



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut II: Troposphäre

***Modellierung atmosphärisch-chemischer
Reaktionen in der Tageslicht-Atmosphären-
Simulationskammer SAPHIR***

Matthias Karl

***Modellierung atmosphärisch-chemischer
Reaktionen in der Tageslicht-Atmosphären-
Simulationskammer SAPHIR***

Matthias Karl

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4140
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut II: Troposphäre Jül-4140
D 6 (Diss., Münster, Univ., 2004)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Zusammenfassung

Die Anwesenheit des sehr reaktiven Hydroxylradikals (OH) in der Troposphäre (den unteren zehn Kilometern der Atmosphäre) ist von großer Bedeutung für den Abbau natürlich vorkommender und durch menschliche Aktivitäten eingebrachter Spurengase. Der Abbau flüchtiger organischer Substanzen (engl. *volatile organic compounds*, VOC) mit dem OH leitet eine komplexe Folge chemischer Reaktionen ein, bei der unter Beteiligung der Stickoxide (NO_x , $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) und intensiver Sonnenstrahlung Ozon (O_3) entstehen kann. Erhöhte Ozonkonzentrationen in der planetaren Grenzschicht (den unteren ein bis zwei Kilometer der Troposphäre) stellen eine Gesundheitsgefahr für den Menschen dar und führen zu Pflanzenschäden. Ein wichtiger Vorläufer des Ozons ist das aus der Vegetation emittierte Isopren. Verglichen mit anderen VOC besitzt Isopren die global gemittelt höchste Emissionsrate. Zusammen mit seiner großen Reaktivität gegenüber dem OH-Radikal führt dies zu der besonderen atmosphärischen Relevanz des Isoprens. Ein Hauptprodukt der Isoprenoxidation ist Formaldehyd (HCHO), das eine Quelle für HO_x -Radikale (Zusammenfassung von OH und Hydrogenperoxiradikalen (HO_2)) ist.

In der Tageslicht-Atmosphärenkammer SAPHIR können unterschiedliche Luftmassen definierter chemischer Zusammensetzung unter Bedingungen (Sonnenlicht, Temperatur und Druck), die denen der Atmosphäre ähnlich sind, untersucht werden. Ein wichtiger Vorteil von SAPHIR ist die Möglichkeit der Untersuchung von kinetischen Parametern, wie Geschwindigkeitskonstanten, bei troposphärischen Mischungsverhältnissen der Reaktanten. Zur Planung von photochemischen Experimenten in SAPHIR mit dem Ziel der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wurde die Methode der Sensitivitätsanalyse angewendet. Wandquellen für salpetrige Säure (HONO) und HCHO können einen starken Einfluss auf die Gasphasenchemie haben. Für diese Quellen wurden Abhängigkeiten untersucht und funktionale Zusammenhänge aus den gemessenen zeitlichen Anstiegen der Substanzen abgeleitet. In Experimenten zum photochemischen Abbau des HCHO wurde die mit der spektralradiometrischen Methode bestimmte Photolysefrequenz des HCHO bestätigt. Die in dieser Arbeit bestimmte Reaktionskonstante von HCHO mit OH ist im Rahmen der Fehler konsistent mit der derzeit gültigen Empfehlung. Basierend auf einem chemischen Mechanismus der Isoprenoxidation, welcher empfohlene Werte kinetischer Parameter und Reaktionspfade enthält, wurde ein detailliertes Schema zur Behandlung der Oxidationsprodukte Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) entwickelt. In Experimenten zur Oxidation des Isoprens wurden aus Messungen von Isopren, OH und O_3 Geschwindigkeitskonstanten der Initialisierungsreaktionen bestimmt. Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein. Im Vergleich mit der Literatur wurden in der OH-induzierten Oxidation des Isopren in Gegenwart von NO_x höhere Produktausbeuten von MACR und MVK gefunden, während die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktion mit dem OH-Radikal um circa 20 % niedriger waren. Die troposphärische Relevanz dieser Ergebnisse wurde mit einem photochemischen Szenario, das eine belastete Luftmasse über stadtnahen Waldgebieten simuliert, untersucht. Es zeigte sich, dass MACR und MVK eine wichtige Senke für OH-Radikale sind.

Abstract

The abundance of the highly reactive hydroxyl radical (OH radical) in the troposphere (lower 10 kilometers of the atmosphere) is of great importance for the removal of both naturally occurring trace gases and those brought in by human activities. Ozone (O_3) is formed in a complex reaction sequence during the OH-induced degradation of volatile organic compounds (VOC) involving nitrogen oxides (NO_x , $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) and solar radiation. Elevated levels of ozone mixing ratios in the planetary boundary layer (lower up to two kilometers of the troposphere) represent a serious hazard for human health and vegetation. Isoprene, a volatile organic compound released by vegetation, plays an important role in the formation of ozone. Its high reactivity towards the OH radical in conjunction with its large global emission rate renders isoprene a compound of outstanding importance in the atmosphere. Formaldehyde (HCHO) is a major product from isoprene oxidation and represents a substantial source for HO_x radicals (combined OH radicals and hydrogen peroxy radicals (HO_2)).

The atmosphere simulation chamber SAPHIR provides the opportunity to investigate different air masses with defined chemical compositions under conditions (sun light, temperature and pressure) comparable to the atmosphere. An important advantage of SAPHIR is the possibility to study kinetic parameters (for example rate constants) from the gas-phase oxidation of VOC at tropospheric mixing ratios of reactants. The method of sensitivity analysis is employed to develop an experimental design for chamber experiments exploring rate constants in SAPHIR. Chamber sources for gaseous nitrous acid (HONO) and HCHO can have a strong impact on gas-phase chemistry. Parameterisations for these chamber sources were derived from the measured temporal increase of the respective compounds. Time dependent concentration profiles of HCHO from chamber experiments investigating the photochemical removal of HCHO were analysed. Analysis of the chemical balance of HCHO supplied evidence for the correctness of the spectralradiometric method used for the determination of photolysis frequencies of HCHO. The rate constant of HCHO with the OH radical, determined in this work, is within the error limits of the actually recommended value.

Based on a current chemical scheme for the degradation of isoprene, which embodies recent kinetic data and reaction pathways, a detailed pattern for the treatment of the isoprene oxidation products methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK) was developed. In experiments investigating the OH-induced and O_3 -induced oxidation, rate constants were determined for the initial steps, using measured concentrations of isoprene, OH and O_3 . The determined values are in accordance with literature values. In comparison with literature values of OH-induced oxidation of isoprene in the presence of NO_x , higher product yields were derived for MACR and MVK, while the rate constants of their OH-reactions were lower for about 20 %. The tropospheric relevance of these results was investigated using a photochemical scenario which represents a polluted air mass over a close-to-the-city forest area. It was concluded that MACR and MVK provide an important sink for OH radicals.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung des Formaldehyds	4
1.2	Bedeutung von Isopren	6
1.3	Kinetische Studien in SAPHIR	8
1.4	Überblick	10
2	Chemie der Troposphäre	13
2.1	Chemische Kinetik der Gasphase	13
2.2	Ozonbildung	21
2.3	Der troposphärische Isoprenabbau	26
2.4	Chemiemechanismen	31
3	Technische Beschreibung der Kammer	35
3.1	Charakterisierung der Kammer	35
3.1.1	Technische Parameter	35
3.1.2	Verdünnung	36
3.1.3	Kammerquellen und -senken	36
3.1.4	Messinstrumente an der Kammer	38
3.1.5	Durchmischung und Transport	38
3.2	Das Boxmodell EASY	41
3.3	Kammereigenschaften im Modell	42
4	Experimentdesign	45
4.1	Sensitivitätsanalyse	45
4.1.1	Methoden der Sensitivitätsanalyse	47
4.1.2	Berechnung von lokalen Sensitivitätskoeffizienten	49
4.1.3	Auswahl der Methode	51
4.1.4	Stichprobenauswahl	52
4.2	Anwendung der Sensitivitätsanalyse	53
4.3	Programm zum Experimentdesign	60
4.3.1	Beschreibung des Programms SER	61
4.3.2	Experimententwürfe	63

5	Kammerquellen	67
5.1	Auswertungsverfahren	67
5.2	Kammerquelle für salpetrige Säure	69
5.2.1	Reaktionen von HONO in der Atmosphäre	69
5.2.2	Mechanismusvorschläge der Literatur	70
5.2.3	Experimentelle Bestimmung	75
5.3	Kammerquelle für Formaldehyd	83
6	Photochemie des Formaldehyds	89
6.1	Konzept für Experimente	89
6.2	Planung und Durchführung der Experimente	90
6.2.1	Experiment zur Gesamtphotolysefrequenz	90
6.2.2	Experiment zum radikalischen Kanal der Photolyse	93
6.2.3	Experiment zur Reaktion mit dem OH-Radikal	95
6.3	Ergebnisse und Diskussion	96
6.3.1	Photolyse von Formaldehyd	96
6.3.2	Untersuchung des radikalischen Photolysekanals	99
6.3.3	Reaktion des OH-Radikal mit Formaldehyd	105
7	Abbau des Isoprens	109
7.1	Planung und Durchführung der Experimente	109
7.1.1	Experimente zur OH-induzierten Oxidation von Isopren	109
7.1.2	Experimente zur Ozonolyse von Isopren	114
7.2	Ergebnisse kinetischer Studien	114
7.3	Produkte der Isoprenoxidation mit OH	119
7.4	Bilanz des OH-Radikals	125
7.5	Einfluss auf die Chemie der Troposphäre	127
8	Zusammenfassung und Ausblick	133
A	Nomenklatur	135
A.1	Abkürzungsverzeichnis	135
A.2	Verwendete Symbole und Formelzeichen	137
B	Chemiemechanismen	139
B.1	Photolysereaktionen	139
B.2	Basismechanismus	140
B.3	RACM und Isoprenmodule	144
B.3.1	Reaktionen des RACM	144
B.3.2	Reaktionskonstanten aus JPL 2000 für RACM	153
B.3.3	Isoprenmodule	154

