH aus R02 + H02
48 parameter beta           0.15 ; O3 aus R02 + H02
49 parameter zetafak        1 ; OH aus R + O2
50 parameter Laenge         132 ; cm
51 parameter p              100 ; Torr
52 parameter T              300.2 ; K
53 parameter M Nphot NabsCl2 ;
54 *parameter sigCl2        1.82E-19 ; 351 nm
55 parameter sigCl2         1.60E-19 ; 355 nm
56 parameter sigR00H        3.81e-19 ; bei 210nm Ac02H JPL2006
57 *parameter sigR00H       1.89e-19 ; bei 220nm Ac02H JPL2006
58 *parameter sigR00H       9.10e-20 ; bei 230nm Ac02H JPL2006
59 *parameter sigR00H       5.03e-20 ; bei 240nm Ac02H JPL2006
60 *parameter sigR00H       3.05e-20 ; bei 250nm Ac02H JPL2006
61 *parameter sigR00H       1.71e-20 ; bei 260nm Ac02H JPL2006
62 *parameter sigR00H       9.45e-21 ; bei 270nm Ac02H JPL2006
63 *parameter sigR00H       5.06e-21 ; bei 280nm Ac02H JPL2006
64 *parameter sigR00H       2.56e-21 ; bei 290nm Ac02H JPL2006
65 parameter sigH202        3.57e-19 ; bei 210nm JPL2006
66 *parameter sigH202       2.58e-19 ; bei 220nm JPL2006
67 *parameter sigH202       1.82e-19 ; bei 230nm JPL2006
68 *parameter sigH202       1.24e-19 ; bei 240nm JPL2006
69 *parameter sigH202       8.30e-20 ; bei 250nm JPL2006
70 *parameter sigH202       5.30e-20 ; bei 260nm JPL2006
71 *parameter sigH202       3.30e-20 ; bei 270nm JPL2006
72 *parameter sigH202       2.00e-20 ; bei 280nm JPL2006
73 *parameter sigH202       1.20e-20 ; bei 290nm JPL2006
74 parameter sigAc          1.48E-17 ; bei 210nm JPL2011
75 *parameter sigAc         1.40E-17 ; bei 220nm JPL2011
76 *parameter sigAc         7.90E-18 ; bei 230nm JPL2011
77 *parameter sigAc         2.83E-18 ; bei 240nm JPL2011
78 *parameter sigAc         6.66E-19 ; bei 250nm extrapoliert nach JPL2011
79 *parameter sigAc         0 ; über 260nm geschätzt
80 parameter sigR02         6.56E-18 ; bei 210nm JPL2011
81 *parameter sigR02        4.51E-18 ; bei 220nm JPL2011
82 *parameter sigR02        3.26E-18 ; bei 230nm JPL2011
83 *parameter sigR02        3.26E-18 ; bei 240nm JPL2011
84 *parameter sigR02        3.22E-18 ; bei 250nm JPL2011
85 *parameter sigR02        2.68E-18 ; bei 260nm JPL2011
```

```

86 *parameter sigR02          1.87E-18 ; bei 270nm JPL2011
87 *parameter sigR02          1.11E-18 ; bei 280nm JPL2011
88 *parameter sigR02          5.73E-19 ; bei 290nm JPL2011
89 parameter sigH02           4.15E-18 ; bei 210nm JPL2006
90 *parameter sigH02           3.85E-18 ; bei 215nm JPL2006
91 *parameter sigH02           3.41E-18 ; bei 220nm JPL2006
92 *parameter sigH02           2.30E-18 ; bei 230nm JPL2006
93 *parameter sigH02           1.22E-18 ; bei 240nm JPL2006
94 *parameter sigH02           4.80E-19 ; bei 250nm JPL2006
95 *parameter sigH02           1.29E-19 ; bei 260nm JPL2006
96 *parameter sigH02           7.91E-20 ; bei 270nm UV Atlas geschätzt
97 *parameter sigH02           0 ; über 270nm JPL2006
98 parameter sig03            6.16e-19 ; bei 210nm JPL2006
99 *parameter sig03            1.99e-18 ; bei 220nm JPL2006
100 *parameter sig03            4.46e-18 ; bei 230nm JPL2006
101 *parameter sig03            8.02e-18 ; bei 240nm JPL2006
102 *parameter sig03            1.10e-17 ; bei 250nm JPL2006
103 *parameter sig03            1.09e-17 ; bei 260nm JPL2006
104 *parameter sig03            7.69e-18 ; bei 270nm JPL2006
105 *parameter sig03            4.06e-18 ; bei 280nm JPL2006
106 *parameter sig03            1.49e-18 ; bei 290nm JPL2006
107 parameter sigC10           0 ; bei 210nm UV Atlas (geschätzt)
108 *parameter sigC10           3E-19 ; bei 215nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
109 *parameter sigC10           4E-19 ; bei 220nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
110 *parameter sigC10           8.46E-19 ; bei 230nm UV Atlas (Johnston1969)
111 *parameter sigC10           1.91E-18 ; bei 240nm UV Atlas (Johnston1969)
112 *parameter sigC10           3.52E-18 ; bei 250nm JPL2006
113 *parameter sigC10           5.11E-18 ; bei 260nm JPL2006
114 *parameter sigC10           5.75E-18 ; bei 270nm JPL2006
115 *parameter sigC10           5.38E-18 ; bei 280nm JPL2006
116 *parameter sigC10           1.65E-18 ; bei 290nm JPL2006
117 parameter PhiC12           1.0 ;
118 * ----- ;
119
120 COMPILE GENERAL ;
121 M = (p/(8.314 * T)) * (101300/760) * (6.022E23/1E6) ; Teilchenkonzentration in Teilchen pro ccm
122 k1 = k1fak*8.00e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
123 k2a = k2fak*0.95*4.7e-12*exp(345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
124 k2b = k2fak*(1-0.95)*4.7e-12*exp(345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
125 zeta = zetafak/(8.30e-18*M+0.77) ; 1/(8.30[+-0.89]e-18*M+0.77[+-0.79]) selbst gemessen
126 k3a = k3fak*(1-zeta)*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
127 k3b = k3fak*zeta*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
128 zetaGlyA1 = 0.375 ; siehe Ratenkonstanten.ods
129 k4a = (1-zetaGlyA1)*2.4e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods
130 k4b = zetaGlyA1*2.4e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods
131 k5 = 4.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
132 k6 = 1.8e-11*exp(360/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
133 LPL7 = 4.0E-31*(T/300)^-3.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods
134 HPL7 = 1.2E-12*(T/300)^1.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods
135 k7 = (LPL7*M/(1+(LPL7*M/HPL7)))
136      *0.6*((1+(LOG10(LPL7*M/HPL7))^2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
137 k10 = 4.4e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods
138 k11 = 2.3e13*exp(-6925/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
139 k12 = 3.9e-12*exp(450/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
140
141 k30 = k30fak*1.4e-10*exp(-280/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
142 k31a = k31fak*(1-faktor)*9.9e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods
143 k31b = k31fak*faktor*9.9e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods
144 k31c = k31fak*(1-faktor)*2.85e-12*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
145 k31d = k31fak*faktor*2.85e-12*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
146 k32 = 5.5e-12*exp(155/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
147 k33 = 7.2e-14*exp(-1080/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
148 k34 = 3.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
149 k35 = 5.4e-12*exp(135/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
150 k36 = 5.2e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
151 k37 = 9.7e-15*exp(625/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
152 k38 = 2.4e12*exp(-7000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
153

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

154 k40 = 3.6e-12\*exp(-1200/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
155 k41 = 1.7e-12\*exp(-230/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
156 delta = deltax\*1.7\*exp(-620/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
157 k42a = k42fak\*(1-delta)\*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
158 k42b = k42fak\*delta\*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
159 k43a = (1-0.06)\*7.3e-12\*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
160 k43b = 0.06\*7.3e-12\*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
161 k44 = 2.2e-12\*exp(340/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
162 k45 = 6.2e-12\*exp(295/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
163  
164 k50 = k50fak\*5.2e-13\*exp(980/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
165 k50a = (1-alpha-beta)\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
166 k50b = beta\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
167 k50c = alpha\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
168 k51 = k51fak\*2.9e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
169 k52a = 5.7e-14\*exp(750/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
170 k52b = 5.5e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
171 k53 = 1.11e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
172 k54a = 0.5\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
173 k54b = 0.3\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
174 k54c = 0.2\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
175 k55a = (1-7.184\*exp(-885/T))\*1.03e-13\*exp(365/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
176 k55b = 7.184\*exp(-885/T)\*1.03e-13\*exp(365/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
177 k56a = 0.9\*2.0e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
178 k56b = 0.1\*2.0e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
179 k57 = 3.28e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
180 k58a = (1 - 1/(1+498\*exp(-1160/T)))\*3.8e-13\*exp(780/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
181 k58b = 1/(1+498\*exp(-1160/T))\*3.8e-13\*exp(780/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
182 k59 = 3.5e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
183 k501 = 7.5e-12\*exp(290/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
184  
185 k60 = k60fak\*3.45e-12\*exp(270/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
186 LPL61 = 7.0E-31\*(T/300)^-2.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
187 HPL61 = 3.6E-11\*(T/300)^-0.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
188 k61 = (LPL61\*M/(1+(LPL61\*M/HPL61)))  
189 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL61\*M/HPL61)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
190 LPL62a = 1.8E-30\*(T/300)^-3.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
191 HPL62a = 2.8E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
192 k62a = (LPL62a\*M/(1+(LPL62a\*M/HPL62a)))  
193 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL62a\*M/HPL62a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
194 LPL62b = 9.1E-32\*(T/300)^-3.9 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
195 HPL62b = 4.2E-11\*(T/300)^-0.5 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
196 k62b = (LPL62b\*M/(1+(LPL62b\*M/HPL62b)))  
197 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL62b\*M/HPL62b)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
198 k63 = 2.5e-12\*exp(260/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
199 \*k64 = 2.5e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
200 \*k65 = 2.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
201 LPL66 = 2.3E-29\*(T/300)^-2.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
202 HPL66 = 3.8E-11\*(T/300)^-0.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
203 k66 = (LPL66\*M/(1+(LPL66\*M/HPL66)))  
204 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL66\*M/HPL66)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
205 LPL67a = 5.3E-29\*(T/300)^-4.4 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
206 HPL67a = 1.9E-11\*(T/300)^-1.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
207 k67a = (LPL67a\*M/(1+(LPL67a\*M/HPL67a)))  
208 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL67a\*M/HPL67a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
209 k67b = 9.6e-12\*exp(-1150/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
210 k68 = 5.6e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
211 k69 = 4.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
212  
213 k70 = k70fak\*(2.2e-14\*exp(900/T) + M\*3.6e-34\*exp(1200/T)) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
214 k71a = k71fak\*3.8e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
215 k71b = k71fak\*4.8e-11\*exp(250/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
216 k72 = 2.9e-12\*exp(-160/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
217 LPL73a = 6.9E-31\*(T/300)^-1.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
218 HPL73a = 2.6E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
219 k73a = (LPL73a\*M/(1+(LPL73a\*M/HPL73a)))  
220 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL73a\*M/HPL73a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
221 k73b = 6.2e-14\*(T/298)^2.6\*exp(945/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods



```

222 k74 = 2.7e-11*exp(224/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
223 k75 = 1.7e-12*exp(-940/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
224 k76 = 2.03e-16*(T/300)^4.57*exp(693/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
225
226 ODR = Ac*SigAc*Laenge ;
227 ODR02 = R02*SigR02*Laenge ;
228 ODH02 = H02*sigH02*Laenge ;
229 OD03 = O3*sigO3*Laenge ;
230 ODC10 = C10*sigC10*Laenge ;
231 ODR00H = AcO2H*sigR00H*Laenge + HOCH2O2H*sigR00H*Laenge ;
232 ODH2O2 = H2O2*sigH2O2*Laenge ;
233 OD = ODR + ODR02 + ODH02 + OD03 + ODC10 + ODR00H + ODH2O2 ;
234 LIF = DeuGrad*OH/x ;
235
236 ** ;
237 COMPILE INITIAL ;
238 Nphot = ((mJoule/1000)*lambda*1E-9)/(6.62618E-34*2.9979E8) ;
239 *NabsC12 = Nphot*(1-EXP(-sigC12*Cl2i*Laenge))/Laenge ;
240 NabsC12 = Nphot*(1-EXP(-sigC12*Cl2i)) ;
241 Cl = NabsC12 * PhiC12 * 2.0 ; 2 Cl pro Photon --- Kettenstart ---
242 Cl2 = Cl2i - NabsC12 * PhiC12 ;
243 AcH = AcHi ;
244 H3COH = H3COHi ;
245 O2 = O2i ;
246 NO = NOi ;
247 NO2 = NO2i ;
248
249 ** ;
250 COMPILE EQUATIONS ;
251 * ----- Acetaldehyd ----- ;
252 % k1 : AcH + Cl = Ac + HCl ; 8.00e-11 ; IUPAC2005
253 % k2a : AcH + OH = Ac + H2O ; 0.95*1.5e-11 ; 0.95*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
254 % k2b : AcH + OH = H2CCHO + H2O ; (1-0.95)*1.5e-11 ; (1-0.95)*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
255 % k2a : AcH + OHecht = Ac + H2O ; 0.95*1.5e-11 ; 0.95*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
256 % k2b : AcH + OHecht = H2CCHO + H2O ; (1-0.95)*1.5e-11 ; (1-0.95)*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
257 % k3a : Ac + O2 = R02 ; (1-?)*5.1e-12 ; IUPAC2006 Highpressure Wert
258 % k3b : Ac + O2 = OHecht ; ?*5.1e-12 ; IUPAC2006 Highpressure Wert
259 % k4a : H2CCHO + O2 = H2CO2CHO ; (1-0.375)*2.4e-13 ; Delbos2006, Butkovskaya2004
260 % k4b : H2CCHO + O2 = OH ; 0.375*2.4e-13 ; Delbos2006, Butkovskaya2004
261 % k5 : Ac + Cl2 = AcCl + Cl ; 4.3e-11 ; Tyndall1999
262 % k6 : H2CCHO + Cl2 = ClCH2CHO + Cl ; 6e-11 ; 1.8e-11*exp(360/T) ; analog Methoxymethyl Maricq1997a
263 % k7 : CH3 + O2 = H3CO2 ; Sander2011
264 % k10 : AcH + HO2 = H3CCHOH02 ; 4.4e-14 ; Tomas2001
265 % k11 : H3CCHOH02 = AcH + HO2 ; 2.3e13*exp(-6925/T) ; Tomas2001
266 % k12 : Ac + Ac = AcAc ; 3.9e-12*exp(450/T) ; Maricq1996
267 * ----- Methanol ----- ;
268 % k30 : H3COH + Cl = H2COH ; 5.5e-11 ; 1.4e-10*exp(-280/T) ; IUPAC2008
269 % k31a : H3COH + OH = H2COH + H2O ; (1-0.15)*9.9e-13 ; Dillon2005, skaliert mit IUPAC2007
270 % k31b : H3COH + OH = H3CO + H2O ; 0.15*9.9e-13 ; Dillon2005, skaliert mit IUPAC2007
271 % k31c : H3COH + OHecht = H2COH + H2O ; (1-0.15)*9.0e-13 ; (1-0.15)*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
272 % k31d : H3COH + OHecht = H3CO + H2O ; 0.15*9.0e-13 ; 0.15*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
273 % k32 : H2COH + O2 = H02 + HCHO ; 9.7e-12 ; 5.5e-12*exp(155/T) ; IUPAC2008
274 % k33 : H3CO + O2 = H02 + HCHO ; 1.9e-15 ; 7.2e-14*exp(-1080/T) ; IUPAC2003
275 % k34 : H2COH + Cl2 = H2CC1OH + Cl ; 3.0e-11 ; Mittel von Tyndall1999, Tyndall1993, Jenkin1988
276 % k35 : HCHO + OH = HCO + H2O ; 8.5e-12 ; 5.4e-12*exp(135/T) ; IUPAC2007
277 % k35 : HCHO + OHecht = HCO + H2O ; 8.5e-12 ; 5.4e-12*exp(135/T) ; IUPAC2007
278 % k36 : HCO + O2 = H02 + CO ; 5.2e-12 ; IUPAC2006
279 % k37 : HCHO + HO2 = HOCH2O2 ; 7.9e-14 ; 9.7e-15*exp(625/T) ; IUPAC2002
280 % k38 : HOCH2O2 = HCHO + HO2 ; 150 ; 2.4e12*exp(-7000/T) ; IUPAC2005
281 * ----- C10x ----- ;
282 % k40 : Cl2 + OH = HOCl + Cl ; 6.5e-14 ; 3.6e-12*exp(-1200/T) ; IUPAC2007
283 % k40 : Cl2 + OHecht = HOCl + Cl ; 6.5e-14 ; 3.6e-12*exp(-1200/T) ; IUPAC2007
284 % k41 : HCl + OH = H2O + Cl ; 7.8e-13 ; 1.7e-12*exp(-230/T) ; IUPAC2007
285 % k41 : HCl + OHecht = H2O + Cl ; 7.8e-13 ; 1.7e-12*exp(-230/T) ; IUPAC2007
286 % k42a : Cl + HO2 = HCl + O2 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; IUPAC2006
287 % k42b : Cl + HO2 = ClO + OH ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; IUPAC2006
288 % k43a : ClO + OH = HO2 + Cl ; (1-0.06)*2.0e-11 ; (1-0.06)*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
289 % k43b : ClO + OH = HCl + O2 ; 0.06*2.0e-11 ; 0.06*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