C	Sensitivitätsstudien	161
C.1	Szenarien	161
C.1.1	Szenario „August“	165
C.1.2	Szenario „Februar“	166
C.2	Numerischer Fehler der indirekten Methode	167
C.3	Programm SER zur Sensitivitätsanalyse	171
C.4	Experimententwürfe	187
D	Kammerexperimente	191
D.1	Modellierung von Experimenten	191
	Literaturverzeichnis	199

Abbildungsverzeichnis

1.1	Photochemischer Abbau von Formaldehyd	5
1.2	Ozonbildung im Szenario URBAN mit und ohne Isoprenemissionen	7
2.1	OH-Konzentration und Netto-Ozonproduktion in Abhängigkeit des NO_x - Mischungsverhältnisses	24
2.2	Abbauschema für Isopren mit Ozon	31
3.1	Aufnahme der Atmosphären-Simulationskammer am Forschungszentrum Jülich	36
3.2	Durchmischung von CO_2 in SAPHIR	40
3.3	Fließdiagramm des <i>EASY</i> -Modellpakets	41
4.1	Unsicherheitsbereich der modellierten Konzentration	46
4.2	Der zeitliche Verlauf von $s(\text{OH} \mid k_{2,2.4})$ für die Reaktion von OH mit CO	55
4.3	Der zeitliche Verlauf von $s(\text{OH} \mid k_{4,2.3})$ für die Reaktion von OH mit NO_2	56
4.4	Der zeitliche Verlauf von $s(\text{OH} \mid \kappa J(\text{O}^1\text{D}))$ für die Photolyse von O_3	57
4.5	Modellierte Kammerquelle für salpetrige Säure (HONO)	58
4.6	Bestimmung der Produktionsrate von H_2O_2	59
4.7	Reaktionszyklus des HO_x	61
5.1	Oberflächendichte des adsorbierten Wasserdampf in Abhängigkeit der re- lativen Luftfeuchte	73
5.2	Korrelation des experimentell bestimmten Terms für die Quellstärke von HONO mit ω	78
5.3	Vergleich des gemessenen und modellierten Zeitverlaufs der Konzentration von OH mit verschiedenen HONO-Quellstärken	80
5.4	Vergleich der Temperaturabhängigkeit verschiedener Ausdrücke der Quell- stärke von HONO	81
5.5	Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsgradienten von Formaldehyd	84
5.6	Arrheniusdarstellung der Quellstärke von Formaldehyd zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit	85
5.7	Korrelation der Quellstärke von Formaldehyd mit $J(\text{NO}_2) \times e^{-6142\text{K}/T}$	86
6.1	Zeitlicher Verlauf von Formaldehyd im Experimentvorschlag zur Bestim- mung der Gesamtphotolysefrequenz	91

6.2	Zeitlicher Verlauf von Formaldehyd bei Variation der Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$	92
6.3	Zeitlicher Verlauf der Konzentration von NO_x im Experimentvorschlag zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd	94
6.4	Isoliniendiagramm zur Bestimmung der Gesamtphotolysefrequenz	97
6.5	Zeitverlauf des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd im Experiment zur Bestimmung der Gesamtphotolysefrequenz von Formaldehyd	98
6.6	Zeitlicher Verlauf des Mischungsverhältnisses von NO_x im Experiment zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd	100
6.7	Zeitverhalten der Quellstärke von NO_x im Experiment zum radikalischen Photolysekanal von HCHO	102
6.8	Isoliniendiagramm zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von HCHO	103
6.9	Zeitverlauf der OH-Konzentration im Experiment zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von OH mit Formaldehyd	104
6.10	Zeitverlauf des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd während des Experiments zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante in der Reaktion mit OH	105
6.11	Bestimmung des Fehlers der Geschwindigkeitskonstante von Formaldehyd mit OH	107
7.1	Maximale OH-Konzentrationen aus simulierten Zeitverläufen des OH bei variierenden Photolysefrequenzen und NO_x in der Isoprenoxidation	111
7.2	Verhältnis MVK/MACR aus simulierten Zeitverläufen des OH bei variierender Photolysefrequenz und NO_x in der Isoprenoxidation	113
7.3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Isopren mit Ozon	115
7.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Isopren mit OH	118
7.5	Zeitverlauf der Konzentration von MACR und MVK in Experiment C	120
7.6	Isoliniendiagramm der χ^2 -Minimierung für MACR und MVK	121
7.7	Modellierter und gemessener Zeitverlauf von MACR und MVK	125
7.8	Modellierte Produktions- und Senkenraten für OH	126
7.9	Zeitverläufe von O_3 und NO_2 im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen	128
7.10	Zeitverläufe von ISOP, $(\text{HO}_2 + \text{RO}_2)$, NO und $\text{PAN}_{\text{gesamt}}$ im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen	129
7.11	Zeitverläufe von Isopren, unges. Carbonylen, MACP und OH im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen	130
C.1	Szenario „August“: Verlauf der Temperatur und der Photolysefrequenzen	165
C.2	Szenario „Februar“: Verlauf der Temperatur und der Photolysefrequenzen	166

C.3	Zeitlicher Verlauf des normierten lokalen Sensitivitätskoeffizienten von NO	169
C.4	Abdeckung des Parameterraums durch zufällige Stichprobenauswahl in einer Monte Carlo Studie zur Isoprenoxidation	187
D.1	Isoliniendiagramm und Residuum bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Formaldehyd	191
D.2	Zeitverlauf der gemessenen OH-Konzentration in Experiment C	192
D.3	Residuen von MACR und MVK in der Simulation von Experiment C . . .	198

Tabellenverzeichnis

1.1	Globale Emissionsraten der wichtigsten Kohlenwasserstoffe	2
2.1	Lebensdauern und Geschwindigkeitskonstanten von Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon in der Reaktion mit OH, O ₃ und NO ₃	27
3.1	Technische Beschreibung der Atmosphären-Simulationskammer	37
3.2	Messinstrumente an der Atmosphären Simulationskammer	39
3.3	Kammerreaktionen	43
4.1	Parameterbereiche der Experimentvorschläge E1 - E5	65
5.1	Parametrisierung der Kammerquelle von salpetriger Säure	79
5.2	Experimente zur Kammerquelle von Formaldehyd in der trockenen belich- teten Kammer	87
6.1	Experimententwurf aus der Sensitivitätsanalyse für das Experiment zur Be- stimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Formal- dehyd	95
6.2	Monte Carlo Studie zum Fehlerbereich der modellierten Formaldehydkon- zentration	108
7.1	Experimente zur OH-induzierten Oxidation des Isopren	113
7.2	Experimente zur Ozonolyse von Isopren	114
7.3	Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante der O ₃ -Isopren Reaktion . . .	116
7.4	Geschwindigkeitskonstante von Isopren in der Reaktion mit O ₃	117
7.5	Geschwindigkeitskonstante von Isopren in der Reaktion mit OH	119
7.6	Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten von MACR und MVK in der OH-induzierten Isoprenoxidation	122
7.7	Geschwindigkeitskonstanten von MACR und MVK in der Reaktion mit OH	123
7.8	Produktausbeuten von MACR und MVK in der Reaktion des Isopren mit OH in Anwesenheit von NO	123
7.9	Zusammenfassung der neuen kinetischen Parameter in RACM-MIM2(neu)	127
B.1	Photolysereaktionen des Basismechanismus	140
B.2	Anorganische Reaktionen des Basismechanismus	141
B.3	Reaktionen des Methanoxidation im Basismechanismus	143

B.4	Photolysereaktionen des RACM	144
B.5	Thermische Reaktionen des RACM	145
B.6	Geschwindigkeitskonstanten für anorganische Reaktionen aus der JPL 2000 Empfehlung	153
B.7	Modellsubstanzen des Isoprenabbaus	154
B.8	Reaktionen des troposphärischen Isoprenabbaus nach <i>Geiger et al.</i> (2003) .	155
B.9	Reaktionen des troposphärischen Isoprenabbaus in RACM-MIM2	156
B.10	Kohlenstoffbilanz von Reaktionen des RACM-MIM2	157
B.11	Änderungen am Isoprenmodul des RACM-MIM	158
B.12	Zusammensetzung von CAR4	159
C.1	Modellparameter der Szenarien zum photochemischen Abbau von HCHO .	161
C.2	Modellparameter der Szenarien PLUME und URBAN	162
C.3	Modellparameter der NO _x -Szenarien	163
C.4	Modellparameter der Szenarien zur Isoprenoxidation mit OH	164
C.5	Vorabuntersuchung zum Verhältnis MVK/MACR	187
C.6	Lokale Sensitivitätskoeffizienten für OH, HO ₂ , NO und OH/HO ₂ bei den Experimententwürfen E1 - E5	188
D.1	Modellsimulationen der Experimente zur Ozonolyse von Isopren	192
D.2	Modellierung von Experimenten zur Bestimmung der Kammerquelle von HCHO	193
D.3	Modellierung von Experimenten zum Abbau von HCHO	194
D.4	Modellierung von Experimenten zur Isoprenoxidation mit O ₃	195
D.5	Modellierung von Experimenten zur Isoprenoxidation mit OH	196
D.6	Modellierung von Experiment C	197
D.7	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktio- nen von Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon mit OH und O ₃ . . .	198

Kapitel 1

Einleitung

In der Troposphäre sind etwa 10 % des gesamten atmosphärischen Ozons (O_3) vorhanden. Der verbleibende Anteil befindet sich in der darüberliegenden Stratosphäre, wobei die Spitzenkonzentration in Höhen zwischen 15 und 30 km auftritt. Ozon kommt in der Troposphäre in typischen Mischungsverhältnissen im Bereich von 20 - 100 ppbv (engl. *parts per billion*, 1 ppbv = 10^{-9} Volumenanteil) vor. Das troposphärische Ozon ist aufgrund seiner Rolle bei der Bildung von reaktiven Hydroxylradikalen (OH-Radikalen) von entscheidender Bedeutung für die Zusammensetzung der Erdatmosphäre. Troposphärisches Ozon ist zudem ein Treibhausgas, dessen Anstieg durch menschliche Aktivitäten seit der vorindustriellen Zeit den drittgrößten Beitrag zum vom Menschen verursachten Strahlungsantrieb (engl. *radiative forcing*) nach Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4) darstellt [IPCC (2001)]. Die Bildung des Ozons in der verunreinigten Atmosphäre ist auf ein komplexes Zusammenspiel chemischer Reaktionen unter Beteiligung der Stickoxide (NO_x , $NO_x = NO + NO_2$), Kohlenstoffmonoxid (CO) und flüchtiger organischer Substanzen (engl. *volatile organic compounds*, VOC) bei intensiver Sonnenstrahlung zurückzuführen. Erhöhte Ozonkonzentrationen in der Umgebungsluft stellen eine beträchtliche Gesundheitsgefährdung für den Menschen dar [Heintz und Reinhardt (1993)].

Der Abbau fast aller Spurengase in der Troposphäre erfolgt durch chemische Oxidation mit den sehr reaktiven OH-Radikalen, die in der Größenordnung von einigen 10^6 Molekülen pro cm^3 vorkommen. Die primäre Quelle des troposphärischen OH ist die Photodissoziation des Ozons durch solare UV-Strahlung. Dabei erfolgt eine Spaltung von Ozonmolekülen in ein Sauerstoffmolekül und ein angeregtes Sauerstoffatom. Die Reaktion des angeregten Sauerstoffatoms mit Wasserdampf führt zur Bildung von zwei OH-Radikalen. In Gebieten mit hoher Belastung durch anthropogen emittierte Kohlenwasserstoffe kann die Photodissoziation des Formaldehyds (HCHO) eine wichtige Quelle für das Hydrogenperoxiradikal (HO_2) sein, aus dem im Verlauf weiterer Reaktionen OH gebildet wird. Erst vor kurzem wurde die Bedeutung einer weiteren Substanz, salpetriger Säure (HONO), als wichtige Quelle für OH-Radikale in der planetaren Grenzschicht (reicht typischerweise von der Erdoberfläche bis in Höhen von ein bis zwei Kilometer) erkannt [siehe zum Beispiel Aumont *et al.* (2003) und Vogel *et al.* (2003)]. Die allgemeine Verfügbarkeit von troposphärischem Ozon, Wasserdampf und ultravioletter Strahlung schafft die Vor-

aussetzung dafür, dass OH-Radikale als universelle Oxidationsmittel eine globale Rolle spielen. Die Nettoproduktion von OH aus der Ozonphotolyse liegt in der Größenordnung von $10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Aufgrund der großen Bedeutung dieses Prozesses ist dieser Betrag eine Maßgabe für die atmosphärische Relevanz einzelner Reaktionen des atmosphärischen OH-Kreislaufs.

OH reagiert mit vielen atmosphärischen Spurengasen und leitet eine Reaktionskette ein, in deren Verlauf das HO_2 -Radikal gebildet wird, welches mit O_3 oder NO reagieren kann und erneut OH erzeugt. Die Regenerierung des OH in diesem Zyklus ermöglicht den Abbau von Spurengasen, deren Konzentration zumeist weit über der des OH-Radikals liegt. Das typische Mischungsverhältnis von CO (100 - 200 ppbv) in der Troposphäre liegt zum Beispiel um einen Faktor 10^6 über der atmosphärischen OH-Konzentration. Wenn das OH-Radikal auf ein NO_2 -Molekül trifft, wird es aus diesem Zyklus entfernt. In dieser Reaktion wird Salpetersäure (HNO_3) gebildet, die aufgrund ihrer guten Löslichkeit mit dem Niederschlag ausgewaschen wird. In Westeuropa ist HNO_3 ein Hauptbestandteil des Sauren Regens, der in Gebieten mit kalkarmen Gesteinen zur Versauerung von Böden und Gewässern führt. OH-Radikale bestimmen die Lebensdauer und Konzentrationen von Spurengasen in der Atmosphäre. Durch die Lebensdauer von Spurengasen ist deren Möglichkeit zur Ausbreitung und zum Transport in der Atmosphäre bestimmt. Die Lebensdauer τ ist die charakteristische Zeit für die Abnahme der Konzentration einer Substanz in der Atmosphäre. Dabei sind verschiedene Lebensdauern zu unterscheiden, je nachdem, welche der Verlustprozesse beobachtet werden. Betrachtet man nur die Konzentrationsänderung aufgrund einer chemischen Reaktion, so spricht man von der Lebensdauer gegenüber dieser Reaktion. Betrachtet man alle chemischen Prozesse, an der eine Substanz teilnimmt, so erhält man die chemische Lebensdauer in der Troposphäre.

Die chemische Lebensdauer flüchtiger organischer Substanzen in der Troposphäre hat eine große Bandbreite, die von wenigen Stunden bis zu etwa 11 Jahren reicht. Eine Ausnahme hiervon stellen die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) dar, deren Lebensdauern

Tabelle 1.1: Globale Emissionsraten in $[\text{Tg}(\text{Gas})\text{a}^{-1}]$ der wichtigsten Kohlenwasserstoffe [nach Ehhalt (1999)] und Kohlenmonoxid (CO) [nach IPCC (2001)]. Emissionen der Monoterpene und Isopren nach Guenther et al. (1995).

Quelle	Isopren	Mono- terpene	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_4	C_3H_6	C_2H_2	Benzol	Toluol	CO
Fossile Brenn.	-	-	6	6	10	10	10	2.5	5	15	650
Biomasseverbr.	-	-	7	4	2	10	5	2	3	2	700
Vegetation	570	140	5	3	3	10	10	-	-	-	150
Ozeane	-	-	1	1.3	-	1.9	1.6	-	-	-	50
Summe			19	16.3	15	31.9	26.6	4.5	8	17	1550

mehrere Jahrzehnte und länger betragen. VOC werden unterteilt in Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (NMKW) wie Alkane, Alkene und Aromate und in oxidierte NMKW, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und organische Säuren. Anthropogene Quellen von NMKW sind die Herstellung und Verbrennung fossiler Brennstoffe (zum größten Teil aus dem Kfz-Verkehr), die Industrie (Lösungsmiteinsatz) und die Verbrennung von Biomasse. Die global gemittelt größte Quelle flüchtiger organischer Substanzen ist die biogene Emission von Isopren und Monoterpenen aus der Vegetationsdecke (Tab. 1.1). VOC beeinflussen das Klima indirekt durch Bildung sekundärer organischer Aerosole und durch ihre Beteiligung an der Photochemie der Troposphäre. Bei gleichzeitig hohen Emissionsraten von NO und von Kohlenwasserstoffen sowie hoher Sonnenstrahlung kann sich in den Sommermonaten der gemäßigten Breiten photochemischer Smog (auch „Sommersmog“ genannt) ausbilden. Wegen des fehlenden vertikalen Luftaustausches (zum Beispiel in einer Hochdrucklage mit geringen Windgeschwindigkeiten) kommt es zu einer Ansammlung der Vorläufersubstanzen des Ozons (NO_x und VOC). Photochemischer Smog tritt nicht nur in Großstädten auf, sondern wird häufig auch in ländliche Gebieten beobachtet. Der Transport von NO_x aus den Ballungsräumen in bewaldete Gebiete, in denen große Mengen biogener VOC emittiert werden, kann dort zur Ausbildung des photochemischen Smogs führen. Neben Ozon, der Leitsubstanz des photochemischen Smogs, werden in photochemischen Reaktionen weitere für den Menschen gesundheitsschädliche Substanzen, wie zum Beispiel das Peroxyacetylnitrat (PAN), gebildet.