```

290 % k43a : C10 + OHecht = H02 + C1 ; (1-0.06)*2.0e-11 ; (1-0.06)*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
291 % k43b : C10 + OHecht = HCl + O2 ; 0.06*2.0e-11 ; 0.06*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
292 % k44 : C10 + H02 = H0C1 + O2 ; 6.9e-12 ; 2.2e-12*exp(340/T) ; IUPAC2003
293 % k45 : C10 + NO = C1 + N02 ; 1.7e-11 ; 6.2e-12*exp(295/T) ; IUPAC2003
294 * ----- Peroxy ----- ;
295 % k50a : R02 + H02 = Ac02H + O2 ; 0.41*1.4e-11 ; IUPAC2009
296 % k50b : R02 + H02 = Ac0H + O3 ; 0.15*1.4e-11 ; IUPAC2009
297 % k50c : R02 + H02 = CH3 + CO2 + O2 + OH ; 0.44*1.4e-11 ; IUPAC2009
298 % k51 : R02 + R02 = CH3 + CH3 + CO2 + CO2 + O2 ; 1.6e-11 ; 2.9e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
299 % k52a : HOCH202 + HOCH202 = HCOOH + H2COH0H + O2 ; 7.0e-13 ; 5.7e-14*exp(750/T) ; IUPAC2009
300 % k52b : HOCH202 + HOCH202 = HOCH20 + HOCH20 + O2 ; 5.5e-12 ; IUPAC2009
301 % k53 : R02 + HOCH202 = CH3 + CO2 + HOCH20 + O2 ; 1.11e-11 ; gemittelt aus Ac02 und HOCH202 Selbstr.
302 % k54a : HOCH202 + H02 = HOCH202H + O2 ; 0.5*1.2e-11 ; 0.5*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
303 % k54b : HOCH202 + H02 = HCOOH + O2 + H20 ; 0.3*1.2e-11 ; 0.3*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
304 % k54c : HOCH202 + H02 = HOCH20 + O2 + OH ; 0.2*1.2e-11 ; 0.2*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
305 % k55a : H3CO2 + H3CO2 = H3COH + HCHO + O2 ; (3.5e-13-1.3e-13) ; (1-7.184*exp(-885/T))*1.03e-13*exp(365/T) ;
IUPAC2002
306 % k55b : H3CO2 + H3CO2 = H3CO + H3CO + O2 ; 1.3e-13 ; 7.184*exp(-885/T)*1.03e-13*exp(365/T) IUPAC2002
307 % k56a : R02 + H3CO2 = CH3 + CO2 + H3CO + O2 ; 0.9*1.1e-11 ; 0.9*2.0e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
308 % k56b : R02 + H3CO2 = AcOH + HCHO + O2 ; 0.1*1.1e-11 ; 0.1*2.0e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
309 % k57 : HOCH202 + H3CO2 = HOCH20 + H3CO + O2 ; 3.28e-12 ; gemittelt aus H3CO2 und HOCH202 Selbstr.
310 % k58a : H3CO2 + H02 = H3CO2H + O2 ; 0.9*5.2e-12 ; (1 - 1/(1+498*exp(-1160/T)))*3.8e-13*exp(780/T) ;
IUPAC2009
311 % k58b : H3CO2 + H02 = HCHO + H20 + O2 ; 0.1*5.2e-12 ; (1/(1+498*exp(-1160/T)))*3.8e-13*exp(780/T) ;
IUPAC2009
312 % k59 : HOCH20 + O2 = HCOOH + H02 ; 3.5e-14 ; Veyret1982
313 % k501 : NO + R02 = H2COH + CO2 + N02 ; 2.0e-11 ; 7.5e-12*exp(290/T) ; IUPAC2002
314 * ----- NOx ----- ;
315 % k60 : NO + H02 = OH + N02 ; 8.5e-12 ; 3.45e-12*exp(270/T) ; IUPAC2008
316 % k61 : NO + OH = HONO ; 100Torr,298K 1.76e-12 ; 200Torr,298K 3.08e-12 Sander2011
317 % k61 : NO + OHecht = HONO ; 100Torr,298K 1.76e-12 ; 200Torr,298K 3.08e-12 Sander2011
318 % k62a : N02 + OH = HON02 ; 100Torr,298K 3.45e-12 ; 200Torr,298K 5.33e-12 Sander2011
319 % k62b : N02 + OH = HON0N0 ; 100Torr,298K 2.74e-13 ; 200Torr,298K 5.31e-13 Sander2011
320 % k62a : N02 + OHecht = HON02 ; 100Torr,298K 3.45e-12 ; 200Torr,298K 5.33e-12 Sander2011
321 % k62b : N02 + OHecht = HON0N0 ; 100Torr,298K 2.74e-13 ; 200Torr,298K 5.31e-13 Sander2011
322 % k63 : HONO + OH = H20 + N02 ; 6.0e-12 ; 2.5e-12*exp(260/T) ; IUPAC2007
323 % k63 : HONO + OHecht = H20 + N02 ; 6.0e-12 ; 2.5e-12*exp(260/T) ; IUPAC2007
324 * % k64 : NO + H2COH = HOCH2N0 ; 2.5e-11 ; Pagsberg1989
325 * % k65 : N02 + H2COH = HOCH2N02 ; 2.3e-11 ; Pagsberg1989
326 % k66 : NO + H3CO = H3CON0 ; 100Torr,298K 1.59e-11 ; 200Torr,298K 2.09e-11 Sander2011
327 % k67a : N02 + H3CO = H3CON02 ; 100Torr,298K 1.33e-11 ; 200Torr,298K 1.50e-11 Sander2011
328 % k67b : N02 + H3CO = HCHO + HON0 ; 9.6e-12*exp(-1150/T) ; IUPAC2003
329 % k68 : NO + HOCH202 = HOCH20 + N02 ; 5.6e-12 ; IUPAC2009
330 % k69 : HOCH20 + NO = HOCH20N0 ; 4.0e-11 ; Veyret1982
331 * ----- HOx ----- ;
332 % k70 : H02 + H02 = H202 + O2 ; 4.5e-13+M*2.0e-32 ; 2.2e-14*exp(900/T)+M*3.6e-34*exp(1200/T) ; Kircher1984
333 % k71a : H02 + OH = H20 + O2 ; 3.8e-11 ; Bedjanian2001
334 % k71b : H02 + OHecht = H20 + O2 ; 1.1e-10 ; 4.8e-11*exp(250/T) ; IUPAC2001
335 % k72 : H202 + OH = H20 + H02 ; 1.7e-12 ; 2.9e-12*exp(-160/T) ; IUPAC2001
336 % k72 : H202 + OHecht = H20 + H02 ; 1.7e-12 ; 2.9e-12*exp(-160/T) ; IUPAC2001
337 % k73a : OH + OH = H202 ; 100Torr,298K 1.63e-12 ; 200Torr,298K 2.78e-12 Sander2011
338 % k73b : OH + OH = O + H20 ; 1.47e-12 ; 6.2e-14*(T/298)^0.6*exp(945/T) ; IUPAC2001
339 % k73a : OH + OHecht = H202 ; 100Torr,298K 1.63e-12 ; 200Torr,298K 2.78e-12 Sander2011
340 % k73b : OH + OHecht = O + H20 ; 1.47e-12 ; 6.2e-14*(T/298)^0.6*exp(945/T) ; IUPAC2001
341 % k73a : OHecht + OHecht = H202 ; 100Torr,298K 1.63e-12 ; 200Torr,298K 2.78e-12 Sander2011
342 % k73b : OHecht + OHecht = O + H20 ; 1.47e-12 ; 6.2e-14*(T/298)^0.6*exp(945/T) ; IUPAC2001
343 % k74 : O + H02 = OH + O2 ; 5.8e-11 ; 2.7e-11*exp(224/T) ; IUPAC2001
344 % k75 : OH + O3 = H02 + O2 ; 7.3e-14 ; 1.7e-12*exp(-940/T) ; IUPAC2001
345 % k75 : OHecht + O3 = H02 + O2 ; 7.3e-14 ; 1.7e-12*exp(-940/T) ; IUPAC2001
346 % k76 : H02 + O3 = OH + O2 + O2 ; 2.0e-15 ; 2.03e-16*(T/300)^4.57*exp(693/T) ; IUPAC2001
347 * ----- Diffusion ----- ;
348 % 0.7*kD : R02 = ;
349 % 0.76*kD : H3CO2 = ;
350 % kD : OH = ;
351 % 0.82*kD : H02 = ;
352 % 0.80*kD : C1 = ;
353 % 0.75*kD : C10 = ;
354 % 0.80*kD : HCl = ;

```

```

355      % 0.83*kD : H3CO = ;
356      % 1.02*kD : CH3 = ;
357      % 0.76*kD : NO2 = ;
358      % 0.84*kD : HCHO = ;
359      % 0.76*kD : HONO = ;
360 * ----- ;
361
362 ** ;
363 punch 9 ;
364 gstream 1 8 50 ;
365 ** ;
366 gstream 2 10 50 ;
367 ** ;
368 pstream 1 7 10 ;
369
370 ** ;
371 compile instant ;
372 open 7 "fit.sim" new ;
373 open 8 "fit.fat" new ;
374 open 9 "fit.fit" new ;
375 open 10 "fit.gra" new ;
376 ** ;
377
378 COMPILE BLOCK 3 ;
379 PSTREAM 3 ;
380 **
381 PSTREAM 3 7 10 ;
382 time 0H H02 NO NO2 HONO LIF ;
383 ** ;
384 when
385 1) time = 0 call header ;
386 2) time = 0.00000 + 0.000006*1000% call block 3 ;
387 ** ;
388 data 1e-5 ;
389 time LIF ;
390 range 0.006 ;
391 STERR 0.00001 ;
392
393 * HIER MESSDATEN
394
395 ** ;
396 vary alpha k50fak ;
397 BEGIN ;
398 STOP ;

```

## Eingabedatei für die Simulation der Reaktion von HOCH<sub>2</sub>C(O)O<sub>2</sub> mit HO<sub>2</sub>

```

1 variable C12 C1 HCl C10 HOCl ; C10x
2 variable OH H02 H2O H2O2 O O2 O3 ; Ox und HOx
3 variable NO NO2 HONO HONO2 HOONO ; NOx und NOy
4 variable HOCH2CHO HOCH2CO HOCHCHO R02 HOCH2COCl HOCC1HCHO ; Glycolaldehyd
5 variable HOCH2COO2H HOCH2CO2H HOCH2CHOH02 HOCH2COCOCH2OH ; Glycolaldehyd
6 variable HCCHO HCOCO HCOCO02 ; Glyoxal
7 variable H3COH H2COH H3CO HCHO HCO H2CC1OH ; Methanol
8 variable HOCH2O2 HCOOH HOCH2O2H HOCH2O H2COH0H ; Formaldehyd-Assoziat
9 variable H3CONO H3CONO2 HOCH2NO HOCH2NO2 HOCH2ONO ; Nitrate und Nitrite
10 variable CO CO2 Dummy ;
11
12 * INITIAL CONCENTRATIONS ;
13 * ----- ;
14 parameter HOCH2CHOi      2.37E14 ;
15 parameter H3COHi        1.51E15 ;
16 parameter C12i          2.467e15 ;
17 parameter O2i           3.33E17 ;
18 parameter NOi           0 ; 6.27E12 ;
19 parameter kifak         0.85 ; C1 + Glycolaldehyd
20 parameter k2fak         1 ; OH + Glycolaldehyd

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

```
21 parameter epsilon          0.65 ; Verzweigungsverhältnis Cl + GlyAl = HOCH2CO siehe Ratenkonstnaten.ods
22 parameter k30fak           1 ; Cl + Methanol
23 parameter k31fak           1 ; OH + Methanol
24 parameter k42fak           1.0 ; Cl + H02
25 parameter deltaxfak        1 ; OH aus H02 + Cl
26 parameter k50fak           1 ; R02 + H02
27 parameter k51fak           1 ; R02 + R02
28 parameter k60fak           1 ; H02 + N0
29 parameter k70fak           1 ; H02 + H02
30 parameter k71fak           1 ; OH + H02
31 parameter kD                2.0E1 ;
32 parameter mJoule            22.69 ; *mJoule pro Puls und qcm
33 parameter x                  2.613e13 ;
34 parameter k1a k1b k2a k2b k3a k3b k4 k5 k6 k7 k8 k9a k9b ;
35 parameter k10 k11 k12 ;
36 parameter k30 k31a k31b k32 k33 k34 k35 k36 k37 k38 k39a k39b k39c k301 ;
37 parameter k40 k41 k42a k42b k43a k43b k44 ;
38 parameter k50 k50a k50b k50c k51 k52a k52b k53 k54 ;
39 parameter k60 LPL61 HPL61 k61 LPL62a HPL62a k62a LPL62b HPL62b k62b ;
40 parameter k63 k64 k65 LPL66 HPL66 k66 LPL67a HPL67a k67a k67b k68 k69 ;
41 parameter k70 k70a k71 k72 LPL73a HPL73a k73a k73b k74 ;
42 parameter delta zeta ODDummy ;
43 parameter LIF OD ODR02 ODH02 OD03 ODC10 ODR00H ODH202 ODHOCH202 ;
44 parameter lambda            355 ;
45 parameter faktor            0.15 ;
46 parameter k3fak             1 ; HOCH2CO + O2
47 parameter alpha             0.44 ; OH aus R02 + H02
48 parameter beta              0.1 ; O3 aus R02 + H02
49 parameter zetafak           1 ; OH aus R + O2
50 parameter betaH02           0 ; 0.01 ; O3 aus H02 + H02
51 parameter Laenge            132 ; cm
52 parameter p                 200 ; Torr
53 parameter T                 298.7 ; K
54 parameter M Nphot NabsCl2 ;
55 *parameter sigCl2            1.82E-19 ; 351 nm
56 parameter sigCl2            1.60E-19 ; 355 nm
57 parameter sigRH              1.31E-19 ; bei 210nm JPL2011
58 *parameter sigRH            1.00E-20 ; bei 220nm JPL2011
59 *parameter sigRH            5.30E-21 ; bei 230nm JPL2011
60 *parameter sigRH            1.39E-20 ; bei 240nm JPL2011
61 *parameter sigRH            2.94E-20 ; bei 250nm JPL2011
62 *parameter sigRH            5.03E-20 ; bei 260nm JPL2011
63 *parameter sigRH            6.49E-20 ; bei 270nm JPL2011
64 *parameter sigRH            6.91E-20 ; bei 280nm JPL2011
65 *parameter sigRH            5.88E-20 ; bei 290nm JPL2011
66 parameter sigROH            1.51E-19 ; bei 210nm AcOH JPL2011
67 *parameter sigROH           1.05E-19 ; bei 220nm AcOH JPL2011
68 *parameter sigROH           5.09E-20 ; bei 230nm AcOH JPL2011
69 *parameter sigROH           1.64E-20 ; bei 240nm AcOH JPL2011
70 *parameter sigROH           0 ; ab 250nm AcOH JPL2011
71 parameter sigROOH           3.81e-19 ; bei 210nm AcO2H JPL2011
72 *parameter sigROOH          1.89e-19 ; bei 220nm AcO2H JPL2011
73 *parameter sigROOH          9.10e-20 ; bei 230nm AcO2H JPL2011
74 *parameter sigROOH          5.03e-20 ; bei 240nm AcO2H JPL2011
75 *parameter sigROOH          4.07e-20 ; bei 245nm AcO2H JPL2011
76 *parameter sigROOH          3.05e-20 ; bei 250nm AcO2H JPL2011
77 *parameter sigROOH          1.71e-20 ; bei 260nm AcO2H JPL2011
78 *parameter sigROOH          9.45e-21 ; bei 270nm AcO2H JPL2011
79 *parameter sigROOH          5.06e-21 ; bei 280nm AcO2H JPL2011
80 *parameter sigROOH          2.56e-21 ; bei 290nm AcO2H JPL2011
81 parameter sigHOCH200H       2.26e-19 ; bei 210nm JPL2011
82 *parameter sigHOCH200H      1.55e-19 ; bei 220nm JPL2011
83 *parameter sigHOCH200H      1.01e-19 ; bei 230nm JPL2011
84 *parameter sigHOCH200H      5.98e-20 ; bei 240nm JPL2011
85 *parameter sigHOCH200H      4.68e-20 ; bei 245nm JPL2011
86 *parameter sigHOCH200H      3.78e-20 ; bei 250nm JPL2011
87 *parameter sigHOCH200H      2.31e-20 ; bei 260nm JPL2011
88 *parameter sigHOCH200H      1.48e-20 ; bei 270nm JPL2011
```