Der Abbau von wichtigen Spurengasen in der Atmosphäre wird durch zunehmende anthropogene Aktivitäten erheblich gestört [Graedel und Crutzen (1994)]. Zu diesen Spurengasen gehört zum Beispiel CO, das durch menschliche Aktivitäten wie der Verbrennung fossiler Brennstoffe und von Biomasse direkt emittiert wird (Tab. 1.1), aber auch in der Oxidation von Methan und NMKW entsteht. In den Jahren 1951 - 1985 wurde beim CO ein Anstieg um 0.85 % pro Jahr auf der Nordhalbkugel der Erde beobachtet [Ehhalt (1999)]. Der Anstieg des CO kann die Konzentration des OH merklich erniedrigen und damit zu einer Verringerung der Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre führen [Chameides und Davis (1982)]. Die Erstellung einer Prognose der zukünftigen Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre, welche mit dem Trend der mittleren globalen OH-Konzentration zusammenhängt, ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die sehr kurze Lebenszeit des OH (≈ 1 s) und die schwierige Abschätzung der Entwicklung natürlicher und anthropogener Emissionen der VOC und des NO_x erschweren eine Prognose. Die direkte Messung von OH-Radikalen ist zudem eine schwierige Aufgabe und es liegen bisher nur wenige kontinuierlichen Messreihen in der Atmosphäre vor. Vorhergesagte globale OH-Konzentrationen sind stark abhängig von der globalen Verteilung des NO_x und seiner zeitlichen Entwicklung [Ehhalt (1999)].

In dieser Arbeit wurden Teilaspekte der schnellen Photochemie des OH-Radikals am Beispiel von Formaldehyd und Isopren untersucht.

1.1 Bedeutung des Formaldehyds

Formaldehyd (HCHO) ist ein wichtiges Oxidationsprodukt beim photochemischen Abbau von Methan und daher schon in der nicht durch anthropogen emittierte Spurengase verunreinigten Atmosphäre (Hintergrundatmosphäre) von Bedeutung [Zhou *et al.* (1996) und Fried *et al.* (1996)]. In der Hintergrundatmosphäre, zum Beispiel über den Ozeanen, ist die Oxidation von Methan mit dem OH-Radikal die Hauptquelle von HCHO. Durch Reaktion mit OH bilden sich bei einer globalen Methanemission von 500 Tga^{-1} [IPCC (2001)] ungefähr 900 Tga^{-1} HCHO. Formaldehyd ist zudem ein Hauptprodukt der photochemischen Oxidation von Isopren [Paulson *et al.* (1992)]. Bei einer globalen Isoprenemission von etwa 570 Tga^{-1} [Guenther *et al.* (1995)] kann unter der Annahme, dass Formaldehyd mit einer relativen Produktausbeute von 0.6 [Carter und Atkinson (1996)] in der Oxidation von Isopren gebildet wird, von einer Bildungsrate von 800 Tga^{-1} HCHO ausgegangen werden.

In der planetaren Grenzschicht ist hauptsächlich die photochemischen Oxidation anthropogen emittierter flüchtiger Kohlenwasserstoffe für die Bildung des HCHO verantwortlich [Altshuller (1993)]. Daneben gibt es direkte anthropogene Quellen von Formaldehyd, zum Beispiel Autoabgase [Anderson *et al.* (1996)] und industrielle Emission [Carlier *et al.* (1986)]. In der freien Troposphäre, die vom oberen Rand der planetarischen Grenzschicht bis zur Tropopause (in circa 8 km Höhe) reicht, entsteht Formaldehyd auch aus der Photolyse des Acetons [Singh *et al.* (1995)].

Formaldehyd hat im Sonnenlicht eine Lebensdauer von einigen Stunden. Die relativ schnelle Photolyse ist dafür verantwortlich, dass sich in der Atmosphäre nur geringe Mischungsverhältnisse einstellen, obwohl große Mengen eingetragen werden. Neben der Photolyse wird Formaldehyd durch die Reaktion mit dem OH-Radikal in der Atmosphäre abgebaut. Im globalen Mittel werden etwa 50 % des troposphärischen Formaldehyds durch Photolyse, 30 % durch Reaktion mit OH und 20 % durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt [Krinke (1999)]. Die Abbaureaktionen des Formaldehyds in der Gasphase sind wie folgt,



Die Photodissoziation nach R 1.1.2, mit der Photolysefrequenz $J(\text{HCHO}, m)$, wird als molekularer Kanal, die nach R 1.1.3, mit der Photolysefrequenz $J(\text{HCHO}, r)$, als radikalischer Kanal bezeichnet. Das in R 1.1.1 und R 1.1.3 gebildete Formylradikal, HCO, reagiert mit dem Luftsauerstoff schnell weiter nach:



Das in R 1.1.3 gebildete Wasserstoffatom H bildet in einer Dreierstoßreaktion mit Sauerstoff HO_2 ,



Zur Verdeutlichung der Rolle der konkurrierenden Reaktionen R 1.1.1 - R 1.1.3 beim Abbau des HCHO wurde eine Modellrechnung für die Belichtung einer Gasmischung mit anfänglich 29 ppbv HCHO, 11 ppbv O_3 und 2 ppbv NO_x in einem geschlossenen Luftvolumen bei „clear sky“-Bedingungen (wolkenfreier Himmel) durchgeführt (Szenario FP1, siehe Tab. C.1 im Anhang C). In Abbildung 1.1 ist die Abnahme des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd allein aufgrund der Reaktion mit OH (R 1.1.1), die aufgrund Reaktion mit OH (R 1.1.1) und der Photolyse im molekularen Kanal (R 1.1.2) und die aufgrund aller drei Prozesse als durchgezogene Linie dargestellt. Beim Zusammenwirken der drei Abbauprozesse werden innerhalb von 4.5 h circa 28 ppbv HCHO abgebaut.

Die durch Zusammenfassung der Reaktionen R 1.1.2 - R 1.1.5 erhaltene Nettoreaktionsgleichung für die Photolyse des Formaldehyd lautet bei einem angenommenen Verzwei-

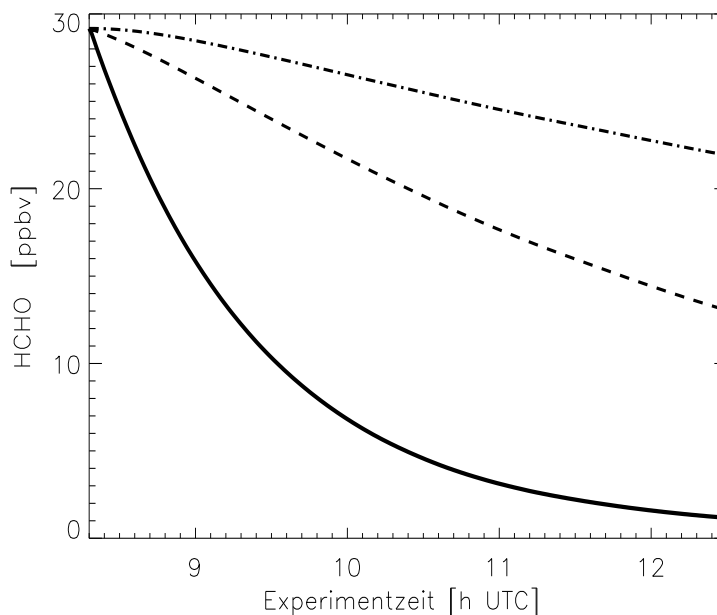
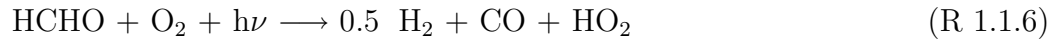


Abbildung 1.1: Photochemischer Abbau von Formaldehyd durch Reaktion mit OH (R 1.1.1, Strichpunkt-Linie), zusätzlich durch Photolyse im molekularen Kanal (gestrichelte Linie) und zusätzlich durch Photolyse im radikalischen Kanal (durchgezogene Linie). Die durchgezogene Linie entspricht somit dem gesamten photochemischen Abbau des Formaldehyds (Reaktionen R 1.1.1 - R 1.1.3). Modellrechnung für das Szenario FP1 (siehe Tab. C.1 im Anhang C) unter Verwendung des Basismechanismus (siehe Tab. B.1 - B.3 im Anhang B).

ungsverhältnis zwischen dem molekularen und dem radikalischen Kanal von 0.5 [nach *Seinfeld und Pandis* (1998)]:



Damit werden aus der Gesamtphotolyse von Formaldehyd 1 Hydrogenperoxiradikal HO_2 und 1 Molekül CO erhalten. Die allgemeine Verfügbarkeit von Formaldehyd in der Atmosphäre machen die Photolyse von Formaldehyd, neben den anfangs beschriebenen Prozessen (Ozonphotolyse, Photolyse von HONO), zu einem der wichtigsten Produktionsprozesse für HO_x -Radikale ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$). Bei verschiedenen Feldkampagnen wurden circa 40 % der gesamten HO_x -Produktion auf die Photolyse von Formaldehyd zurückgeführt [Benning (1997) und Fried *et al.* (1996)]. Gemäß Reaktion R 1.1.1 ist Formaldehyd aber auch eine Senke für OH-Radikale. Der photochemische Abbau von HCHO ist von großer Bedeutung für das HO_x -Budget in der anthropogen belasteten planetarischen Grenzschicht über den Kontinenten. Die hohen Bildungsraten von Formaldehyd in der Oxidation von Methan, Isopren und anthropogen emittierten NMKW, sowie seine Bedeutung für die HO_x -Bilanz der Atmosphäre verdeutlichen die Notwendigkeit einer eingehenden Untersuchung der Photochemie des Formaldehyds.

1.2 Bedeutung von Isopren

Biogen emittierte flüchtige Kohlenwasserstoffe spielen eine wichtige Rolle in der troposphärischen Ozonbildung [Chameides *et al.* (1992)]. Abschätzungen der globalen gemittelten biogenen Emissionen flüchtiger Kohlenwasserstoffe haben gezeigt, dass diese mit 1150 TgCa^{-1} um Faktor 7 über den anthropogenen VOC-Emissionen liegen [Guenther *et al.* (1995)]. Sie nehmen am photochemischen Kreislauf des OH-Radikals teil und beeinflussen somit stark die Selbstreinigungsfähigkeit der Atmosphäre [Ehhalt (1999)]. Von Guenther *et al.* (1995) wird der Anteil der Emission von Isopren an den insgesamt von der Pflanzendecke emittierten VOC mit 44 % abgeschätzt. Der Einfluss dieser Emissionen auf das Mischungsverhältnis von Isopren kann sich aufgrund des Vertikaltransports bis in die obere Troposphäre erstrecken. Über dem tropischen Regenwald von Surinam wurden in der freien Troposphäre Mischungsverhältnisse von circa 1 ppbv gefunden [Warneke *et al.* (2001)]. Direkt über Waldbeständen gemäßigter Breiten liegen Mischungsverhältnisse von 4 ppbv und höher vor [Apel *et al.* (2002)]. Tagsüber wird Isopren sehr schnell mit dem OH-Radikal abgebaut. Die Lebensdauer von Isopren in der Reaktion mit OH liegt bei 0.5 - 2 h [Atkinson (2000)]. In einer Untersuchung von Derwent *et al.* (1996) wurde ein im Vergleich zu anderen Alkenen höheres Ozonbildungspotential von Isopren gefunden. Das photochemische Ozonbildungspotential (POCP) eines Kohlenwasserstoffs wird als die zusätzliche Ozonbildung (bestimmt als inkrementelle Änderung der Ozonkonzentration) bei Zunahme der Emission dieses Kohlenwasserstoffs gegenüber einem Basisszenario definiert. Diese inkrementelle Änderung wird auf die Ozoninkremente eines Referenzkohlen-

wasserstoffs (Ethen) bezogen [Derwent *et al.* (1996)]:

$$\text{POCP} = \frac{\text{Ozoninkrement des NMKW}}{\text{Ozoninkrement des Ethen}} \times 100 \quad (1.1)$$

Von Derwent *et al.* (1996) wurde ein Szenario untersucht, bei dem eine Luftmasse beginnend in Österreich nach 5 Tagen die britischen Inseln erreicht und auf diesem Weg Emissionen (vor allem aus Deutschland und Belgien) aufnimmt. Es wurde für Isopren ein über diese Zeitspanne integriertes Ozonbildungspotential von $\text{POCP} = 118$ gefunden. Im Vergleich dazu war zum Beispiel das POCP für Propen nur 108. Das hohe Potential zur Bildung von Ozon kann mit der schnellen Reaktion von Isopren mit dem OH-Radikal und der hohen Produktionsrate von Formaldehyd in der Isoprenoxidation erklärt werden. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, ist Formaldehyd eine wichtige Quelle für freie Radikale. Die in der Oxidation des Isoprens entstehenden Carbonyle Methacrolein und Methylvinylketon tragen ebenfalls zur Ozonbildung bei. Voraussetzung für zusätzliche Ozonbildung ist das Vorhandensein von ausreichend hohen Mischungsverhältnissen von NO. Dieser Zusammenhang wird weiter unten (Kapitel 2.2) am Beispiel der Oxidation des CO erläutert. Auf der regionalen Ebene ist die Photooxidation von Isopren für eine erhöhte Ozonproduktion während der Sommermonate sowohl in städtischen als auch in ländlichen Gebieten von großer Bedeutung [Trainer *et al.* (1987), Chameides *et al.* (1992), Biesenthal *et al.* (1997), Starn *et al.* (1998), Roberts *et al.* (1998), Wiedinmyer *et al.* (2001)]. Die Bedeutung des Isoprens wird in Abbildung 1.2 mittels einer Modellrechnung basierend

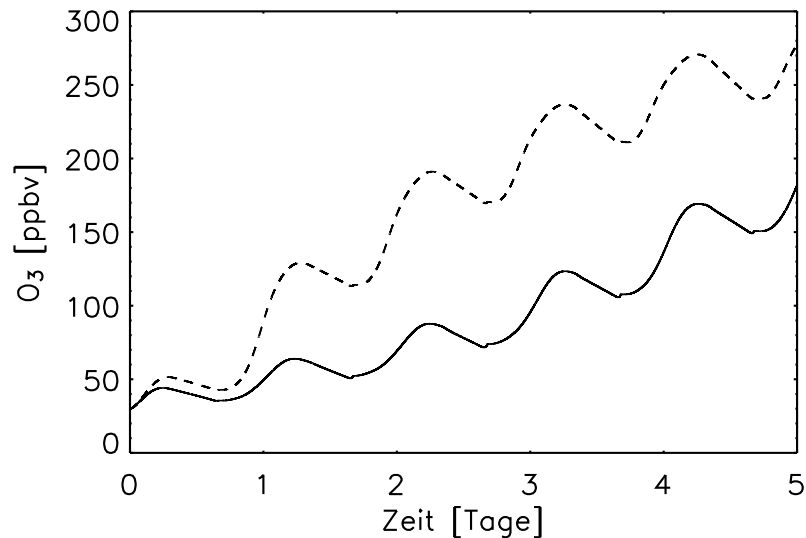


Abbildung 1.2: Zeitliche Entwicklung des Mischungsverhältnisses von Ozon im Szenario URBAN (Tab C.2, Anhang C), gerechnet mit RACM [Stockwell *et al.* (1997)] für den Fall ohne Isoprenemissionen (durchgezogene Linie) und mit Isoprenemissionen (0.57 ppbv h^{-1} bei Zenithwinkeln $< 73^\circ$, gestrichelte Linie).

auf dem Chemiemechanismus RACM [*Stockwell et al. (1997)*] für das Szenario URBAN [*Kuhn et al. (1998)* und *Poppe et al. (2001)*] verdeutlicht (Beschreibung siehe Tab C.2, Anhang C). Das Szenario URBAN charakterisiert eine durch städtische Emissionen von NO und VOC verunreinigte Luftmasse. Die durchgezogene Linie repräsentiert die zeitliche Entwicklung des Anstiegs des Mischungsverhältnisses von Ozon während 5 Tagen bei einer Modellrechnung ohne Emissionen von Isopren, die gestrichelte Linie bei einer Rechnung mit Isoprenemissionen. Die Isoprenemissionen treten bei dieser Rechnung nur bei Sonnenlicht (bei Zenithwinkeln $< 73^\circ$) auf und betragen 0.57 ppbv h^{-1} . In der Rechnung mit Isoprenemissionen werden im Mittel um einen Faktor von ≈ 2 höhere Ozonkonzentrationen erreicht. Die große Bedeutung von Isopren bei der photochemischen Ozonbildung verdeutlicht die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis der kinetischen Daten des Isoprenabbaus.

1.3 Kinetische Studien in SAPHIR

Tausende verschiedener VOC mit unterschiedlichen Lebensdauern und chemischen Eigenschaften werden in der Atmosphäre beobachtet [*Atkinson (2000)*]. Modelle zur Beschreibung der troposphärischen Chemie enthalten daher Vereinfachungen bei der Darstellung dieser Komponenten. Chemie-Transport Modelle (CTM) werden auf regionaler Ebene eingesetzt, um eine Vorhersage der Luftqualität im Hinblick auf Luftschadstoffe, wie O_3 und NO_x , sowie Partikel zu geben. Die konsequente Anwendung von Chemie-Transport-Modellen ermöglicht die Planung von Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität.