---

```

89 *parameter sigHOCH200H      9.30e-21 ; bei 280nm JPL2011
90 *parameter sigHOCH200H      6.30e-21 ; bei 290nm JPL2011
91 parameter sigH202           3.57e-19 ; bei 210nm JPL2006
92 *parameter sigH202           2.58e-19 ; bei 220nm JPL2006
93 *parameter sigH202           1.82e-19 ; bei 230nm JPL2006
94 *parameter sigH202           1.24e-19 ; bei 240nm JPL2006
95 *parameter sigH202           1.02e-19 ; bei 245nm JPL2006
96 *parameter sigH202           8.30e-20 ; bei 250nm JPL2006
97 *parameter sigH202           5.30e-20 ; bei 260nm JPL2006
98 *parameter sigH202           3.30e-20 ; bei 270nm JPL2006
99 *parameter sigH202           2.00e-20 ; bei 280nm JPL2006
100 *parameter sigH202          1.20e-20 ; bei 290nm JPL2006
101 parameter sigR02           6.10E-18 ; bei 210nm siehe Ergebnisse.ods
102 *parameter sigR02           4.09E-18 ; bei 220nm siehe Ergebnisse.ods
103 *parameter sigR02           3.56E-18 ; bei 230nm siehe Ergebnisse.ods
104 *parameter sigR02           3.56E-18 ; bei 240nm siehe Ergebnisse.ods
105 *parameter sigR02           3.43E-18 ; bei 250nm siehe Ergebnisse.ods
106 *parameter sigR02           2.73E-18 ; bei 260nm siehe Ergebnisse.ods
107 *parameter sigR02           2.20E-18 ; bei 270nm siehe Ergebnisse.ods
108 *parameter sigR02           1.50E-18 ; bei 280nm siehe Ergebnisse.ods
109 *parameter sigR02           9.10E-19 ; bei 290nm siehe Ergebnisse.ods
110 parameter sigHOCH202       2.97E-18 ; bei 210nm Lightfoot1989
111 *parameter sigHOCH202       3.12E-18 ; bei 220nm Lightfoot1989
112 *parameter sigHOCH202       3.62E-18 ; bei 230nm Lightfoot1989
113 *parameter sigHOCH202       3.46E-18 ; bei 240nm Lightfoot1989
114 *parameter sigHOCH202       3.17E-18 ; bei 245nm Lightfoot1989
115 *parameter sigHOCH202       2.79E-18 ; bei 250nm Lightfoot1989
116 *parameter sigHOCH202       1.94E-18 ; bei 260nm Lightfoot1989
117 *parameter sigHOCH202       1.18E-18 ; bei 270nm Lightfoot1989
118 *parameter sigHOCH202       6.4E-19 ; bei 280nm Lightfoot1989
119 *parameter sigHOCH202       0 ; bei 290nm Lightfoot1989
120 parameter sigH02           4.15E-18 ; bei 210nm JPL2006
121 *parameter sigH02           3.85E-18 ; bei 215nm JPL2006
122 *parameter sigH02           3.41E-18 ; bei 220nm JPL2006
123 *parameter sigH02           2.30E-18 ; bei 230nm JPL2006
124 *parameter sigH02           1.22E-18 ; bei 240nm JPL2006
125 *parameter sigH02           7.97E-19 ; bei 245nm JPL2006
126 *parameter sigH02           4.80E-19 ; bei 250nm JPL2006
127 *parameter sigH02           1.29E-19 ; bei 260nm JPL2006
128 *parameter sigH02           7.91E-20 ; bei 270nm UV Atlas geschätzt
129 *parameter sigH02           0 ; über 270nm JPL2006
130 parameter sig03           6.16e-19 ; bei 210nm JPL2006
131 *parameter sig03           1.99e-18 ; bei 220nm JPL2006
132 *parameter sig03           4.46e-18 ; bei 230nm JPL2006
133 *parameter sig03           8.02e-18 ; bei 240nm JPL2006
134 *parameter sig03           9.75e-18 ; bei 245nm JPL2006
135 *parameter sig03           1.10e-17 ; bei 250nm JPL2006
136 *parameter sig03           1.09e-17 ; bei 260nm JPL2006
137 *parameter sig03           7.69e-18 ; bei 270nm JPL2006
138 *parameter sig03           4.06e-18 ; bei 280nm JPL2006
139 *parameter sig03           1.49e-18 ; bei 290nm JPL2006
140 parameter sigC10          0 ; bei 210nm UV Atlas (geschätzt)
141 *parameter sigC10          3E-19 ; bei 215nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
142 *parameter sigC10          4E-19 ; bei 220nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
143 *parameter sigC10          8.46E-19 ; bei 230nm UV Atlas (Johnston1969)
144 *parameter sigC10          1.91E-18 ; bei 240nm UV Atlas (Johnston1969)
145 *parameter sigC10          2.60E-18 ; bei 245nm JPL2011
146 *parameter sigC10          3.52E-18 ; bei 250nm JPL2011
147 *parameter sigC10          5.11E-18 ; bei 260nm JPL2011
148 *parameter sigC10          5.75E-18 ; bei 270nm JPL2011
149 *parameter sigC10          5.38E-18 ; bei 280nm JPL2011
150 *parameter sigC10          1.65E-18 ; bei 290nm JPL2011
151 parameter PhiC12          1.0 ;
152 * ----- ;
153
154 COMPILE GENERAL ;
155 M = (p/(8.314 * T)) * (101300/760) * (6.022E23/1E6) ; Teilchenkonzentration in Teilchen pro ccm
156 k1a = kifak*epsilon*7.68e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

```
157 k1b = k1fak*(1-epsilon)*7.68e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
158 k2a = k2fak*0.80*8.0e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
159 k2b = k2fak*(1-0.80)*8.0e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
160 zeta = zetafak/(1.81e-18*M+1) ; 1/(1.81[+-0.54]e-18*M+1) selbst gemessen
161 k3a = k3fak*(1-zeta)*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
162 k3b = k3fak*zeta*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
163 k4 = 1.9e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
164 k5 = 4.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
165 k6 = 1.8e-11*exp(360/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
166 k7 = 3.1e-12*exp(340/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
167 k8 = 1.4e12*exp(-3160/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods ; sehr ungenau
168 k9a = 5.2e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
169 k9b = 5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
170 k12 = 3.9e-12*exp(450/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
171
172 k30 = k30fak*1.4e-10*exp(-280/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
173 k31a = k31fak*(1-faktor)*2.85e-12*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
174 k31b = k31fak*faktor*2.85e-12*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
175 k32 = 5.5e-12*exp(155/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
176 k33 = 7.2e-14*exp(-1080/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
177 k34 = 3.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
178 k35 = 5.4e-12*exp(135/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
179 k36 = 5.2e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
180 k37 = 9.7e-15*exp(625/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
181 k38 = 2.4e12*exp(-7000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
182 k39a = 0.5*5.6e-15*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
183 k39b = 0.3*5.6e-15*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
184 k39c = 0.2*5.6e-15*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
185 k301 = 3.5e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods
186
187 k40 = 3.6e-12*exp(-1200/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
188 k41 = 1.7e-12*exp(-230/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
189 delta = deltafak*1.7*exp(-620/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
190 k42a = k42fak*(1-delta)*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
191 k42b = k42fak*delta*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
192 k43a = (1-0.06)*7.3e-12*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
193 k43b = 0.06*7.3e-12*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
194 k44 = 2.2e-12*exp(340/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
195
196 k50 = k50fak*1.40e-11 ; 5.2e-13*exp(980/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
197 k50a = (1-alpha-beta)*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods
198 k50b = beta*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods
199 k50c = alpha*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods
200 k51 = k51fak*1.60e-11 ; 2.9e-12*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
201 k52a = 5.7e-14*exp(750/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
202 k52b = 5.5e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
203 k53 = 1.11e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
204 k54 = 7.5e-12*exp(290/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
205
206 k60 = k60fak*3.45e-12*exp(270/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
207 LPL61 = 7.0E-31*(T/300)^-2.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods
208 HPL61 = 3.6E-11*(T/300)^-0.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods
209 k61 = (LPL61*M/(1+(LPL61*M/HPL61)))
210      *0.6*((1+(LOG10(LPL61*M/HPL61)))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
211 LPL62a = 1.8E-30*(T/300)^-3.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods
212 HPL62a = 2.8E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
213 k62a = (LPL62a*M/(1+(LPL62a*M/HPL62a)))
214      *0.6*((1+(LOG10(LPL62a*M/HPL62a)))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
215 LPL62b = 9.1E-32*(T/300)^-3.9 ; siehe Ratenkonstanten.ods
216 HPL62b = 4.2E-11*(T/300)^-0.5 ; siehe Ratenkonstanten.ods
217 k62b = (LPL62b*M/(1+(LPL62b*M/HPL62b)))
218      *0.6*((1+(LOG10(LPL62b*M/HPL62b)))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
219 k63 = 2.5e-12*exp(260/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
220 *k64 = 2.5e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
221 *k65 = 2.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
222 LPL66 = 2.3E-29*(T/300)^-2.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods
223 HPL66 = 3.8E-11*(T/300)^-0.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods
224 k66 = (LPL66*M/(1+(LPL66*M/HPL66)))
```

```

225      *0.6@((1+(LOG10(LPL66*M/HPL66))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
226 LPL67a = 5.3E-29*(T/300)^-4.4 ; siehe Ratenkonstanten.ods
227 HPL67a = 1.9E-11*(T/300)^-1.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods
228 k67a = (LPL67a*M/(1+(LPL67a*M/HPL67a)))
229      *0.6@((1+(LOG10(LPL67a*M/HPL67a))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
230 k67b = 9.6e-12*exp(-1150/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
231 k68 = 5.6e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods
232 k69 = 4.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
233
234 k70 = (1-betaH02)*k70fak*(2.2e-13*exp(600/T) + M*1.9e-33*exp(980/T)) ; siehe Ratenkonstanten.ods
235 k70a = betaH02*k70fak*(2.2e-13*exp(600/T) + M*1.9e-33*exp(980/T)) ; siehe Ratenkonstanten.ods
236 k71 = k71fak*4.8e-11*exp(250/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
237 k72 = 2.9e-12*exp(-160/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
238 LPL73a = 6.9E-31*(T/300)^-1.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods
239 HPL73a = 2.6E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
240 k73a = (LPL73a*M/(1+(LPL73a*M/HPL73a)))
241      *0.6@((1+(LOG10(LPL73a*M/HPL73a))**2)**-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods
242 k73b = 6.2e-14*(T/298)^2.6*exp(945/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
243 k74 = 2.7e-11*exp(224/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
244
245 ODDummy = -Dummy*SigRH*Laenge ;
246 ODR02 = R02*SigR02*Laenge ;
247 ODHOCH202 = HOCH202*sigHOCH202*Laenge ;
248 ODH02 = H02*sigH02*Laenge ;
249 OD03 = O3*sigO3*Laenge ;
250 ODC10 = C10*sigC10*Laenge ;
251 ODR00H = HOCH2C002H*sigR00H*Laenge + HOCH202H*sigHOCH200H*Laenge ;
252 ODR0H = HOCH2C02H*sigR0H*Laenge ;
253 ODH202 = H202*sigH202*Laenge ;
254 OD = ODR02 + ODH02 + OD03 + ODC10 + ODR00H + ODH202 + ODHOCH202 ;
255 OD = OD + ODR0H + ODDummy ;
256 LIF = OH/x ;
257
258 ** ;
259 COMPILE INITIAL ;
260 Nphot = ((mJoule/1000)*lambda*1E-9)/(6.62618E-34*2.9979E8) ;
261 *NabsC12 = Nphot*(1-EXP(-sigC12*C12i*Laenge))/Laenge ;
262 NabsC12 = Nphot*(1-EXP(-sigC12*C12i)) ;
263 C1 = NabsC12 * PhiC12 * 2.0 ; 2 C1 pro Photon --- Kettenstart ---
264 C12 = C12i - NabsC12 * PhiC12 ;
265 HOCH2CHO = HOCH2CHOi ;
266 H3COH = H3COHi ;
267 O2 = O2i ;
268 NO = NOi ;
269 NO2 = NO2i ;
270
271 ** ;
272 COMPILE EQUATIONS ;
273 * ----- Glycolaldehyd ----- ;
274 % k1a : HOCH2CHO + C1 = HOCH2CO + HCl + Dummy ; 0.65*7.54e-11 ; Bacher2001 (0.64*7.3e-11 ; Niki1987 naja)
275 % k1b : HOCH2CHO + C1 = HOCHCHO + HCl + Dummy ; 0.35*7.54e-11 ; Bacher2001 (1-0.64)*7.3e-11 ; Niki1987 naja
276 % k2a : HOCH2CHO + OH = HOCH2CO + H2O + Dummy ; 0.80*8.0e-12 ; IUPAC2007
277 % k2b : HOCH2CHO + OH = HOCHCHO + H2O + Dummy ; (1-0.80)*8.0e-12 ; IUPAC2007
278 % k3a : HOCH2CO + O2 = R02 ; (1-?)*5.1e-12 ; analog Acetyl in IUPAC2006
279 % k3b : HOCH2CO + O2 = OH ; ?*5.1e-12 ; analog Acetyl in IUPAC2006
280 % k4 : HOCHCHO + O2 = HCOCHO + H02 ; 1.9e-11 ; analog Hydroxyethyl in IUPAC2003
281 % k5 : HOCH2CO + C12 = HOCH2C0C1 + C1 ; 4.3e-11 ; analog Acetyl in Tyndall1999
282 % k6 : HOCHCHO + C12 = HOCC1HCHO + C1 ; 6e-11 ; 1.8e-11*exp(360/T) analog Methoxymethyl Maricq1997a
283 % k7 : HCOCHO + OH = HCOCO + H2O ; 9.7e-12 ; 3.1e-12*exp(340/T) ; IUPAC2008
284 % k8 : HCOCO = HCO + CO ; 1.4e12*exp(-3160/T) ; Orlando2001
285 % k9a : HCOCO + O2 = H02 + CO + CO ; 5.2e-12 ; analog HCO in IUPAC2006
286 % k9b : HCOCO + O2 = HCOC002 ; 5.1e-12 ; analog Acetyl in IUPAC2006
287 % k12 : HOCH2CO + HOCH2CO = HOCH2C0C0C0H2OH ; 3.9e-12*exp(450/T) analog Acetyl Maricq1996
288 * ----- Methanol ----- ;
289 % k30 : H3COH + C1 = H2COH ; 5.5e-11 ; 1.4e-10*exp(-280/T) ; IUPAC2008
290 % k31a : H3COH + OH = H2COH + H2O ; (1-0.15)*9.0e-13 ; (1-0.15)*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
291 % k31b : H3COH + OH = H3CO + H2O ; 0.15*9.0e-13 ; 0.15*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
292 % k32 : H2COH + O2 = H02 + HCHO ; 9.7e-12 ; 5.5e-12*exp(155/T) ; IUPAC2008