Feldkampagnen bieten eine Möglichkeit, chemische und physikalische Prozesse, die zur Bildung von Luftschadstoffen führen, zu untersuchen. Die starke räumliche und zeitliche Variabilität von Spurengasen erschwert jedoch die Interpretation der Ergebnisse. Advektion, lokale Quellen (Boden und Pflanzen) oder räumlich variable Quellen (Kfz-Verkehr) erfordern die Anwendung komplexer Chemie-Transport-Modelle. Dadurch wird ersichtlich, dass neben den wichtigen Feldexperimenten ein Bedarf für systematische und reproduzierbare Untersuchungen atmosphärisch-chemischer Prozesse besteht, die nur in Simulationskammern durchgeführt werden können. Die Untersuchung von Gasphasenprozessen in Simulationskammern besitzt gegenüber den Feldmessungen den Vorteil, dass Transport und Chemie entkoppelt sind. Kammerstudien bieten zudem die Möglichkeit, Teil-Reaktionssysteme gezielt zu untersuchen.

Bisher existierende Kammern [zum Beispiel *Kleindienst et al. (1992)*, *Carter (1995)*, *Becker (1996)*] haben eine Reihe von Nachteilen:

- Verwendung hoher Konzentrationen der Reaktanten
- unbekannte Quellen und Senken an den Kammerwänden
- Datenlücken: Messung der Radikale OH und HO_2 fehlen oft.

Heterogene Prozesse an der Kammeroberfläche und andere Artefakte können einen starken Einfluss auf die Gasphasenchemie der Kammer haben [Dodge (2000)]. Bisher konnten in Kammern nur Untersuchungen mit hohen Konzentrationen von Spurengasen durchgeführt werden, die weit über denen liegen, die in der Atmosphäre vorkommen. Zum Beispiel wurden von Carter (1996) Untersuchungen zur Ozonbildung in der Photooxidation des Isoprens mit anfänglichen Mischungsverhältnissen von 0.1 - 1 ppmv Isopren und 0.01 - 0.3 ppmv NO_x durchgeführt. Isopren kommt in der Atmosphäre im Bereich von einigen ppbv vor und NO_x erreicht typischerweise Mischungsverhältnisse zwischen 100 pptv und 20 ppbv in ländlichen Regionen [Rohrer *et al.* (1998)]. In der Tageslicht-Simulationskammer SAPHIR (**S**imulation **A**tmosphärischer **P**hotochemie **I**n einer großen **R**eaktionskammer) am Forschungszentrum Jülich (51° Nord, 6° Ost) kann die Photochemie der Troposphäre unter atmosphärischen Bedingungen (das heißt bei atmosphärischem Druck, Umgebungstemperatur und natürlichem Sonnenlicht) simuliert werden. In dieser Simulationskammer (Länge: ≈ 20 m, Durchmesser: ≈ 5 m, geometrisches Volumen: ≈ 320 m³) können Konzentrationen von Spurengasen eingesetzt werden, die mit deren Konzentrationen in der bodennahen Atmosphäre vergleichbar sind. Die technischen Eigenschaften der Kammer sind in Kapitel 3 eingehend beschrieben.

Chemische Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der Gasphasenchemie sind ein wesentlicher Bestandteil von Chemie-Transport-Modellen. Diese Mechanismen enthalten eine Repräsentation der chemischen Reaktionen des Spurengasabbaus in der Atmosphäre auf der Grundlage des aktuellen Wissensstandes. Die Repräsentation der Reaktionen kann entweder explizit, also in der Form von Elementarreaktionen oder in zusammengefasster Form erfolgen. Eine Elementarreaktion ist eine Reaktion, bei der die Produkte der Reaktion ohne weitere Zwischenschritte aus den Edukten gebildet werden. Die Prognosefähigkeit von Chemie-Transport-Modellen hängt neben der richtigen Beschreibung des Transports und der Emissionsraten auch von der Güte der eingehenden kinetischen Parameter (zum Beispiel den Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktionen) ab. Die chemische Kinetik behandelt die Änderung der Konzentration einer Substanz mit der Zeit aufgrund ihrer Beteiligung an chemischen Reaktionen. Der Umsatz einer Reaktion, also die Reaktionsrate, ist proportional zur Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion.

Kinetische Experimente in SAPHIR eignen sich zur Bestimmung von Reaktionskonstanten des verwendeten photochemischen Modells bei atmosphärischen Bedingungen. Der Einsatz niedriger Reaktantkonzentrationen in diesen Experimenten verhindert das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen. Bei Nebenreaktionen kann zwischen solchen unterschieden werden, die bei sehr hohen Konzentrationen auftreten und daher in der Atmosphäre nicht relevant sind, und solchen, die von Bedeutung für die Atmosphäre sind, aber bisher nicht bekannt waren. Der erste Typ von Nebenreaktionen kann kinetische Untersuchungen im Labor erheblich beeinträchtigen. Ein Beispiel für diesen Typ ist die Selbstreaktion des OH-Radikals,



mit der Geschwindigkeitskonstante $k = 1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 298 K [DeMore et al. (1997)]. Bei OH-Konzentrationen von 10^{11} cm^{-3} , wie sie zum Beispiel in Laboruntersuchungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Isopren (ISO) mit OH verwendet werden, beträgt die Reaktionsrate $1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Reaktion kann unter diesen Bedingungen nicht vernachlässigt werden, da sie im Vergleich zur Reaktionsrate des Isoprens mit OH (circa $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei $k = 10.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $[\text{ISO}] = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) nur um Faktor 5 kleiner ist. Bei atmosphärischen Konzentrationen des OH-Radikals ($\leq 10^7 \text{ cm}^{-3}$) ist die Rate dieser Reaktion kleiner als $190 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich mit der typischen Größenordnung der am OH-Zyklus beteiligten Prozesse ($10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) ist diese Reaktion in der Atmosphäre nicht relevant. Durch die Verwendung atmosphärischer Konzentrationen bei Experimenten in SAPHIR können derartige Nebenreaktionen vernachlässigt werden. Der andere Typ der Nebenreaktionen (bisher unbekannte Reaktionen) ist von großem Interesse für die Atmosphäre und diese Reaktionen sollten in weiteren Studien in SAPHIR untersucht werden.

Die Tageslicht-Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR stellt einen wichtigen Fortschritt gegenüber den bisher genutzten Simulationskammern dar. SAPHIR ermöglicht die Einstellung von atmosphärischen Konzentrationen für Spurengase. Aufgrund des großen Verhältnisses des Volumens zur Oberfläche wird der Anteil unerwünschter Wandeffekte verringert. Die SAPHIR Kammer ermöglicht es erstmalig, die Umsätze photochemischer Reaktionen quantitativ und reproduzierbar unter weitgehend natürlichen Bedingungen zu untersuchen.

1.4 Überblick

Experimente in der Atmosphären-Simulationskammer sind geeignet, um kinetische Parameter der Gasphasenoxidation von Isopren und Formaldehyd bei Tageslicht und bei Dunkelheit zu untersuchen. Ergebnisse aus diesen Experimenten können einen wichtigen Beitrag leisten, die mit diesen kinetischen Parametern verbundenen Unsicherheiten zu reduzieren. Ziel der Arbeit war zunächst die Entwicklung eines Modellinstrumentariums zum Entwurf von Experimenten zur Bestimmung kinetischer Parameter in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR. Dabei wurde ein bestehendes photochemisches Boxmodell um folgende Instrumente erweitert:

- Erweiterung und Einbau expliziter Reaktionsschemen zur Beschreibung des photochemischen Abbaus von Formaldehyd und Isopren;
- Entwicklung eines automatischen Generators von Experimententwürfen, der basierend auf der Sensitivitätsanalyse eine optimale Kombination von Anfangskonzentrationen und Photolysebedingungen ermittelt, bei der die Bestimmung einzelner Geschwindigkeitskonstanten erfolgen kann;
- Bilanzanalyse als Methode zur Bestimmung von Quellstärken der Wandquellen aus Kammerexperimenten;

- Entwicklung von Routinen zur Anpassung von gemessenen Konzentrationen für die Interpretation von Simulationsexperimenten.

Mit dem entwickelten Instrumentarium wurden Kammerexperimente zur Untersuchung der Photochemie des Formaldehyds und der Gasphasenoxidation des Isoprens entworfen und interpretiert. Folgende Fragestellungen wurden in dieser Arbeit untersucht:

- Photolysefrequenzen des Formaldehyds (R 1.1.2 und R 1.1.3);
- Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH mit Formaldehyd (R 1.1.1);
- Untersuchung der ersten Schritte der Kinetik der Oxidation des Isoprens mit dem OH-Radikal und mit Ozon. Ziel war dabei die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Isoprens mit OH und O_3 sowie der Produktausbeuten von Methacrolein und Methylvinylketon aus der OH-induzierten Oxidation des Isoprens;
- Untersuchung der Radikalbilanz für OH in der Isoprenoxidation;
- Abschätzung der Relevanz der gewonnenen Ergebnisse für die Chemie der Troposphäre.