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

```

293 % k33 : H3CO + O2 = H02 + HCHO ; 1.9e-15 ; 7.2e-14*exp(-1080/T) ; IUPAC2003
294 % k34 : H2COH + Cl2 = H2CClOH + Cl ; 3.0e-11 ; Mittel von Tyndall1999, Tyndall1993, Jenkin1988
295 % k35 : HCHO + OH = HCO + H2O ; 8.5e-12 ; 5.4e-12*exp(135/T) ; IUPAC2007
296 % k36 : HCO + O2 = H02 + CO ; 5.2e-12 ; IUPAC2006
297 % k37 : HCHO + H02 = HOCH2O2 ; 7.9e-14 ; 9.7e-15*exp(625/T) ; IUPAC2002
298 % k38 : HOCH2O2 = HCHO + H02 ; 150 ; 2.4e12*exp(-7000/T) ; IUPAC2005
299 % k39a : HOCH2O2 + H02 = HOCH2O2H + O2 ; 0.5*1.2e-11 ; 0.5*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
300 % k39b : HOCH2O2 + H02 = HCOOH + O2 + H2O ; 0.3*1.2e-11 ; 0.3*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
301 % k39c : HOCH2O2 + H02 = HOCH2O + O2 + OH ; 0.2*1.2e-11 ; 0.2*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
302 % k301 : HOCH2O + O2 = HCOOH + H02 ; 3.5e-14 ; Veyret1982
303 * ----- ClOx ----- ;
304 % k40 : Cl2 + OH = HOCl + Cl ; 6.5e-14 ; 3.6e-12*exp(-1200/T) ; IUPAC2007
305 % k41 : HCl + OH = H2O + Cl ; 7.8e-13 ; 1.7e-12*exp(-230/T) ; IUPAC2007
306 % k42a : Cl + H02 = HCl + O2 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; IUPAC2006
307 % k42b : Cl + H02 = ClO + OH ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; IUPAC2006
308 % k43a : ClO + OH = H02 + Cl ; (1-0.06)*2.0e-11 ; (1-0.06)*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
309 % k43b : ClO + OH = HCl + O2 ; 0.06*2.0e-11 ; 0.06*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
310 % k44 : ClO + H02 = HOCl + O2 ; 6.9e-12 ; 2.2e-12*exp(340/T) ; IUPAC2003
311 * ----- Peroxy ----- ;
312 % k50a : R02 + H02 = HOCH2COO2H + O2 ; 0.41*1.4e-11 ; analog AcO2 + H02 IUPAC2009
313 % k50b : R02 + H02 = HOCH2CO2H + O3 ; 0.15*1.4e-11 ; analog AcO2 + H02 IUPAC2009
314 % k50c : R02 + H02 = H2COH + CO2 + O2 + OH ; 0.44*1.4e-11 ; analog AcO2 + H02 IUPAC2009
315 % k51 : R02 + R02 = H2COH + H2COH + CO2 + CO2 + O2 ; 1.6e-11 ; 2.9e-12*exp(500/T) ; analog AcO2
Selbstreaktion IUPAC2002
316 % k52a : HOCH2O2 + HOCH2O2 = HCOOH + H2COHOH + O2 ; 7.0e-13 ; 5.7e-14*exp(750/T) ; IUPAC2009
317 % k52b : HOCH2O2 + HOCH2O2 = HOCH2O + HOCH2O + O2 ; 5.5e-12 ; IUPAC2009
318 % k53 : R02 + HOCH2O2 = HOCH2O + H2COH + CO2 + O2 ; 1.11e-11 ; gemittelt aus AcO2 und HOCH2O2 Selbstr.
319 % k54 : NO + R02 = H2COH + CO2 + NO2 ; 2.0e-11 ; 7.5e-12*exp(290/T) ; analog AcO2 + NO IUPAC2002
320 * ----- NOx ----- ;
321 % k60 : NO + H02 = OH + NO2 ; 8.5e-12 ; 3.45e-12*exp(270/T) ; IUPAC2008
322 % k61 : NO + OH = HONO ; 100Torr,298K 1.76e-12 ; 200Torr,298K 3.08e-12 Sander2011
323 % k62a : NO2 + OH = HONO2 ; 100Torr,298K 3.45e-12 ; 200Torr,298K 5.33e-12 Sander2011
324 % k62b : NO2 + OH = HONO ; 100Torr,298K 2.74e-13 ; 200Torr,298K 5.31e-13 Sander2011
325 % k63 : HONO + OH = H2O + NO2 ; 6.0e-12 ; 2.5e-12*exp(260/T) ; IUPAC2007
326 * % k64 : NO + H2COH = HOCH2NO ; 2.5e-11 ; Pagsberg1989
327 * % k65 : NO2 + H2COH = HOCH2NO2 ; 2.3e-11 ; Pagsberg1989
328 % k66 : NO + H3CO = H3CONO ; 100Torr,298K 1.59e-11 ; 200Torr,298K 2.09e-11 Sander2011
329 % k67a : NO2 + H3CO = H3CONO2 ; 100Torr,298K 1.33e-11 ; 200Torr,298K 1.50e-11 Sander2011
330 % k67b : NO2 + H3CO = HCHO + HONO ; 9.6e-12*exp(-1150/T) ; IUPAC2003
331 % k68 : NO + HOCH2O2 = HOCH2O + NO2 ; 5.6e-12 ; IUPAC2009
332 % k69 : HOCH2O + NO = HOCH2ONO ; 4.0e-11 ; Veyret1982
333 * ----- HOx ----- ;
334 % k70 : H02 + H02 = H2O2 + O2 ; 1.6e-12+M*5.2e-32 ; 2.2e-13*exp(600/T)+M*1.9e-33*exp(980/T) ; IUPAC2001
335 % k70a : H02 + H02 = O3 ; 1.6e-12+M*5.2e-32 ; 2.2e-13*exp(600/T)+M*1.9e-33*exp(980/T) ; IUPAC2001
336 % k71 : H02 + OH = H2O + O2 ; 1.1e-10 ; 4.8e-11*exp(250/T) ; IUPAC2001
337 % k72 : H2O2 + OH = H2O + H02 ; 1.7e-12 ; 2.9e-12*exp(-160/T) ; IUPAC2001
338 % k73a : OH + OH = H2O2 ; 100Torr,298K 1.63e-12 ; 200Torr,298K 2.78e-12 Sander2011
339 % k73b : OH + OH = O + H2O ; 1.47e-12 ; 6.2e-14*(T/298)^2.6*exp(945/T) ; IUPAC2001
340 % k74 : O + H02 = OH + O2 ; 5.8e-11 ; 2.7e-11*exp(224/T) ; IUPAC2001
341 * ----- Diffusion ----- ;
342 % kD : OH = ;
343 % 0.82*kD : H02 = ;
344 % 0.80*kD : Cl = ;
345 % 0.75*kD : ClO = ;
346 % 0.80*kD : HCl = ;
347 % 0.83*kD : H3CO = ;
348 % 0.76*kD : NO2 = ;
349 % 0.84*kD : HCHO = ;
350 % 0.76*kD : HONO = ;
351 * ----- ;
352
353 ** ;
354 punch 9 ;
355 gstream 1 8 50 ;
356 ** ;
357 gstream 2 10 50 ;
358 ** ;
359 pstream 1 7 10 ;

```



```

360
361 ** ;
362 compile instant ;
363 open 7 "fit.sim" new ;
364 open 8 "fit.fat" new ;
365 open 9 "fit.fit" new ;
366 open 10 "fit.gra" new ;
367 ** ;
368
369 COMPILE BLOCK 3 ;
370 PSTREAM 3 ;
371 **
372 PSTREAM 3 7 10 ;
373 time OH H02 NO N02 HONO LIF ;
374 ** ;
375 when
376 1) time = 0 call header ;
377 2) time = 0.00000 + 0.000004*1000% call block 3 ;
378
379 ** ;
380 data 1e-5 ;
381 time LIF ;
382 range 0.004 ;
383 STERR 0.00001 ;
384
385 * HIER MESSDATEN
386
387 ** ;
388 vary alpha k50fak ;
389 BEGIN ;
390 STOP ;

```

Für die Neubestimmung der Ratenkonstante  $k_{23\text{HAP}}$  aus den Daten von BACHER et al.<sup>[77]</sup> wurde eine weitere Reaktion eingefügt, um die kontinuierliche Photolyse zu beschreiben:

```

j = 0.01 ;
% j : C12 = C1 + C1 ;

```

Des weiteren wurden an entsprechender Stelle die folgenden Parameter gesetzt:

```

parameter HOCH2CHOi      4E14 ;
parameter H3COHi        3.6E14 ;
parameter C12i          1e15 ;
parameter O2i           4.5e18 ;

```

## Eingabedatei für die Simulation der Reaktionen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ und $\text{HOCH}_2\text{H}_4\text{O}_2$ mit $\text{HO}_2$

```

1 variable C12 C1 HC1 C10 HOC1 ; C10x
2 variable OH H02 H2O H2O2 O O2 O3 ; Ox und H0x
3 variable NO N02 HONO HONO2 H0ONO ; NOx und NOy
4 variable AcH Ac H2CCHO R02 H2CO2CHO AcCl C1CH2CHO AcAc ; Acetaldehyd
5 variable H3CCHOH02 AcO2H AcOH CH3 H3CO2 H3CO2H ; Acetaldehyd
6 variable C2H6 C2H5 C2H5O2 C2H4 C2H5O C2H5O2H C2H5Cl C4H10 ; Ethan
7 variable C2H5OH H3CCHOH H2CCH2OH HEP H3CCHOHCl HOC2H4Cl ; Ethanol
8 variable HEPH HOC2H4OH HOC2H4O HOCH2CHO ; Ethanol
9 variable H3COH H2COH H3CO HCHO HCO H2CC1OH ; Methanol
10 variable HOCH2O2 HCOOH HOCH2O2H HOCH2O H2COH0H ; Formaldehyd-Assoziat
11 variable H3CONO H3CONO2 HOCH2NO HOCH2NO2 HOCH2ONO ; Nitrate und Nitrite
12 variable CO CO2 ;
13
14 * INITIAL CONCENTRATIONS ;
15 * ----- ;
16 parameter AcHi          0 ; 3.19E14 ;
17 parameter EtHi          0 ; 4.55E14 ;

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

```
18 parameter EtOHi          9.14E14 ;
19 parameter H3COHi        0 ; 4.33E15 ;
20 parameter Cl2i          2.416e15 ;
21 parameter O2i           3.46E17 ;
22 parameter NOi           0 ; 6.27E12 ;
23 parameter kifak          1 ; Cl + Acetaldehyd
24 parameter k2fak          1 ; OH + Acetaldehyd
25 parameter k20fak         1 ; Cl + Ethan
26 parameter k21fak         1 ; OH + Ethan
27 parameter k30fak         1 ; Cl + Methanol
28 parameter k31fak         1 ; OH + Methanol
29 parameter k42fak         1.0 ; Cl + H02
30 parameter deltaxfak      1 ; OH aus H02 + Cl
31 parameter k50fak         1.43 ; R02 + H02
32 parameter k51fak         1 ; R02 + R02
33 parameter k60fak         1 ; H02 + NO
34 parameter k70fak         1 ; H02 + H02
35 parameter k71fak         1 ; OH + H02
36 parameter kd             20 ;
37 parameter mJoule        1.962E1 ;          *mJoule pro Puls und qcm
38 parameter x             1.2341e13 ;
39 parameter k1 k2a k2b k3a k3b k4a k4b k5 k6 LPL7 HPL7 k7 ;
40 parameter k10 k11 k12 ;
41 parameter k20 k21 LPL22 HPL22 k22 k23 k24 k25 k26a k26b k27 ;
42 parameter k30 k31a k31b k32 k33 k34 k35 k36 k37 k38 ;
43 parameter k40 k41 k42a k42b k43a k43b k44 k45 ;
44 parameter k50 k50a k50b k50c k51 k52a k52b k53 k54a k54b k54c k55a k55b ;
45 parameter k56a k56b k57 k58a k58b k59 k501 k502 k503a k503b k503c ;
46 parameter k504a k504b k505 k506a k506b k506c k507a k507b k508 k509 ;
47 parameter k60 LPL61 HPL61 k61 LPL62a HPL62a k62a LPL62b HPL62b k62b ;
48 parameter k63 k64 k65 LPL66 HPL66 k66 LPL67a HPL67a k67a k67b k68 k69 ;
49 parameter k70 k71 k72 LPL73a HPL73a k73a k73b k74 k75 k76 ;
50 parameter k90a k90b k91a k91b k91c k92 k93a k93b k94 k95 k96 ;
51 parameter delta zeta zeta2 ;
52 parameter LIF OD ODR ODR02 ODH02 OD03 ODC10 ODR00H ODH202 ;
53 parameter lambda        355 ;
54 parameter faktor        0.15 ;
55 parameter k3fak          1 ; HOCH2CO + O2
56 parameter alpha         0.63 ; OH aus R02 + H02
57 parameter beta          0.15 ; O3 aus R02 + H02
58 parameter zetafak       1 ; OH aus R + O2
59 parameter alphaEtH      0 ; OH aus C2H5O2 + H02
60 parameter betaEtH       0 ; O3 aus C2H5O2 + H02
61 parameter alphaEtOH     0.02 ; OH aus HEP + H02
62 parameter betaEtOH      0 ; O3 aus HEP + H02
63 parameter zetaEtOH      0 ; OH aus H2CCH2OH + O2
64 parameter Laenge        132 ; cm
65 parameter p             200 ; Torr
66 parameter T             299.2 ; K
67 parameter M Nphot NabsCl2 ;
68 *parameter sigCl2        1.82E-19 ; 351 nm
69 parameter sigCl2        1.60E-19 ; 355 nm
70 parameter sigR00H       3.81e-19 ; bei 210nm AcO2H JPL2006
71 *parameter sigR00H       1.89e-19 ; bei 220nm AcO2H JPL2006
72 *parameter sigR00H       9.10e-20 ; bei 230nm AcO2H JPL2006
73 *parameter sigR00H       5.03e-20 ; bei 240nm AcO2H JPL2006
74 *parameter sigR00H       3.05e-20 ; bei 250nm AcO2H JPL2006
75 *parameter sigR00H       1.71e-20 ; bei 260nm AcO2H JPL2006
76 *parameter sigR00H       9.45e-21 ; bei 270nm AcO2H JPL2006
77 *parameter sigR00H       5.06e-21 ; bei 280nm AcO2H JPL2006
78 *parameter sigR00H       2.56e-21 ; bei 290nm AcO2H JPL2006
79 parameter sigH202       3.57e-19 ; bei 210nm JPL2006
80 *parameter sigH202       2.58e-19 ; bei 220nm JPL2006
81 *parameter sigH202       1.82e-19 ; bei 230nm JPL2006
82 *parameter sigH202       1.24e-19 ; bei 240nm JPL2006
83 *parameter sigH202       8.30e-20 ; bei 250nm JPL2006
84 *parameter sigH202       5.30e-20 ; bei 260nm JPL2006
85 *parameter sigH202       3.30e-20 ; bei 270nm JPL2006
```

---

```

86 *parameter sigH202          2.00e-20 ; bei 280nm JPL2006
87 *parameter sigH202          1.20e-20 ; bei 290nm JPL2006
88 parameter sigAc             1.48E-17 ; bei 210nm JPL2011
89 *parameter sigAc             1.40E-17 ; bei 220nm JPL2011
90 *parameter sigAc             7.90E-18 ; bei 230nm JPL2011
91 *parameter sigAc             2.83E-18 ; bei 240nm JPL2011
92 *parameter sigAc             6.66E-19 ; bei 250nm extrapoliert nach JPL2011
93 *parameter sigAc             0 ; über 260nm geschätzt
94 parameter sigR02            6.56E-18 ; bei 210nm JPL2011
95 *parameter sigR02            4.51E-18 ; bei 220nm JPL2011
96 *parameter sigR02            3.26E-18 ; bei 230nm JPL2011
97 *parameter sigR02            3.26E-18 ; bei 240nm JPL2011
98 *parameter sigR02            3.22E-18 ; bei 250nm JPL2011
99 *parameter sigR02            2.68E-18 ; bei 260nm JPL2011
100 *parameter sigR02           1.87E-18 ; bei 270nm JPL2011
101 *parameter sigR02           1.11E-18 ; bei 280nm JPL2011
102 *parameter sigR02           5.73E-19 ; bei 290nm JPL2011
103 parameter sigC2H502        1.95E-18 ; bei 210nm JPL2011
104 *parameter sigC2H502        3.19E-18 ; bei 220nm JPL2011
105 *parameter sigC2H502        4.18E-18 ; bei 230nm JPL2011
106 *parameter sigC2H502        4.52E-18 ; bei 240nm JPL2011
107 *parameter sigC2H502        4.12E-18 ; bei 250nm JPL2011
108 *parameter sigC2H502        3.24E-18 ; bei 260nm JPL2011
109 *parameter sigC2H502        2.22E-18 ; bei 270nm JPL2011
110 *parameter sigC2H502        1.36E-18 ; bei 280nm JPL2011
111 *parameter sigC2H502        7.46E-19 ; bei 290nm JPL2011
112 parameter siHEP            2.35E-18 ; bei 210nm Murrells1991
113 *parameter siHEP            3.16E-18 ; bei 220nm Murrells1991
114 *parameter siHEP            4.51E-18 ; bei 230nm Murrells1991
115 *parameter siHEP            4.94E-18 ; bei 240nm Murrells1991
116 *parameter siHEP            4.69E-18 ; bei 250nm Murrells1991
117 *parameter siHEP            4.28E-18 ; bei 260nm Murrells1991
118 *parameter siHEP            2.84E-18 ; bei 270nm Murrells1991
119 *parameter siHEP            2.05E-18 ; bei 280nm Murrells1991
120 *parameter siHEP            1.56E-18 ; bei 290nm Murrells1991
121 parameter sigH02           4.15E-18 ; bei 210nm JPL2006
122 *parameter sigH02           3.85E-18 ; bei 215nm JPL2006
123 *parameter sigH02           3.41E-18 ; bei 220nm JPL2006
124 *parameter sigH02           2.30E-18 ; bei 230nm JPL2006
125 *parameter sigH02           1.22E-18 ; bei 240nm JPL2006
126 *parameter sigH02           4.80E-19 ; bei 250nm JPL2006
127 *parameter sigH02           1.29E-19 ; bei 260nm JPL2006
128 *parameter sigH02           7.91E-20 ; bei 270nm UV Atlas geschätzt
129 *parameter sigH02           0 ; über 270nm JPL2006
130 parameter sig03            6.16e-19 ; bei 210nm JPL2006
131 *parameter sig03            1.99e-18 ; bei 220nm JPL2006
132 *parameter sig03            4.46e-18 ; bei 230nm JPL2006
133 *parameter sig03            8.02e-18 ; bei 240nm JPL2006
134 *parameter sig03            1.10e-17 ; bei 250nm JPL2006
135 *parameter sig03            1.09e-17 ; bei 260nm JPL2006
136 *parameter sig03            7.69e-18 ; bei 270nm JPL2006
137 *parameter sig03            4.06e-18 ; bei 280nm JPL2006
138 *parameter sig03            1.49e-18 ; bei 290nm JPL2006
139 parameter sigC10           0 ; bei 210nm UV Atlas (geschätzt)
140 *parameter sigC10           3E-19 ; bei 215nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
141 *parameter sigC10           4E-19 ; bei 220nm UV Atlas (Johnston1969, geschätzt)
142 *parameter sigC10           8.46E-19 ; bei 230nm UV Atlas (Johnston1969)
143 *parameter sigC10           1.91E-18 ; bei 240nm UV Atlas (Johnston1969)
144 *parameter sigC10           3.52E-18 ; bei 250nm JPL2006
145 *parameter sigC10           5.11E-18 ; bei 260nm JPL2006
146 *parameter sigC10           5.75E-18 ; bei 270nm JPL2006
147 *parameter sigC10           5.38E-18 ; bei 280nm JPL2006
148 *parameter sigC10           1.65E-18 ; bei 290nm JPL2006
149 parameter PhiC12           1.0 ;
150 * ----- ;
151
152 COMPILE GENERAL ;
153 M = (p/(8.314 * T)) * (101300/760) * (6.022E23/1E6) ; Teilchenkonzentration in Teilchen pro ccm

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

154 k1 = kifak\*8.00e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
155 k2a = k2fak\*0.95\*4.7e-12\*exp(345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
156 k2b = k2fak\*(1-0.95)\*4.7e-12\*exp(345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
157 zeta = zetafak/(9.30e-18\*M+1) ; 1/(9.30[+-2.5]e-18\*M+0.77[+-0.79]) selbst gemessen  
158 k3a = k3fak\*(1-zeta)\*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
159 k3b = k3fak\*zeta\*5.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
160 zeta2 = 0.375 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
161 k4a = (1-zeta2)\*2.4e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
162 k4b = zeta2\*2.4e-13 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
163 k5 = 4.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
164 k6 = 1.8e-11\*exp(360/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
165 LPL7 = 4.0E-31\*(T/300)^-3.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
166 HPL7 = 1.2E-12\*(T/300)^1.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
167 k7 = (LPL7\*M/(1+(LPL7\*M/HPL7)))  
168 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL7\*M/HPL7)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
169 k10 = 4.4e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
170 k11 = 2.3e13\*exp(-6925/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
171 k12 = 3.9e-12\*exp(450/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
172  
173 k20 = k20fak\*8.3e-11\*exp(-100/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
174 k21 = k21fak\*6.9e-12\*exp(-1000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
175 LPL22 = 1.5E-28\*(T/300)^-3.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
176 HPL22 = 8.0E-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
177 k22 = (LPL22\*M/(1+(LPL22\*M/HPL22)))  
178 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL22\*M/HPL22)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
179 k23 = 1.90e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
180 k24 = 1.51e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
181 k25 = 2.85e-10 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
182 k26a = 1.9e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
183 k26b = 2.3e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
184 k27 = 2.4e-14\*exp(-325/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
185  
186 k30 = k30fak\*1.4e-10\*exp(-280/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
187 k31a = k31fak\*(1-faktor)\*2.85e-12\*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
188 k31b = k31fak\*faktor\*2.85e-12\*exp(-345/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
189 k32 = 5.5e-12\*exp(155/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
190 k33 = 7.2e-14\*exp(-1080/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
191 k34 = 3.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
192 k35 = 5.4e-12\*exp(135/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
193 k36 = 5.2e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
194 k37 = 9.7e-15\*exp(625/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
195 k38 = 2.4e12\*exp(-7000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
196  
197 k40 = 3.6e-12\*exp(-1200/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
198 k41 = 1.7e-12\*exp(-230/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
199 delta = deltafak\*1.7\*exp(-620/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
200 k42a = k42fak\*(1-delta)\*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
201 k42b = k42fak\*delta\*4.4e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
202 k43a = (1-0.06)\*7.3e-12\*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
203 k43b = 0.06\*7.3e-12\*exp(300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
204 k44 = 2.2e-12\*exp(340/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
205 k45 = 6.2e-12\*exp(295/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
206  
207 k50 = k50fak\*5.2e-13\*exp(980/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
208 k50a = (1-alpha-beta)\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
209 k50b = beta\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
210 k50c = alpha\*k50 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
211 k51 = k51fak\*2.9e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
212 k52a = 5.7e-14\*exp(750/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
213 k52b = 5.5e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
214 k53 = 1.11e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
215 k54a = 0.5\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
216 k54b = 0.3\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
217 k54c = 0.2\*5.6e-15\*exp(2300/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
218 k55a = (1-7.184\*exp(-885/T))\*1.03e-13\*exp(365/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
219 k55b = 7.184\*exp(-885/T)\*1.03e-13\*exp(365/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
220 k56a = 0.9\*2.0e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
221 k56b = 0.1\*2.0e-12\*exp(500/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods

222 k57 = 3.28e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
223 k58a = (1 - 1/(1+498\*exp(-1160/T)))\*3.8e-13\*exp(780/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
224 k58b = 1/(1+498\*exp(-1160/T))\*3.8e-13\*exp(780/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
225 k59 = 3.5e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
226 k501 = 7.5e-12\*exp(290/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
227 k502 = 2.55e-12\*exp(380/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
228 k503a = (1-betaEtH-alphaEtH)\*6.4e-13\*exp(710/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
229 k503b = betaEtH\*6.4e-13\*exp(710/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
230 k503c = alphaEtH\*6.4e-13\*exp(710/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
231 k504a = 0.63\*7.6e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
232 k504b = 0.37\*7.6e-14 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
233 k505 = 3.14e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
234 k506a = (1-alphaEtOH-betaEtOH)\*1.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
235 k506b = betaEtOH\*1.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
236 k506c = alphaEtOH\*1.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
237 k507a = 0.5\*7.8e-14\*exp(1000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
238 k507b = 0.5\*7.8e-14\*exp(1000/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
239 k508 = 4.2e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
240 k509 = 9.1e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
241  
242 k60 = k60fak\*3.45e-12\*exp(270/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
243 LPL61 = 7.0E-31\*(T/300)^-2.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
244 HPL61 = 3.6E-11\*(T/300)^-0.1 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
245 k61 = (LPL61\*M/(1+(LPL61\*M/HPL61)))  
246 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL61\*M/HPL61)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
247 LPL62a = 1.8E-30\*(T/300)^-3.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
248 HPL62a = 2.8E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
249 k62a = (LPL62a\*M/(1+(LPL62a\*M/HPL62a)))  
250 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL62a\*M/HPL62a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
251 LPL62b = 9.1E-32\*(T/300)^-3.9 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
252 HPL62b = 4.2E-11\*(T/300)^-0.5 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
253 k62b = (LPL62b\*M/(1+(LPL62b\*M/HPL62b)))  
254 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL62b\*M/HPL62b)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
255 k63 = 2.5e-12\*exp(260/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
256 \*k64 = 2.5e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
257 \*k65 = 2.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
258 LPL66 = 2.3E-29\*(T/300)^-2.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
259 HPL66 = 3.8E-11\*(T/300)^-0.6 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
260 k66 = (LPL66\*M/(1+(LPL66\*M/HPL66)))  
261 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL66\*M/HPL66)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
262 LPL67a = 5.3E-29\*(T/300)^-4.4 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
263 HPL67a = 1.9E-11\*(T/300)^-1.8 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
264 k67a = (LPL67a\*M/(1+(LPL67a\*M/HPL67a)))  
265 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL67a\*M/HPL67a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
266 k67b = 9.6e-12\*exp(-1150/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
267 k68 = 5.6e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
268 k69 = 4.0e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
269  
270 k70 = k70fak\*(2.2e-13\*exp(600/T) + M\*1.9e-33\*exp(980/T)) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
271 k71 = k71fak\*4.8e-11\*exp(250/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
272 k72 = 2.9e-12\*exp(-160/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
273 LPL73a = 6.9E-31\*(T/300)^-1.0 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
274 HPL73a = 2.6E-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
275 k73a = (LPL73a\*M/(1+(LPL73a\*M/HPL73a)))  
276 \*0.6\*((1+(LOG10(LPL73a\*M/HPL73a)))\*\*2)\*\*-1) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
277 k73b = 6.2e-14\*(T/298)^2.6\*exp(945/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
278 k74 = 2.7e-11\*exp(224/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
279 k75 = 1.7e-12\*exp(-940/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
280 k76 = 2.03e-16\*(T/300)^4.57\*exp(693/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
281  
282 k90a = 0.92\*6.0e-11\*exp(155/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
283 k90b = 0.08\*6.0e-11\*exp(155/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
284 k91a = 0.9\*3.0e-12\*exp(20/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
285 k91b = 0.05\*3.0e-12\*exp(20/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
286 k91c = 0.05\*3.0e-12\*exp(20/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods  
287 k92 = 1.9e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
288 k93a = 3.0e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods  
289 k93b = zetaEtOH\*3.0e-12 ; siehe Ratenkonstanten.ods