Es folgt ein kurzer Überblick über den Aufbau dieser Arbeit. Kapitel 2 gibt eine Einführung in die chemische Kinetik der Gasphase und in die Chemie der Troposphäre mit besonderem Hinblick auf die zusätzliche Ozonbildung und den troposphärischen Abbau des Isoprens. Die Grundlagen der Modelle zur Beschreibung der troposphärischen Chemie werden in diesem Kapitel ebenfalls zusammenfassend vorgestellt. Die Charakterisierung der Simulationskammer und die Integration von Kammereigenschaften in das photochemische Modell werden in Kapitel 3 dargestellt. Experimente zur Bestimmung der kinetischen Parameter des photochemischen Abbaus von HCHO wurden mit Hilfe der Sensitivitätsanalyse entworfen. Kapitel 4 gibt einen kurzen Einblick in die Methoden der Sensitivitätsanalyse und ihre Anwendung auf atmosphärenchemische Reaktionssysteme. Es wird gezeigt, dass die Sensitivitätsanalyse ein wertvolles Instrument zum Auffinden optimaler Experimententwürfe für Kammerexperimente, die für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten geeignet sind, ist. Zur Interpretation der Experimente ist es unabdingbar, die in der Kammer vorhandenen Quellen für HCHO und HONO zu quantifizieren. Aufgrund der anschließenden Photodissoziation dieser Substanzen sind diese auch Quellen für freie Radikale wie OH und HO_2 . Aus der Bilanzanalyse der gemessenen Konzentrationen von HCHO und HONO in der ausgespülten Kammer wurden Parametrisierungen ihrer Quellstärken ermittelt (Kapitel 5). Die Kenntnis der Kammerquellen wurde zusammen mit den Experimententwürfen für die Planung und Durchführung von Experimenten zur Photochemie des Formaldehyds genutzt. Diese Experimente und deren Ergebnisse werden im Kapitel 6 geschildert. Im Kapitel 7 wird auf den oxidativen Abbau von Isopren und die experimentelle Bestimmung kinetischer Parameter der Isoprenoxidation eingegangen.

Abschließend wird die Relevanz der gewonnenen Ergebnisse zur OH-induzierten Isopren-oxidation für die troposphärische Chemie diskutiert.

In dieser Arbeit werden Dezimalpunkte benutzt. Reaktionen sind mit R , Geschwindigkeitskonstanten mit k und Photolysefrequenzen im allgemeinen mit J gekennzeichnet. Die Indizierung setzt sich zusammen aus der Nummerierung des Unterkapitels, in dem die jeweilige Reaktion (und entsprechend die zugehörige Geschwindigkeitskonstante oder Photolysefrequenz) zum ersten Mal behandelt wird, gefolgt von einer aufsteigenden fortlaufenden Nummerierung. Abweichend von dieser Nomenklatur werden Photolysefrequenzen wichtiger Schlüsselprozesse der Atmosphäre behandelt. Die Photolysefrequenz der Photodissoziation des Ozons in angeregte Sauerstoffatome ist $J(O^1D)$, die Photolysefrequenz des NO_2 ist $J(NO_2)$, die von HONO ist $J(HONO)$, die des H_2O_2 ist $J(H_2O_2)$ und die des Acetaldehyds ist $J(CH_3CHO)$. Für Formaldehyd ist sie $J(HCHO, g)$ für die Gesamtphotolysefrequenz, $J(HCHO, m)$ für den molekularen Kanal und $J(HCHO, r)$ für den radikalischen Kanal der Photolyse. Mit einer eckigen Klammer um die Substanzbezeichnung sind sowohl Konzentrationen als auch Mischungsverhältnisse der betreffenden Substanzen gekennzeichnet, wobei sich die Bedeutung aus dem jeweiligen Zusammenhang ergibt. Die Nummern von Gleichungen sind im Text mit runden Klammern umgeben. Die verwendeten Abkürzungen können dem Verzeichnis im Anhang A entnommen werden.

Kapitel 2

Chemie der Troposphäre

2.1 Chemische Kinetik der Gasphase

Die chemische Kinetik behandelt die Änderungen chemischer Zusammensetzung eines Reaktionssystems mit der Zeit. Gegenstand dieser Arbeit sind Reaktionen der atmosphärischen Chemie in der Gasphase. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung eines Systems, die in einer chemischen Reaktion stattfindet, können anhand einer stöchiometrischen Gleichung der Art



ausgedrückt werden. Wobei a und b die Anzahl der Mole der Reaktanten A und B bezeichnen, die zu c und d Molen der Produkte C und D reagieren. Eine Elementarreaktion ist eine Reaktion, bei der die angegebenen Produkte auf der rechten Seite direkt (d.h. ohne Zwischenschritte und ohne Bildung intermediärer Substanzen) aus den Reaktanten der linken Seite gebildet werden. Die Faktoren a , b , c und d werden als stöchiometrische Koeffizienten der in der Reaktion teilnehmenden chemischen Substanzen bezeichnet.

Die Änderung der chemischen Zusammensetzung einer Reaktionsmischung mit der Zeit wird als Reaktionsrate R bezeichnet. Die Rate des Verbrauchs der Reaktanten A und B ist:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (2.2)$$

Für die Bildungsrate der Produkte C und D gilt:

$$R = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2.3)$$

Die Dimension der Reaktionsrate R ist [Konzentration $\times$ (Zeit) $^{-1}$]. Bei Reaktionen in der Gasphase werden Konzentrationen gewöhnlich in der Einheit [cm $^{-3}$] angegeben.

Für alle chemische Reaktionen, die bisher experimentell untersucht wurden, hängt die

Reaktionsrate von der Konzentration eines oder mehrerer Reaktanten ab und kann als Funktion dieser Konzentrationen ausgedrückt werden:

$$R = f([A], [B]) \quad (2.4)$$

Die in Gleichung (2.4) angegebene funktionale Zusammenhang ist für die Reaktionsraten von Elementarreaktionen proportional zum Produkt der algebraischen Potenzen der einzelnen Konzentrationen. Die Proportionalitätskonstante k für diesen Zusammenhang wird Geschwindigkeitskonstante genannt:

$$R = k[A]^m[B]^n \quad (2.5)$$

Der Exponent m ist die Ordnung der Reaktion bezüglich Substanz A und n ist die Ordnung der Reaktion bezüglich B. Die Exponenten m und n können entweder ganzzahlig, gebrochene Zahlen oder negativ sein. Für die gesamte Ordnung p der Reaktion gilt dann: $p = m+n$. Der allgemeine Ausdruck für die Rate einer Reaktion, an der K Substanzen i beteiligt sind, ist:

$$R = k \prod_{i=1}^K C_i^{n_i} \quad (2.6)$$

Elementarreaktionen können auch durch ihre Molekularität beschrieben werden. Zerfällt ein Reaktant spontan in Produkte in einem Schritt, so wird diese Elementarreaktion als unimolekular bezeichnet:



Wenn zwei Reaktanten A und B reagieren um Produkte zu ergeben, spricht man von bimolekularen Reaktionen:



Bei drei Reaktanten, die miteinander zu Produkten reagieren, spricht man von einer termolekularen Reaktion. Bei mittleren bis hohen Drücken können termolekulare Prozesse auftreten, zum Beispiel eine Atom-Rekombinationsreaktion:



Bei Elementarreaktionen sind die Größe der Molekularität und der Reaktionsordnung vergleichbar. Eine unimolekulare Reaktion ist erster Ordnung, eine bimolekulare Elementarreaktion ist zweiter und eine termolekulare ist dritter Ordnung.

Ratengesetz für Reaktionen erster Ordnung

Die Reaktionsrate in Reaktionen erster Ordnung hängt nur von einem Reaktanten ab. Dieser Reaktionstyp kann symbolisch durch folgende Reaktion ausgedrückt werden:



Die Reaktionsrate für das Verschwinden von A lautet:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.11)$$

Die Reaktion ist erster Ordnung in A. Da ein Molekül A in ein Molekül B umgewandelt wird, ist $a = 1$ und Gleichung (2.11) vereinfacht sich zu:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.12)$$

Unbestimmte Integration von (2.12) führt auf:

$$\begin{aligned} -\int \frac{d[A]}{[A]} &= k \int dt \\ -\ln[A] &= kt + \text{const} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Für die Anfangsbedingung $t = 0$ sei $[A]_0$ der Anfangswert für A und die Konstante aus (2.13) kann durch Integration über das Intervall von $t = 0$ bis t ersetzt werden:

$$-\int_{[A](0)}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad (2.14)$$

und daher:

$$\begin{aligned} -(\ln[A](t) - \ln[A](0)) &= kt \\ -\ln[A](t) &= kt - \ln[A](0) \end{aligned} \quad (2.15)$$

die Konstante *const* aus (2.13) ergibt sich folglich zu:

$$\text{const} = -\ln[A](0) \quad (2.16)$$

Gleichung (2.15) kann in eine exponentielle Form gebracht werden und lautet dann:

$$[A](t) = [A](0)e^{-kt} \quad (2.17)$$

Die Lebensdauer der Substanz A gegenüber dem Abbau in einer Reaktion erster Ordnung kann aus Gleichung (2.17) bestimmt werden. Die als Lebensdauer bezeichnete Zeitkonstante τ ist definiert als diejenige Zeit, in der die Konzentration einer Substanz durch einen Verlustprozess um den Faktor e ($e \approx 2.7183$, Basis des natürlichen Logarithmus) abnimmt. Für eine Reaktion erster Ordnung ist die Lebensdauer τ einer Substanz gegenüber dem Abbau in dieser Reaktion gegeben durch:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (2.18)$$

Ratengesetz für Reaktionen zweiter Ordnung

Der einfache Fall einer Reaktion zweiter Ordnung ist die Reaktion zwischen zwei Molekülen der selben Substanz, also



Der Ausdruck der Reaktionsrate ist in diesem Fall

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2.20)$$

Durch Integration von (2.20) in den Grenzen von $t = 0$ bis t erhält man:

$$\begin{aligned} - \int_{[A](0)}^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^2} &= 2k \int_0^t dt \\ \frac{1}{[A](t)} &= \frac{1}{[A](0)} + 2kt \end{aligned} \quad (2.21)$$

Für den Fall der Reaktion zweiter Ordnung zweier ungleicher Substanzen gemäß der bimolekularen Reaktion in Gleichung (2.8) erhält man folgenden Ratenausdruck:

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (2.22)$$

Die Reaktion ist jeweils erster Ordnung in A und in B. Der stöchiometrische Koeffizient 1/2 taucht daher in Gleichung (2.22) nicht auf.