## J FACSIMILE-Eingabedateien

```
290 k94 = 2.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
291 k95 = 2.3e-11 ; siehe Ratenkonstanten.ods
292 k96 = 2.4e-14*exp(-325/T) ; siehe Ratenkonstanten.ods
293
294 ODR = Ac*SigAc*Laenge ;
295 ODR02 = R02*SigR02*Laenge + C2H502*sigC2H502*Laenge ;
296 ODR02 = ODR02 + HEP*siHEP*Laenge ;
297 ODH02 = H02*sigH02*Laenge ;
298 OD03 = 03*sig03*Laenge ;
299 ODC10 = C10*sigC10*Laenge ;
300 ODR00H = Ac02H*sigR00H*Laenge + HOCH202H*sigR00H*Laenge ;
301 ODR00H = ODR00H + C2H502H*sigR00H*Laenge ;
302 ODH202 = H202*sigH202*Laenge ;
303 OD = ODR + ODR02 + ODH02 + OD03 + ODC10 + ODR00H + ODH202 ;
304 LIF = OH/x ;
305
306 ** ;
307 COMPILE INITIAL ;
308 Nphot = ((mJoule/1000)*lambda*1E-9)/(6.62618E-34*2.9979E8) ;
309 *NabsCl2 = Nphot*(1-EXP(-sigCl2*Cl2i*Laenge))/Laenge ;
310 NabsCl2 = Nphot*(1-EXP(-sigCl2*Cl2i)) ;
311 Cl = NabsCl2 * PhiCl2 * 2.0 ; 2 Cl pro Photon --- Kettenstart ---
312 Cl2 = Cl2i - NabsCl2 * PhiCl2 ;
313 AcH = AcHi ;
314 C2H6 = EtHi ;
315 C2H5OH = EtOHi ;
316 H3COH = H3COHi ;
317 O2 = O2i ;
318 NO = NOi ;
319 NO2 = NO2i ;
320
321 ** ;
322 COMPILE EQUATIONS ;
323 * ----- Acetaldehyd ----- ;
324 % k1 : AcH + Cl = Ac + HCl ; 8.00e-11 ; IUPAC2005
325 % k2a : AcH + OH = Ac + H2O ; 0.95*1.5e-11 ; 0.95*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
326 % k2b : AcH + OH = H2CCHO + H2O ; (1-0.95)*1.5e-11 ; (1-0.95)*4.7e-12*exp(345/T) ; IUPAC2009
327 % k3a : Ac + O2 = R02 ; (1-?)*5.1e-12 ; IUPAC2006 Highpressure Wert
328 % k3b : Ac + O2 = OH ; ?*5.1e-12 ; IUPAC2006 geschätzt Highpressure Wert
329 % k4a : H2CCHO + O2 = H2CO2CHO ; (1-0.375)*2.4e-13 ; Delbos2006, Butkovskaya2004
330 % k4b : H2CCHO + O2 = OH ; 0.375*2.4e-13 ; Delbos2006, Butkovskaya2004
331 % k5 : Ac + Cl2 = AcCl + Cl ; 4.3e-11 ; Tyndall1999
332 % k6 : H2CCHO + Cl2 = ClCH2CHO + Cl ; 6e-11 ; 1.8e-11*exp(360/T) ; analog Methoxymethyl Maricq1997a
333 % k7 : CH3 + O2 = H3CO2 ; Sander2011
334 % k10 : AcH + H02 = H3CCHOH02 ; 4.4e-14 ; Tomas2001
335 % k11 : H3CCHOH02 = AcH + H02 ; 2.3e13*exp(-6925/T) ; Tomas2001
336 % k12 : Ac + Ac = AcAc ; 3.9e-12*exp(450/T) ; Maricq1996
337 * ----- Ethan ----- ;
338 % k20 : C2H6 + Cl = C2H5 + HCl ; 5.90e-11 ; 8.3e-11*exp(-100/T) ; IUPAC2002
339 % k21 : C2H6 + OH = C2H5 + H2O ; 2.4e-13 ; 6.9e-12*exp(-1000/T) ; IUPAC2007
340 % k22 : C2H5 + O2 = C2H5O2 ; 100Torr,298K 6.97e-12 ; 200Torr,298K 7.22e-12 ; Sander2011
341 % k23 : C2H5 + O2 = C2H4 + H02 ; 100Torr,298K 1.90e-14 ; 760Torr,298K 3.80e-15 ; IUPAC2003
342 % k24 : C2H5 + Cl2 = C2H5Cl + Cl ; 1.51e-11 ; Mittel von Wallington1989, Kaiser1990 und Eskola2007
343 % k25 : C2H5 + Cl = C2H4 + HCl ; 2.85e-10 ; Maricq1993
344 % k26a : C2H5 + C2H5 = C4H10 ; 1.9e-11 ; Baulch2005
345 % k26b : C2H5 + C2H5 = C2H6 + C2H4 ; 2.3e-12 ; Baulch2005
346 % k27 : C2H50 + O2 = AcH + H02 ; 8.10e-15 ; 2.4e-14*exp(-325/T) ; IUPAC2003
347 * ----- Methanol ----- ;
348 % k30 : H3COH + Cl = H2COH ; 5.5e-11 ; 1.4e-10*exp(-280/T) ; IUPAC2008
349 % k31a : H3COH + OH = H2COH + H2O ; (1-0.15)*9.0e-13 ; (1-0.15)*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
350 % k31b : H3COH + OH = H3CO + H2O ; 0.15*9.0e-13 ; 0.15*2.85e-12*exp(-345/T) ; IUPAC2007
351 % k32 : H2COH + O2 = H02 + HCHO ; 9.7e-12 ; 5.5e-12*exp(155/T) ; IUPAC2008
352 % k33 : H3CO + O2 = H02 + HCHO ; 1.9e-15 ; 7.2e-14*exp(-1080/T) ; IUPAC2003
353 % k34 : H2COH + Cl2 = H2CC10H + Cl ; 3.0e-11 ; Mittel von Tyndall1999, Tyndall1993, Jenkin1988
354 % k35 : HCHO + OH = HCO + H2O ; 8.5e-12 ; 5.4e-12*exp(135/T) ; IUPAC2007
355 % k36 : HCO + O2 = H02 + CO ; 5.2e-12 ; IUPAC2006
356 % k37 : HCHO + H02 = HOCH202 ; 7.9e-14 ; 9.7e-15*exp(625/T) ; IUPAC2002
357 % k38 : HOCH202 = HCHO + H02 ; 150 ; 2.4e12*exp(-7000/T) ; IUPAC2005
```

```

358 * ----- C10x ----- ;
359 % k40 : C12 + OH = HOC1 + C1 ; 6.5e-14 ; 3.6e-12*exp(-1200/T) ; IUPAC2007
360 % k41 : HCl + OH = H2O + Cl ; 7.8e-13 ; 1.7e-12*exp(-230/T) ; IUPAC2007
361 % k42a : Cl + HO2 = HCl + O2 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; (1-1.7*exp(-620/T))*4.4e-11 ; IUPAC2006
362 % k42b : Cl + HO2 = ClO + OH ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; 1.7*exp(-620/T)*4.4e-11 ; IUPAC2006
363 % k43a : ClO + OH = HO2 + Cl ; (1-0.06)*2.0e-11 ; (1-0.06)*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
364 % k43b : ClO + OH = HCl + O2 ; 0.06*2.0e-11 ; 0.06*7.3e-12*exp(300/T) ; IUPAC2003
365 % k44 : ClO + HO2 = HOC1 + O2 ; 6.9e-12 ; 2.2e-12*exp(340/T) ; IUPAC2003
366 % k45 : ClO + NO = Cl + NO2 ; 1.7e-11 ; 6.2e-12*exp(295/T) ; IUPAC2003
367 * ----- Peroxy ----- ;
368 % k50a : RO2 + HO2 = AcO2H + O2 ; 0.41*1.4e-11 ; IUPAC2009
369 % k50b : RO2 + HO2 = AcOH + O3 ; 0.15*1.4e-11 ; IUPAC2009
370 % k50c : RO2 + HO2 = CH3 + CO2 + O2 + OH ; 0.44*1.4e-11 ; IUPAC2009
371 % k51 : RO2 + RO2 = CH3 + CH3 + CO2 + CO2 + O2 ; 1.6e-11 ; 2.9e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
372 % k52a : HOCH2O2 + HOCH2O2 = HC00H + H2COHOH + O2 ; 7.0e-13 ; 5.7e-14*exp(750/T) ; IUPAC2009
373 % k52b : HOCH2O2 + HOCH2O2 = HOCH2O + HOCH2O + O2 ; 5.5e-12 ; IUPAC2009
374 % k53 : RO2 + HOCH2O2 = CH3 + CO2 + HOCH2O + O2 ; 1.11e-11 ; gemittelt aus AcO2 und HOCH2O2 Selbstr.
375 % k54a : HOCH2O2 + HO2 = HOCH2O2H + O2 ; 0.5*1.2e-11 ; 0.5*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
376 % k54b : HOCH2O2 + HO2 = HC00H + O2 + H2O ; 0.3*1.2e-11 ; 0.3*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
377 % k54c : HOCH2O2 + HO2 = HOCH2O + O2 + OH ; 0.2*1.2e-11 ; 0.2*5.6e-15*exp(2300/T) ; IUPAC2009
378 % k55a : H3CO2 + H3CO2 = H3COH + HCHO + O2 ; (3.5e-13-1.3e-13) ; (1-7.184*exp(-885/T))*1.03e-13*exp(365/T) ;
IUPAC2002
379 % k55b : H3CO2 + H3CO2 = H3CO + H3CO + O2 ; 1.3e-13 ; 7.184*exp(-885/T)*1.03e-13*exp(365/T) IUPAC2002
380 % k56a : RO2 + H3CO2 = CH3 + CO2 + H3CO + O2 ; 0.9*1.1e-11 ; 0.9*2.0e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
381 % k56b : RO2 + H3CO2 = AcOH + HCHO + O2 ; 0.1*1.1e-11 ; 0.1*2.0e-12*exp(500/T) ; IUPAC2002
382 % k57 : HOCH2O2 + H3CO2 = HOCH2O + H3CO + O2 ; 3.28e-12 ; gemittelt aus H3CO2 und HOCH2O2 Selbstr.
383 % k58a : H3CO2 + HO2 = H3CO2H + O2 ; 0.9*5.2e-12 ; (1 - 1/(1+498*exp(-1160/T)))*3.8e-13*exp(780/T) ;
IUPAC2009
384 % k58b : H3CO2 + HO2 = HCHO + H2O + O2 ; 0.1*5.2e-12 ; (1/(1+498*exp(-1160/T)))*3.8e-13*exp(780/T) ;
IUPAC2009
385 % k59 : HOCH2O + O2 = HC00H + HO2 ; 3.5e-14 ; Veyret1982
386 % k501 : NO + RO2 = H2COH + CO2 + NO2 ; 2.0e-11 ; 7.5e-12*exp(290/T) ; IUPAC2002
387 % k502 : NO + C2H5O2 = C2H5O + NO2 ; 9.1e-12 ; 2.55e-12*exp(380/T) ; IUPAC2005 Nitratkanal nicht
berücksichtigt
388 % k503a : C2H5O2 + HO2 = C2H5O2H + O2 ; 6.9e-12 ; 6.4e-13*exp(710/T) ; IUPAC2011
389 % k503b : C2H5O2 + HO2 = C2H5OH + O3 ; 0*6.9e-12 ; 0*6.4e-13*exp(710/T) ; IUPAC2011
390 % k503c : C2H5O2 + HO2 = OH + C2H5O + O2 ; 0*6.9e-12 ; 0*6.4e-13*exp(710/T) ; IUPAC2011
391 % k504a : C2H5O2 + C2H5O2 = C2H5O + C2H5O + O2 ; 0.63*7.6e-14 ; IUPAC2011
392 % k504b : C2H5O2 + C2H5O2 = C2H5OH + AcH + O2 ; 0.37*7.6e-14 ; IUPAC2011
393 % k505 : HOCH2O2 + C2H5O2 = HOCH2O + C2H5O + O2 ; 3.14e-12 ; gemittelt aus C2H5O2 und HOCH2O2 Selbstr.
394 % k506a : HEP + HO2 = HEPH + O2 ; (1-alphaEtOH-betaEtOH)*1.3e-11 ; IUPAC2011
395 % k506b : HEP + HO2 = HOC2H4OH + O3 ; betaEtOH*1.3e-11 ; IUPAC2011
396 % k506c : HEP + HO2 = OH + HOC2H4O + O2 ; alphaEtOH*1.3e-11 ; IUPAC2011
397 % k507a : HEP + HEP = HOC2H4OH + HOCH2CHO + O2 ; 0.5*2.2e-12 ; 0.5*7.8e-14*exp(1000/T) IUPAC2002
398 % k507b : HEP + HEP = HOC2H4O + HOC2H4O + O2 ; 0.5*2.2e-12 ; 0.5*7.8e-14*exp(1000/T) IUPAC2002
399 % k508 : HEP + HOCH2O2 = HOC2H4O + HOCH2O + O2 ; 4.2e-12 ; gemittelt aus HEP und HOCH2O2 Selbstr.
400 % k509 : HEP + RO2 = HOC2H4O + CH3 + CO2 + O2 ; 9.1e-12 ; gemittelt aus HEP und AcO2 Selbstr.
401 % k502 : HEP + NO = HOC2H4O + NO2 ; 9.1e-12 ; 2.55e-12*exp(380/T) ; analog IUPAC2005 für EtO2
402 * ----- NOx ----- ;
403 % k60 : NO + HO2 = OH + NO2 ; 8.5e-12 ; 3.45e-12*exp(270/T) ; IUPAC2008
404 % k61 : NO + OH = HONO ; 100Torr,298K 1.76e-12 ; 200Torr,298K 3.08e-12 Sander2011
405 % k62a : NO2 + OH = HONO2 ; 100Torr,298K 3.45e-12 ; 200Torr,298K 5.33e-12 Sander2011
406 % k62b : NO2 + OH = HONO ; 100Torr,298K 2.74e-13 ; 200Torr,298K 5.31e-13 Sander2011
407 % k63 : HONO + OH = H2O + NO2 ; 6.0e-12 ; 2.5e-12*exp(260/T) ; IUPAC2007
408 * % k64 : NO + H2COH = HOCH2NO ; 2.5e-11 ; Pagsberg1989
409 * % k65 : NO2 + H2COH = HOCH2NO2 ; 2.3e-11 ; Pagsberg1989
410 % k66 : NO + H3CO = H3CONO ; 100Torr,298K 1.59e-11 ; 200Torr,298K 2.09e-11 Sander2011
411 % k67a : NO2 + H3CO = H3CONO2 ; 100Torr,298K 1.33e-11 ; 200Torr,298K 1.50e-11 Sander2011
412 % k67b : NO2 + H3CO = HCHO + HONO ; 9.6e-12*exp(-1150/T) ; IUPAC2003
413 % k68 : NO + HOCH2O2 = HOCH2O + NO2 ; 5.6e-12 ; IUPAC2009
414 % k69 : HOCH2O + NO = HOCH2ONO ; 4.0e-11 ; Veyret1982
415 * ----- HOx ----- ;
416 % k70 : HO2 + HO2 = H2O2 + O2 ; 1.6e-12+M*5.2e-32 ; 2.2e-13*exp(600/T)+M*1.9e-33*exp(980/T) ; IUPAC2001
417 % k71 : HO2 + OH = H2O + O2 ; 1.1e-10 ; 4.8e-11*exp(250/T) ; IUPAC2001
418 % k72 : H2O2 + OH = H2O + HO2 ; 1.7e-12 ; 2.9e-12*exp(-160/T) ; IUPAC2001
419 % k73a : OH + OH = H2O2 ; 100Torr,298K 1.63e-12 ; 200Torr,298K 2.78e-12 Sander2011
420 % k73b : OH + OH = O + H2O ; 1.47e-12 ; 6.2e-14*(T/298)^2.6*exp(945/T) ; IUPAC2001
421 % k74 : O + HO2 = OH + O2 ; 5.8e-11 ; 2.7e-11*exp(224/T) ; IUPAC2001

```

## J FACSIMILE-Eingabedateien

---

```
422      % k75      : OH + O3 = H02 + O2 ; 7.3e-14 ; 1.7e-12*exp(-940/T) ; IUPAC2001
423      % k76      : H02 + O3 = OH + O2 + O2 ; 2.0e-15 ; 2.03e-16*(T/300)^4.57*exp(693/T) ; IUPAC2001
424 * ----- Ethanol ----- ;
425      % k90a     : C1 + C2H5OH = HCl + H3CCHOH ; 0.92*1e-10 ; 0.92*6.0e-11*exp(155/T) ; IUPAC2008
426      % k90b     : C1 + C2H5OH = HCl + H2CCH2OH ; 0.08*1e-10 ; 0.28*exp(-350/T)*0.92*6.0e-11*exp(155/T) ; IUPAC2008
427      % k91a     : OH + C2H5OH = H2O + H3CCHOH ; 0.9*3.2e-12 ; 0.9*3.0e-12*exp(20/T) ; IUPAC2009
428      % k91b     : OH + C2H5OH = H2O + H2CCH2OH ; 0.05*3.2e-12 ; 0.05*3.0e-12*exp(20/T) ; IUPAC2009
429      % k91c     : OH + C2H5OH = H2O + C2H5O ; 0.05*3.2e-12 ; 0.05*3.0e-12*exp(20/T) ; IUPAC2009
430      % k92      : H3CCHOH + O2 = AcH + H02 ; 1.9e-11 ; IUPAC2003
431      % k93a     : H2CCH2OH + O2 = HEP ; 3.0e-12 ; IUPAC2003 andere Produkte?
432      % k93b     : H2CCH2OH + O2 = OH ; zetaEtOH*3.0e-12 ; IUPAC2003 andere Produkte?
433      % k94      : H3CCHOH + C12 = H3CCHOHCl + Cl ; 2.3e-11 ; geschätzt
434      % k95      : H2CCH2OH + C12 = HOC2H4Cl + Cl ; 2.3e-11 ; geschätzt
435      % k96      : HOC2H4O + O2 = HOCH2CHO + H02 ; 8.10e-15 ; 2.4e-14*exp(-325/T) ; analog C2H5O IUPAC2003
436 * ----- Diffusion ----- ;
437      % 0.7*kD   : R02 = ;
438      % 0.76*kD  : H3CO2 = ;
439      % kD       : OH = ;
440      % 0.82*kD  : H02 = ;
441      % 0.80*kD  : C1 = ;
442      % 0.75*kD  : C1O = ;
443      % 0.80*kD  : HCl = ;
444      % 0.83*kD  : H3CO = ;
445      % 1.02*kD  : CH3 = ;
446      % 0.76*kD  : NO2 = ;
447      % 0.84*kD  : HCHO = ;
448      % 0.76*kD  : HONO = ;
449 * ----- ;
450
451 ** ;
452 punch 9 ;
453 gstream 1 8 50 ;
454 ** ;
455 gstream 2 10 50 ;
456 ** ;
457 pstream 1 7 10 ;
458
459 ** ;
460 compile instant ;
461 open 7 "fit.sim" new ;
462 open 8 "fit.fat" new ;
463 open 9 "fit.fit" new ;
464 open 10 "fit.gra" new ;
465 ** ;
466
467 COMPILE BLOCK 3 ;
468 PSTREAM 3 ;
469 ** ;
470 PSTREAM 3 7 10 ;
471 time OH H02 NO NO2 HONO LIF ;
472 ** ;
473 when
474 1) time = 0 call header ;
475 2) time = 0.00000 + 0.000004*1000% call block 3 ;
476
477 ** ;
478 data 1e-5 ;
479 time LIF ;
480 range 0.004 ;
481 STERR 0.00001 ;
482
483 * HIER MESSDATEN
484
485 ** ;
486 vary alphaEtOH ;
487 BEGIN ;
488 STOP ;
```



# Abbildungsverzeichnis

0.1	OH-Recycling während des oxidativen Abbaus organischer Spurenstoffe . . . . .	2
1.1	Postulierte Übergangszustände der Zerfallsreaktionen von $\text{RO}_4\text{H}$ . . . . .	8
1.2	Ausschnitt aus der Potentialhyperfläche des Systems $\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$ . . . . .	12
1.3	Vereinfachtes Schema der OH-initiierten Spurenstoff-Oxidation . . . . .	14
2.1	Absorptionsspektren der drei verwendeten Radikalstarter . . . . .	21
2.2	Konzentrationsbestimmung mittels IR-Spektrensummation . . . . .	27
2.3	Zeitliche Abläufe einer TAS-Messung . . . . .	30
2.4	Für LIF relevante Zustände und Übergänge von OH und OD . . . . .	32
2.5	Zeitliche Abläufe einer LIF-Messung . . . . .	33
2.6	Histogramm der Ergebnisse einer MONTE-CARLO-Simulation . . . . .	37
3.1	Der experimentelle Aufbau . . . . .	40
3.2	Vereinfachte Darstellung der Gasmischeinheit . . . . .	41
3.3	Darstellung der Reaktor-Längenmaße und der Excimerlaser-Divergenz . . . . .	44
3.4	Das neue LIF-System . . . . .	46
4.1	Beispielhaftes FTIR-Eichspektrum . . . . .	52
4.2	Schematische Darstellung der Diffusionsproblematik . . . . .	53
4.3	Experimentell bestimmte Werte von $k_D$ für TAS und LIF . . . . .	54
4.4	TAS-Profile und Simulationen zur Bestimmung von $c[\text{Cl}](t_0)$ . . . . .	57
4.5	LIF-Profil sowie Simulation zur Bestimmung des LIF-Eichfaktors $f_{\text{Eich}}$ . . . . .	58
4.6	OH-LIF-Profile zur $\zeta$ -Bestimmung für Reaktion $\text{R3b}_{\text{AcH}}$ . . . . .	61
4.7	OH-LIF-Profile zur $\zeta$ -Bestimmung für Reaktion $\text{R3b}_{\text{HAH}}$ . . . . .	63
4.8	Auftragung des inversen Verzweigungsverhältnisses von R3b gegen $c[\text{M}]$ . . . . .	64
5.1	TAS-Profile und Fitkurven zur $\sigma_{\text{UV}}$ -Bestimmung bei verschiedenen $\lambda_{\text{TAS}}$ . . . . .	68
5.2	UV-Absorptionsspektrum von $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ . . . . .	69
5.3	OH-Zeitprofil für die Bestimmung von $k_{1\text{AcP}}$ und $\alpha_{\text{AcP}}$ . . . . .	74
5.4	Darstellung der Problematik des überschüssigen OH nahe $t_0$ . . . . .	75
5.5	Darstellung der Problematik des überschüssigen OH nahe $t_0$ . . . . .	76
5.6	Häufigkeitsverteilungen der Einzelergebnisse für $\alpha_{\text{AcP}}$ , $k_{1\text{AcP}}$ und $k_{1\text{aAcP}}$ . . . . .	78
5.7	Auftragung von $k_{1\text{aAcP}}$ gegen ausgewählte Parameter . . . . .	79
5.8	MONTE-CARLO-Simulation des in Abb. 5.3 vorgestellten Experimentes . . . . .	80

5.9	Experimente zur Bestimmung des H <sub>3</sub> COD-Deuterierungsgrades . . . . .	83
5.10	OH-Zeitprofil für die Bestimmung von $k1_{AcP, iso}$ und $\alpha_{AcP, iso}$ . . . . .	84
5.11	UV-Querschnitte wichtiger Spezies in Experimenten zur $\gamma_{AcP}$ -Bestimmung . . . . .	86
5.12	TAS-Zeitprofil bei $\lambda_{TAS} = 260 \text{ nm}$ für die Bestimmung von $\gamma_{AcP}$ . . . . .	87
5.13	Ergebnisse der $\gamma_{AcP}$ -Bestimmungen . . . . .	88
6.1	OH-Zeitprofil für die Bestimmung von $k1_{HAP}$ und $\alpha_{HAP}$ . . . . .	96
6.2	Häufigkeitsverteilung der Einzelergebnisse für $k1_{HAP}$ . . . . .	98
6.3	Ergebnisse der Einzelexperimente zur Bestimmung von $\alpha_{HAP}$ und $k1_{HAP}$ . . . . .	99
6.4	Auftragung von $k1_{HAP}$ gegen ausgewählte Parameter . . . . .	100
6.5	TAS-Profile und Fitkurven zur $\sigma_{UV}$ -Bestimmung bei verschiedenen $\lambda_{TAS}$ . . . . .	101
6.6	Vom JPL empfohlene UV-Absorptionsspektren von HAH, AcH und AcO <sub>2</sub> H . . . . .	101
6.7	UV-Absorptionsspektrum von HOCH <sub>2</sub> C(O)O <sub>2</sub> . . . . .	102
6.8	TAS-Zeitprofil bei $\lambda_{TAS} = 250 \text{ nm}$ für die Bestimmung von $\gamma_{HAP}$ . . . . .	104
6.9	Ergebnisse der $\gamma_{HAP}$ -Bestimmungen . . . . .	105
6.10	Reevaluation der relativen Ratenmessung von BACHER et al. für $k23_{HAH}$ . . . . .	106
6.11	Geeichtes OH-Zeitprofil für die Bestimmung von $\alpha_{EtP}$ . . . . .	110
6.12	Geeichtes OH-Zeitprofil für die Bestimmung von $\alpha_{HEP}$ . . . . .	114
6.13	Ergebnisse der $\alpha_{HEP}$ -Bestimmungen . . . . .	115
E.1	TAS-Profil bei hoher initialer Radikaldichte . . . . .	134
E.2	TAS-Profil bei niedriger initialer Radikaldichte . . . . .	136
G.1	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von <i>n</i> -Butanal . . . . .	139
G.2	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Ethanal . . . . .	139
G.3	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Ethandial . . . . .	140
G.4	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von 4-Hydroxybutanon . . . . .	140
G.5	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Hydroxyethanal . . . . .	141
G.6	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Propanal . . . . .	141
G.7	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Propanon . . . . .	142
G.8	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von 3-Methylbutanal . . . . .	142
G.9	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Methylpropanal . . . . .	143
G.10	IR-Gasphasen-Absorptionsspektrum von Trifluoriodmethan . . . . .	143
H.1	UV-Gasphasen-Absorptionsspektrum von HO <sub>2</sub> . . . . .	144
H.2	UV-Gasphasen-Absorptionsspektrum von H <sub>3</sub> CC(O)O <sub>2</sub> (AcP) . . . . .	145
H.3	UV-Gasphasen-Absorptionsspektrum von HOC <sub>2</sub> C(O)O <sub>2</sub> (HAP) . . . . .	145

# Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die verwendeten Radikalvorläufer . . . . .	24
2.2	Zusammenstellung der verschiedenen Experimente . . . . .	35
4.1	Experimentell bestimmte Werte für $k_M/k_Z$ . . . . .	65
5.1	Parametrisierung des UV-Absorptionsspektrums von AcP . . . . .	70
5.2	Wichtige Parameter der Experimente zur Bestimmung von $k1_{AcP}$ und $\alpha_{AcP}$ . . . . .	78
5.3	Experimentell bestimmte Werte für $k1_{AcP}$ und $\alpha_{AcP}$ . . . . .	81
5.4	Wichtige Parameter der Experimente zur Bestimmung von $\alpha_{AcP, iso}$ und $k1_{AcP, iso}$ . . . . .	85
5.5	Wichtige Parameter der Experimente zur Bestimmung von $\gamma_{HAP}$ . . . . .	86
5.6	Vergleich der Ergebnisse der ersten Studie mit den Literaturdaten . . . . .	89
6.1	Wichtige Parameter der Experimente zur Bestimmung von $k1_{HAP}$ und $\alpha_{HAP}$ . . . . .	97
6.2	Experimentell bestimmte Werte für $k1_{HAP}$ und $\alpha_{HAP}$ . . . . .	99
6.3	Parametrisierungen des UV-Absorptionsspektrums von HAP . . . . .	103
6.4	Wichtige Parameter der Experimente zur Bestimmung von $\gamma_{HAP}$ . . . . .	104
6.5	Wichtige Parameter der Experimente zur $\alpha_{HEP}$ -Bestimmung . . . . .	113
6.6	Ratenkonstanten und Verzweigungsverhältnisse der Reaktion R1 für alle im Verlauf der vorliegenden Arbeit untersuchten C <sub>2</sub> -Peroxyradikale . . . . .	116
7.1	Zusammenstellung der in dieser Arbeit bestimmten Parameter von Reaktion R1 für alle untersuchten chemischen Systeme . . . . .	123
A.1	Literaturdaten zu den Reaktionen ausgewählter RO <sub>2</sub> mit HO <sub>2</sub> . . . . .	128
C.1	Ratenkonstanten wichtiger Deaktivierungswege für Cl( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ) . . . . .	131
F.1	Reinheitsgrade und Anbieter aller verwendeten Chemikalien . . . . .	137
H.1	Parametrisierungen der UV-Absorptionsspektren von AcP und HAP . . . . .	144
I.1	Variationsgrenzen der Eingangsparameter aller MONTE-CARLO-Simulationen . . . . .	146

# Abkürzungsverzeichnis

6-311G(2d,d,p)	. Triple Zeta-Basissatz mit mehreren Polarisationsfunktionen
6-311G(d,p)	.... Triple Zeta-Basissatz mit d- bzw. p-Polarisationsfunktionen
<i>Abs</i>	..... <i>Absorbanz</i>
<i>OD</i>	..... <i>Optische Dichte</i>
<i>pptv</i>	..... <i>parts per trillion by volume: Teilchen pro 10<sup>12</sup> Teilchen</i>
AcH	..... Ethanal (Acetaldehyd) H <sub>3</sub> CCHO
AcP	..... Acetylperoxy H <sub>3</sub> CC(O)O <sub>2</sub>
B3LYP	..... BECKE, <i>three</i> -parameter, LEE-YANG-PARR: Eine Hybridmethode, die auf der Dichtefunktionaltheorie basiert
BBO	..... Beta Barium Borat
eMs	..... entfernbarer Metallspiegel
EtH	..... Ethan: C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
EtOH	..... Ethanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
EtP	..... Ethylperoxy C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
FTIR	..... FOURIER-Transformations-IR-Spektroskopie
GABRIEL	..... Guyanas atmosphere-biosphere exchange and radicals intensive experiment with the learjet: Flugzeug-gestützte Messkampagne über den tropischen Regenwäldern und Meeren von Guyana, Surinam und Französisch Guyana
ges	..... <i>gesamt</i>
HAH	..... Hydroxyethanal (Glycolaldehyd) HOCH <sub>2</sub> CHO
HAP	..... Hydroxyacetylperoxy HOCH <sub>2</sub> C(O)O <sub>2</sub>
HEP	..... Hydroxyethylperoxy HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
HMP	..... Hydroxymethylperoxy HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
HO <sub>x</sub>	..... Summe von OH und HO <sub>2</sub>
IUPAC	..... International union of pure and applied chemistry: In der vorliegenden Arbeit bezieht sich diese Abkürzung gewöhnlich auf das Subcommittee for gas kinetic data evaluation <a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
JPL	..... Jet propulsion laboratory: In der vorliegenden Arbeit bezieht sich diese Abkürzung auf die aktuelle vom JPL veröffentlichte Evaluation <sup>[37]</sup> .
LIF	..... Laser-induzierte Fluoreszenz
M	..... Ein molekularer Stoßpartner
MeOD	..... Methanol-OD H <sub>3</sub> COD
MeOH	..... Methanol H <sub>3</sub> COH
MeP	..... Methylperoxy H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>

NO <sub>x</sub> .....	Summe der beiden Stickoxide NO und NO <sub>2</sub>
Pd .....	<i>Photodiode</i>
PDA .....	<i>Photodiodenarray</i>
PLP .....	<i>Pulsed Laser Photolysis</i> : Gepulste Laserphotolyse
PMT .....	<i>Photomultiplier tube</i> : Photoelektrisches Element mit Sekundärelektronenvervielfacher
R <sub>{-H}</sub> .....	Ein oxidiertes organisches Spurenstoff
R <sub>{-H}</sub> <sup>(=O)</sup> .....	R <sub>{-H}</sub> oder R <sub>{-H}</sub> <sup>=O</sup>
R <sub>{-H}</sub> <sup>=O</sup> .....	Ein oxidiertes organisches Spurenstoff
RH .....	Ein organisches Spurenstoff
RK .....	Reaktionskammer
RO <sub>4</sub> H .....	Ein Hydrotetroxid
RO <sub>x</sub> .....	Summe aller RO und RO <sub>2</sub>
RO <sub>2</sub> .....	Ein organisches Peroxyradikal
RO <sub>2</sub> H .....	Ein Hydroperoxid bzw. eine Persäure
SAR .....	<i>Structure activity relationship</i> – engl. für Struktur-Reaktivitäts-Beziehung
SHG .....	<i>Secondary harmonic generation</i> : Frequenzverdopplung
SIM .....	<i>Simulation</i>
SR .....	<i>Stoßrelaxation</i>
TAS .....	<i>Transient Absorption Spectroscopy</i> : Absorptionsspektroskopie transienter Spezies
THG .....	<i>Tertiary harmonic generation</i> : Frequenzverdreifung
UV .....	<i>Ultraviolett</i>
VIS .....	Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes
VUV .....	<i>Vakuum-UV</i> : UV-Licht mit Wellenlängen < 200 nm, da Licht ungefähr ab dieser Wellenlänge von Luft absorbiert wird.
zÜZ .....	zyklischer Übergangszustand
ÜZ .....	Übergangszustand

# Literaturverzeichnis

- [1] P. C. Harley, R. K. Monson, and M. T. Lerdau. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants. *Oecologia*, 118:109, 1999.
- [2] T. D. Sharkey, A. E. Wiberley, and A. R. Donohue. Isoprene emission from plants: Why and how. *Ann. Bot.-London*, 101(1):5, 2008.
- [3] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts Jr. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications*. Academic Press San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, 2000.
- [4] J. Lelieveld, T. M. Butler, J. N. Crowley, T. J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M. G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli, and J. Williams. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, 452(7188):737, 2008.
- [5] A. T. Archibald. Biogeochemistry: Wake-up call for isoprene emissions. *Nat. Geosci.*, 4:659, 2011.
- [6] D. E. Heard and M. J. Pilling. Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere. *Chem. Rev.*, 103(12):5163, 2003.
- [7] D. Taraborrelli, M. G. Lawrence, J. N. Crowley, T. J. Dillon, C. B. M. Groß, L. Vereecken, and J. Lelieveld. Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests. *Nat. Geosci.*, 5(3):190, 2012.
- [8] K. D. Lu, F. Rohrer, F. Holland, H. Fuchs, B. Bohn, T. Brauers, C. C. Chang, R. Häseler, M. Hu, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, S. R. Lou, S. Nehr, M. Shao, L. M. Zeng, A. Wahner, Y. H. Zhang, and A. Hofzumahaus. Observation and modelling of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Pearl River Delta 2006: A missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 12:1541, 2012.
- [9] J. J. Orlando and G. S. Tyndall. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: An overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.*, 41(19):6294, 2012.
- [10] T. M. Butler, D. Taraborrelli, C. B. H. Fischer, H. Harder, M. Martinez, J. Williams, M. G. Lawrence, and J. Lelieveld. Improved simulation of isoprene oxidation chemistry with the ECHAM5/MESy chemistry-climate model: lessons from the GABRIEL airborne field campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(16):4529, 2008.
- [11] M. Martinez, H. Harder, D. Kubistin, M. Rudolf, H. Bozem, G. Eerdeken, H. Fischer, T. Klüpfel, C. Gurk, R. Königstedt, U. Parchatka, C. L. Schiller, A. Stickler, J. Williams, and J. Lelieveld. Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: Airborne measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(8):3759, 2010.

- [12] M. P. Sulbaek Andersen, M. D. Hurley, T. J. Wallington, J. C. Ball, J. W. Martin, D. A. Ellis, and S. A. Mabury. Atmospheric chemistry of  $C_2F_5CHO$ : Mechanism of the  $C_2F_5C(O)O_2 + HO_2$  reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 381:14, 2003.
- [13] M. D. Hurley, J. C. Ball, T. J. Wallington, M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, D. A. Ellis, J. W. Martin, and S. A. Mabury. Atmospheric chemistry of  $n-C_xF_{2x+1}CHO$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ): Fate of  $n-C_xF_{2x+1}C(O)$  radicals. *J. Phys. Chem. A*, 110(45):12443, 2006.
- [14] A. S. Hasson, G. S. Tyndall, and J. J. Orlando. A product yield study of the reaction of  $HO_2$  radicals with ethyl peroxy ( $C_2H_5O_2$ ), acetyl peroxy ( $CH_3C(O)O_2$ ), and acetonyl peroxy ( $CH_3C(O)CH_2O_2$ ) radicals. *J. Phys. Chem. A*, 108(28):5979, 2004.
- [15] M. E. Jenkin, M. D. Hurley, and T. J. Wallington. Investigation of the radical product channel of the  $CH_3C(O)O_2 + HO_2$  reaction in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(24):3149, 2007.
- [16] T. J. Dillon and J. N. Crowley. Direct detection of OH formation in the reactions of  $HO_2$  with  $CH_3C(O)O_2$  and other substituted peroxy radicals. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(2):4877, 2008.
- [17] M. E. Jenkin, M. D. Hurley, and T. J. Wallington. Investigation of the radical product channel of the  $CH_3C(O)CH_2O_2 + HO_2$  reaction in the gas phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(29):4274, 2008.
- [18] M. E. Jenkin, M. D. Hurley, and T. J. Wallington. Investigation of the radical product channel of the  $CH_3OCH_2O_2 + HO_2$  reaction in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, 114(1):408, 2010.
- [19] A. S. Hasson, G. S. Tyndall, J. J. Orlando, S. Singh, S. Q. Hernandez, S. Campbell, and Y. Ibarra. Branching ratios for the reaction of selected carbonyl-containing peroxy radicals with hydroperoxy radicals. *J. Phys. Chem. A*, 116(24):6264, 2012.
- [20] A. S. Hasson, K. T. Kuwata, M. C. Arroyo, and E. B. Petersen. Theoretical studies of the reaction of hydroperoxy radicals ( $HO_2\cdot$ ) with ethyl peroxy ( $CH_3CH_2O_2\cdot$ ), acetyl peroxy ( $CH_3C(O)O_2\cdot$ ), and acetonyl peroxy ( $CH_3C(O)CH_2O_2\cdot$ ) radicals. *J. Photochem. Photobiol., A*, 176(1-3):218, 2005.
- [21] H. Hou, L. Deng, J. Li, and B. Wang. A systematic computational study of the reactions of  $HO_2$  with  $RO_2$ :? The  $HO_2 + CH_2ClO_2$ ,  $CHCl_2O_2$ , and  $CCl_3O_2$  reactions. *J. Phys. Chem. A*, 109(41):9299, 2005.
- [22] T. J. Dillon, C. B. M. Groß, and J. N. Crowley. *in Vorbereitung*.
- [23] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, and F. Zabel. Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atmos. Environ., Part A*, 26(10):1805, 1992.

- [24] H. Hou and B. Wang. A systematic computational study on the reactions of HO<sub>2</sub> with RO<sub>2</sub>: The HO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(CD<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) and HO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>FO<sub>2</sub> reactions. *J. Phys. Chem. A*, 109(3):451, 2005.
- [25] H. Hou, J. Li, X. Song, and B. Wang. A systematic computational study of the reactions of HO<sub>2</sub> with RO<sub>2</sub>: The HO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> reaction. *J. Phys. Chem. A*, 109(49):11206, 2005.
- [26] G. K. Moortgat, B. Veyret, and R. Lesclaux. Kinetics of the reaction of HO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> in the temperature-range 253 K-368 K. *Chem. Phys. Lett.*, 160(4):443, 1989.
- [27] G. A. Russell. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 79(14):3871, 1957.
- [28] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, and M. E. Jenkin. FTIR product study of the reaction of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, 211(1):41, 1993.
- [29] Es handelt sich um einen Wert aus der Doktorarbeit von BRIDIER. (Bridier, I., Bordeaux, 07.1991), der von BRIDIER et al. zitiert wird<sup>[105]</sup>.
- [30] T. J. Wallington, M. D. Hurley, W. F. Schneider, J. Sehested, and O. J. Nielsen. Mechanistic study of the gas-phase reaction of CH<sub>2</sub>FO<sub>2</sub> radicals with HO<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, 218(1-2):34, 1994.
- [31] M. E. Jenkin, R. A. Cox, G. D. Hayman, and L. J. Whyte. Kinetic study of the reactions CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> using molecular modulation spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 84(7):913, 1988.
- [32] V. Catoire, R. Lesclaux, W. F. Schneider, and T. J. Wallington. Kinetics and mechanisms of the self-reactions of CCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CHCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals and their reactions with HO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, 100(34):14356, 1996.
- [33] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbach. FTIR study of the kinetics and mechanism for chlorine-atom-initiated reactions of acetaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 89(4):588, 1985.
- [34] M. A. Crawford, T. J. Wallington, J. J. Szente, and M. M. Maricq. Kinetics and mechanism of the acetylperoxy + HO<sub>2</sub> reaction. *J. Phys. Chem. A*, 103(3):365, 1999.
- [35] C. E. Reeves and S. A. Penkett. Measurements of peroxides and what they tell us. *Chem. Rev.*, 103(12):5199, 2003.
- [36] M. E. Jenkin and K. C. Clemitshaw. Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmos. Environ.*, 34(16):2499, 2000.



- [37] S. P. Sander, J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, V. L. Orkin, and P. H. Wine. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies – Evaluation number 16. *JPL Publication*, 10-6:1, 2011.
- [38] L. J. Carpenter, P. S. Monks, B. J. Bandy, S. A. Penkett, I. E. Galbally, and C. P. Meyer. A study of peroxy radicals and ozone photochemistry at coastal sites in the northern and southern hemispheres. *J. Geophys. Res.*, 102(D21):25417, 1997.
- [39] F. Paulot, D. Wunch, J. D. Crouse, G. C. Toon, D. B. Millet, P. F. DeCarlo, C. Vigouroux, N. M. Deutscher, G. González Abad, J. Notholt, T. Warneke, J. W. Hannigan, C. Warneke, J. A. de Gouw, E. J. Dunlea, M. De Mazière, D. W. T. Griffith, J. L. Jimenez, and P. O. Wennberg. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(5):1991, 2011.
- [40] E. Hellpointner and S. Gäb. Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature*, 337(6208):631, 1989.
- [41] M. Lee, B. G. Heikes, and D. W. O’Sullivan. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review. *Atmos. Environ.*, 34(21):3475, 2000.
- [42] Y. Matsumi, K. Tonokura, and M. Kawasaki. Fine-structure branching ratios and Doppler profiles of  $\text{Cl}(^2\text{P}_J)$  photofragments from photodissociation of the chlorine molecule near and in the ultraviolet region. *J. Chem. Phys.*, 97(2):1065, 1992.
- [43] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:981, 2007.
- [44] G. S. Tyndall, J. J. Orlando, and C. S. Kegley-Owen. Rate coefficients for quenching of  $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$  by various atmospheric gases. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(18):3055, 1995.
- [45] G. Ondrey, N. van Veen, and R. Bersohn. The state distribution of OH radicals photodissociated from  $\text{H}_2\text{O}_2$  at 193 and 248 nm. *J. Chem. Phys.*, 78(6):3732, 1983.
- [46] C. Maul and K.-H. Gericke. Photo induced three body decay. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 16(1):1, 1997.
- [47] A. I. Chichinin. Measurement of  $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$  quantum yield for the photodissociation of NOCl, ICl,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$  and  $\text{COCl}_2$ . *Chem. Phys. Lett.*, 209(5-6):459, 1993.
- [48] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:3625, 2006.

- [49] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, page 48. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 5. überarbeitete auflage edition, 1995.
- [50] T. J. Dillon, D. Hölscher, V. Sivakumaran, A. Horowitz, and J. N. Crowley. Kinetics of the reactions of HO with methanol (210-351 K) and with ethanol (216-368 K). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(2):349, 2005.
- [51] D. J. Creasey, D. E. Heard, and J. D. Lee. 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. *Geophys. Res. Lett.*, 27(11):1651, 2000.
- [52] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 3. edition, 2001.
- [53] R. Engleman Jr. Accurate wavenumbers of the  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$  (0,0) and (1,0) bands of OH and OD. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 12(9):1347, 1972.
- [54] A. R. Curtis and W. P. Sweetenham. Facsimile, AERE, Report R-12805, 1987.
- [55] A. A. Boyd, E. Villenave, and R. Lesclaux. Self- and cross-reactions of  $\beta$ -hydroxyperoxy radicals of relevance to tropospheric monoterpene oxidation: structure-activity relationships for rate coefficients. *Atmos. Environ.*, 37(20):2751, 2003.
- [56] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. 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.*, 4:1461, 2004.
- [57] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, and T. J. Wallington. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV - gas phase reactions of organic halogen species. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(15):4141, 2008.
- [58] G. H. Jirka. *Einführung in die Hydromechanik*, chapter 8, page 178. Universitätsverlag Karlsruhe, 2007.
- [59] Bruker Optik GmbH, Wikingerstraße 13, 76189 Karlsruhe. Opus für windows nt 2.06.
- [60] S. S. Brown, R. K. Talukdar, and A. R. Ravishankara. Reconsideration of the rate constant for the reaction of hydroxyl radicals with nitric acid. *J. Phys. Chem. A*, 103(16):3031, 1999.
- [61] S. A. Carl, T. Ingham, G. K. Moortgat, and J. N. Crowley. OH kinetics and photochemistry of HNO<sub>3</sub> in the presence of water vapor. *Chem. Phys. Lett.*, 341(1 - 2):93, 2001.

- [62] E. A. Mason and L. Monchick. Transport properties of polar-gas mixtures. *J. Chem. Phys.*, 36(10):2746, 1962.
- [63] Y. Liu, A. V. Ivanov, and M. J. Molina. Temperature dependence of OH diffusion in air and He. *Geophys. Res. Lett.*, 36:L03816, 2009.
- [64] G. S. Tyndall, R. A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G. K. Moortgat, M. J. Pilling, A. R. Ravishankara, and T. J. Wallington. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. *J. Geophys. Res.*, 106(D11):12157, 2001.
- [65] G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, and M. D. Hurley. Pressure dependence of the rate coefficients and product yields for the reaction of  $\text{CH}_3\text{CO}$  radicals with  $\text{O}_2$ . *Int. J. Chem. Kinet.*, 29(9):655, 1997.
- [66] M. A. Blitz, D. E. Heard, and M. J. Pilling. OH formation from  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$ : A convenient experimental marker for the acetyl radical. *Chem. Phys. Lett.*, 365(5-6):374, 2002.
- [67] J. Lee, C.-J. Chen, and J. W. Bozelli. Thermochemical and kinetic analysis of the acetyl radical ( $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{O}$ ) +  $\text{O}_2$  reaction system. *J. Phys. Chem. A*, 106(31):7155, 2002.
- [68] N. I. Butkovskaya, A. Kukui, and G. Le Bras. Branching fractions for  $\text{H}_2\text{O}$  forming channels of the reaction of OH radicals with acetaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, 108(7):1160, 2004.
- [69] M. T. B. Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price, and P. W. Seakins. OH formation from the  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{O}_2$  reaction: An experimental marker for the propionyl radical. *Chem. Phys. Lett.*, 408(4-6):232, 2005.
- [70] H. Hou, A. Li, H. Hu, Y. Li, H. Li, and B. Wang. Mechanistic and kinetic study of the  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$  reaction. *J. Chem. Phys.*, 122:224304, 2005.
- [71] S. A. Carr, M. T. Baeza-Romero, M. A. Blitz, M. J. Pilling, D. E. Heard, and P. W. Seakins. OH yields from the  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$  reaction using an internal standard. *Chem. Phys. Lett.*, 445(4-6):108, 2007.
- [72] S. A. Carr, D. R. Glowacki, C.-H. Liang, M. T. Baeza-Romero, M. A. Blitz, M. J. Pilling, and P. W. Seakins. Experimental and modeling studies of the pressure and temperature dependences of the kinetics and the OH yields in the acetyl +  $\text{O}_2$  reaction. *J. Phys. Chem. A*, 115(6):1069, 2011.
- [73] G. S. Tyndall, T. A. Staffelbach, J. J. Orlando, and J. G. Calvert. Rate coefficients for the reactions of OH radicals with methylglyoxal and acetaldehyde. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27(10):1009, 1995.
- [74] M. Wollenhaupt, S. A. Carl, A. Horowitz, and J. N. Crowley. Rate coefficients for reaction of OH with acetone between 202 and 395 K. *J. Phys. Chem. A*, 104(12):2695, 2000.

- [75] R. Karunanandan, D. Hölscher, T. J. Dillon, A. Horowitz, J. N. Crowley, L. Vereecken, and J. Peeters. Reaction of HO with glycolaldehyde, HOCH<sub>2</sub>CHO: Rate coefficients (240-362 K) and mechanism. *J. Phys. Chem. A*, 111(5):897, 2007.
- [76] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and M. D. Hurley. Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanisms for the chlorine-atom- and hydroxyl-radical-initiated oxidation of glycolaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 91(8):2174, 1987.
- [77] C. Bacher, G. S. Tyndall, and J. J. Orlando. The atmospheric chemistry of glycolaldehyde. *J. Atmos. Chem.*, 39(2):171, 2001.
- [78] R. K. Talukdar, M. E. Davis, L. Zhu, A. R. Ravishankara, and J. B. Burkholder. Poster auf dem 19th international symposium on gas kinetics, orleans, france, 2006. zitiert von CARR et al.<sup>[72]</sup>.
- [79] V. Sivakumaran and J. N. Crowley. Reaction between OH and CH<sub>3</sub>CHO – part 2. Temperature dependent rate coefficients (201-348 K). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(1):106, 2003.
- [80] D. Marić, J. P. Burrows, R. Meller, and G. K. Moortgat. A study of the UV-visible absorption spectrum of molecular chlorine. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 70(3):205., 1993.
- [81] K. M. Hickson and L. F. Keyser. A kinetic and product study of the Cl + HO<sub>2</sub> reaction. *J. Phys. Chem. A*, 109(31):6887, 2005.
- [82] W. A. Payne, J. Brunning, M. B. Mitchell, and L. J. Stief. Kinetics of the reactions of atomic chlorine with methanol and the hydroxymethyl radical with molecular oxygen at 298 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 20(1):63, 1988.
- [83] Y. Bedjanian, V. Riffault, G. Le Bras, and G. Poulet. Kinetics and mechanism of the OH and OD reactions with BrO. *J. Phys. Chem. A*, 105(25):6154, 2001.
- [84] C. C. Kircher and S. P. Sander. Kinetics and mechanism of HO<sub>2</sub> and DO<sub>2</sub> disproportionations. *J. Phys. Chem.*, 88(10):2082, 1984.
- [85] J.-P. Le Crâne, M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, and E. Villenave. A reinvestigation of the kinetics and the mechanism of the CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction using both experimental and theoretical approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(18):2163, 2006.
- [86] A. Tomas, E. Villenave, and R. Lesclaux. Reactions of the HO<sub>2</sub> radical with CH<sub>3</sub>CHO and CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> in the gas phase. *J. Phys. Chem. A*, 105(14):3505, 2001.
- [87] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, L. Vereecken, and J. Peeters. The atmospheric chemistry of the acetonyoxy radical. *J. Phys. Chem. A*, 104(49):11578, 2000.
- [88] Y.-N. Lee, X. Zhou, and K. Hallock. Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 100(D12):25933, 1995.

- [89] Y.-N. Lee, X. Zhou, L. I. Kleinman, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, P. H. Daum, L. Newman, W. G. Keigley, M. W. Holdren, C. W. Spicer, V. Young, B. Fu, D. D. Parrish, J. Holloway, J. Williams, J. M. Roberts, T. B. Ryerson, and F. C. Fehsenfeld. Atmospheric chemistry and distribution of formaldehyde and several multioxygenated carbonyl compounds during the 1995 Nashville/Middle Tennessee Ozone Study. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 103(D17):22449, 1998.
- [90] A. Tomas, E. Villenave, and R. Lesclaux. Kinetics of the  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$  radical decomposition: Temperature and pressure dependences. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(6):1165, 2000.
- [91] J.-P. Le Crâne, E. Villenave, M. D. Hurley, T. J. Wallington, and J. C. Ball. Atmospheric chemistry of propionaldehyde: Kinetics and mechanisms of reactions with OH radicals and Cl atoms, UV spectrum, and self-reaction kinetics of  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  radicals at 298 K. *J. Phys. Chem. A*, 109(51):11837, 2005.
- [92] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure – III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, chapter III, 3, page 417. D.van Nostrand company, Inc. Princeton, New Jersey, New York, London, Toronto, 1966.
- [93] I. J. Simpson, M. P. Sulbaek Andersen, S. Meinardi, L. Bruhwiler, N. J. Blake, D. Helmig, F. Sherwood Rowland, and D. R. Blake. Long-term decline of global atmospheric ethane concentrations and implications for methane. *Nature*, 488:490, 2012.
- [94] M. T. B. Romero, M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. Price, P. W. Seakins, and L. Wang. Photolysis of methylethyl, diethyl and methylvinyl ketones and their role in the atmospheric  $\text{HO}_x$  budget. *Faraday Discuss.*, 130(0):73, 2005.
- [95] M. T. Raventós-Duran, C. J. Percival, M. R. McGillen, P. D. Hamer, and D. E. Shallcross. Kinetics and branching ratio studies of the reaction of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2$  using chemical ionisation mass spectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(31):4338, 2007.
- [96] T. P. Murrells, M. E. Jenkin, S. J. Shalliker, and G. D. Hayman. Laser flash photolysis study of the UV spectrum and kinetics of reactions of  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$  radicals. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(15):2351, 1991.
- [97] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, M. Bilde, C. Ferronato, T. J. Wallington, L. Vereecken, and J. Peeters. Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethene. *J. Phys. Chem. A*, 102(42):8116, 1998.
- [98] M. E. Jenkin and G. D. Hayman. Kinetics of reactions of primary, secondary and tertiary  $\beta$ -hydroxy peroxy radicals. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(13):1911, 1995.
- [99] I. Barnes, K. H. Becker, and L. Ruppert. FTIR product study of the self-reaction of  $\beta$ -hydroxyethyl peroxy radicals. *Chem. Phys. Lett.*, 203(2-3):295, 1993.

- [100] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbach. An FTIR study of mechanisms for the HO radical initiated oxidation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the presence of NO: Detection of glycolaldehyde. *Chem. Phys. Lett.*, 80(3):499, 1981.
- [101] M. E. Jenkin and R. A. Cox. Kinetics study of the reactions IO + NO<sub>2</sub> + M → IONO<sub>2</sub> + M, IO + IO → products and I + O<sub>3</sub> → IO + O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, 89(1):192, 1985.
- [102] A. A. Boyd, P.-M. Flaud, N. Daugey, and R. Lesclaux. Rate constants for RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reactions measured under a large excess of HO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A*, 107(6):818, 2003.
- [103] M. E. Jenkin, G. D. Hayman, T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. C. Ball, O. J. Nielsen, and T. Ellermann. Kinetic and mechanistic study of the self-reaction of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals at room temperature. *J. Phys. Chem.*, 97(45):11712, 1993.
- [104] O. Horie and G. K. Moortgat. Reactions of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> radicals with CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> between 263 and 333 K. A product study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(22):3305, 1992.
- [105] I. Bridier, B. Veyret, R. Lesclaux, and M. E. Jenkin. Flash photolysis study of the UV spectrum and kinetics of the reactions of the acetylperoxy radical. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 89(16):2993, 1993.
- [106] F. Taketani, K. Takahashi, Y. Matsumi, and T. J. Wallington. Kinetics of the reactions of Cl<sup>\*</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) and Cl(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) atoms with CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, and *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH at 295 K. *J. Phys. Chem. A*, 109(17):3935, 2005.
- [107] A. I. Chichinin. Chemical properties of electronically excited halogen atoms X(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (X = F, Cl, Br, I). *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 35(2):869, 2006.
- [108] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbach. An FTIR study of the mechanism for the gas phase reaction between HO<sub>2</sub> radicals. *Chem. Phys. Lett.*, 73(1):43, 1980.
- [109] B. Veyret, R. Lesclaux, M. T. Rayez, J. C. Rayez, R. A. Cox, and G. K. Moortgat. Kinetics and mechanism of the photo-oxidation of formaldehyde. 1. Flash photolysis study. *J. Phys. Chem.*, 93(6):2368, 1989.
- [110] T. L. Nguyen, L. Vereecken, and J. Peeters. Theoretical study of the HOCH<sub>2</sub>OO· + HO<sub>2</sub>· reaction: Detailed molecular mechanisms of the three reaction channels. *Z. Phys. Chem.*, 224(7-8):1081, 2010.
- [111] R. Volkamer, P. Spietz, J. Burrows, and U. Platt. High-resolution absorption cross-section of glyoxal in the UV-VIS and IR spectral ranges. *J. Photochem. Photobiol. A*, 172(1):35, 2005.

# Danksagung

aus Datenschutzgründen entfernt

# Lebenslauf

aus Datenschutzgründen entfernt