Um den Ratenausdruck in Gleichung (2.22) für eine Integration zugänglich zu machen, wird eine Fortschrittsvariable x eingeführt, mit der der Fortschritt der Reaktion zweiter Ordnung zwischen A und B gemessen wird [siehe auch in *Steinfeld et al.* (1989)]. Diese Variable ist definiert durch

$$x = ([A](0) - [A](t)) = ([B](0) - [B](t)) \quad (2.23)$$

Wobei $[A](0)$ und $[B](0)$ die jeweiligen Anfangskonzentrationen sind. Der Ratenausdruck aus (2.22) kann durch Einführung von x wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{d[x]}{dt} = k([A](0) - x)([B](0) - x) \quad (2.24)$$

Zur Bestimmung des Zeitverhaltens wird zunächst Gleichung (2.24) in den Grenzen von $t = 0$ bis t integriert.

$$\int_{x(0)}^{x(t)} \frac{dx}{([A](0) - x)([B](0) - x)} = k \int_0^t dt \quad (2.25)$$

Um das Integral der linken Seite von Gleichung (2.25) zu lösen werden die Variablen getrennt und die Methode der Partialbruchzerlegung verwendet:

$$\begin{aligned} & \int \frac{dx}{([A](0) - x)([B](0) - x)} \\ &= \int \frac{dx}{([A](0) - [B](0))([B](0) - x)} - \int \frac{dx}{([A](0) - [B](0))([A](0) - x)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Nach Lösen der rechten Seite von Gleichung (2.26) und Einsetzen in die linke Seite von Gleichung (2.25) erhält man die Lösung für das Ratengesetz der Reaktion von A mit B

$$\frac{1}{([A](0) - [B](0))} \ln \left(\frac{[B](0)[A](t)}{[A](0)[B](t)} \right) = kt \quad (2.27)$$

Die Lebensdauer τ_{bim} einer Substanz A gegenüber dem Abbau in einer bimolekularen Reaktion nach (2.8) mit dem Reaktanten B berechnet sich nach Gleichung (2.22) unter der Annahme konstanter Konzentration des Reaktanten B wie folgt:

$$\begin{aligned} [A](t) &= [A](0)e^{-k[B]t} \\ \tau_{bim} &= \frac{1}{k[B]} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

Die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten vieler Gasphasenreaktionen der Atmosphäre kann durch die Arrhenius Gleichung über relativ kleine Temperaturbereiche angepasst werden. Das Verhalten wurde von Svante Arrhenius 1889 auf der Basis einer Vielzahl experimenteller Bestimmungen von Geschwindigkeitskonstanten beschrieben. Arrhenius fand, dass Geschwindigkeitskonstanten mit dem negativen Exponenten der reziproken absoluten Temperatur variieren:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.29)$$

Die Einheit von A ist die der Geschwindigkeitskonstante k , da der exponentielle Term dimensionslos ist. Die Temperatur T ist in Kelvin ($K = ^\circ C + 273.15$) einzusetzen, und $R = 8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ist die universelle Gaskonstante. Die Einheit der Aktivierungsenergie E_a ist Jmol^{-1} . In einer sogenannten Arrheniusdarstellung wird $\ln k$ gegen T^{-1} aufgetragen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte wird E_a/R erhalten, der Achsenabschnitt ist A . Die Temperaturabhängigkeit des vorexponentiellen Faktors A ist in der Regel sehr gering.

Die Temperaturabhängigkeit der Arrhenius Gleichung wird hauptsächlich durch den exponentiellen Term bestimmt. Jedoch kann bei Reaktionen mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie die Temperaturabhängigkeit von A signifikant werden. Aus diesem Grund

wird häufig eine andere Form verwendet, um die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten auszudrücken:

$$k(T) = BT^n e^{-E_a/RT} \quad (2.30)$$

Hierbei ist B eine temperaturunabhängige Konstante, die für die jeweilige Reaktion charakteristisch ist, und n wird aus der besten Anpassung an experimentelle Daten erhalten.

Die Schlüsselgröße der Arrhenius Gleichung ist die Aktivierungsenergie E_a . Die Aktivierungsenergie kann als der Energiebetrag aufgefasst werden, der notwendig ist, um die Reaktanten zur Reaktion zu bringen. Da dies eine positive Energiemenge ist, nimmt bei der Mehrheit der Reaktionen in der Atmosphäre die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Temperatur zu. Es gibt jedoch einige bemerkenswerte Ausnahmen. Als wichtige Beispiele hierfür sind termolekulare Reaktionen zu nennen, deren Geschwindigkeitskonstanten mit Zunahme der Temperatur im allgemeinen abnehmen. Auf diesen Fall soll im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten

Neben den reinen bimolekularen Reaktionen gibt es solche, welche eine Druckabhängigkeit aufweisen. Diese Druckabhängigkeit wird durch die Teilnahme eines dritten Stoßpartners M an der Reaktion verursacht. Der Stoßpartner M geht dabei unverändert aus der Reaktion hervor. Diese termolekularen Reaktionen laufen nach folgendem Muster ab:



Der durch den Zweierstoß entstandene Übergangskomplex $AB^\ddagger$ ist nicht stabil, weil in ihm mindestens soviel Überschussenergie steckt, wie nötig ist, um die Bindung A-B innerhalb von 10^{-12} s wieder zu lösen. Erst wenn ein dritter Stoßpartner M noch während dieser sehr kurzen Lebensdauer dem Komplex $AB^\ddagger$ überschüssige Energie entzieht, wird der Komplex zum Endprodukt AB stabilisiert. In erster Näherung können termolekulare Reaktionen als zwei zusammengesetzte Elementarreaktionen betrachtet werden:



Wobei k_h und k_r die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion des ersten Schrittes zur Bildung des Komplexes sind, und k_s die Geschwindigkeitskonstante für die Stabilisierung des Komplexes durch den Stoßpartner M ist.

Bei Annahme zeitlich konstanter Konzentration des Übergangskomplexes $AB^\ddagger$ sind die Rate seiner Bildung und seines Abbaus gleich groß. Dann befindet sich das Reaktions-

system in einem Fließgleichgewicht, auch „steady state“ (Quasistationarität) genannt.

Die Aufstellung der Bilanzgleichung für $AB^\ddagger$ ergibt dann:

$$\frac{d[AB^\ddagger]}{dt} = k_h[A][B] - k_r[AB^\ddagger] - k_s[AB^\ddagger][M] = 0 \quad (2.34)$$

Durch Umwandlung von (2.34) erhält man einen Ausdruck für $[AB^\ddagger]$:

$$[AB^\ddagger] = \frac{k_h[A][B]}{k_s[M] + k_r} \quad (2.35)$$

Das Zeitverhalten für die termolekulare Bildungsreaktion von AB ist durch folgenden Ratenausdruck gegeben:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_s[M][AB^\ddagger] = \frac{k_h k_s[M][A][B]}{k_s[M] + k_r} = k(M, T)[A][B] \quad (2.36)$$

Mit der Geschwindigkeitskonstante

$$k(M, T) = \frac{k_h k_s[M]}{k_s[M] + k_r} \quad (2.37)$$

Der Ausdruck für die zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante termolekularer Reaktionen geht auf Arbeiten von Lindemann aus dem Jahr 1922 zurück.

Die Druckabhängigkeit von $k(M, T)$ kann für die zwei Grenzfälle des Druckbereiches einer Reaktion, den Hochdruck- und den Niederdruckbereich, definiert werden. Bei hinreichend großem Druck (bei großen $[M]$) ist im Nenner von (2.37) $k_r \ll k_s[M]$, so dass die Bildung von AB aus A und B druckunabhängig wird,

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_\infty[A][B] \quad (2.38)$$

wobei k_h durch den Grenzwert des Hochdruckbereichs k_∞ ersetzt wird. Die Reaktion verläuft bei hohem Druck scheinbar in einem Schritt und wird bestimmt durch die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_∞ , die in etwa gleich der maximalen Geschwindigkeitskonstante nach der Stoßtheorie von $10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ist.

Im Niederdruckbereich (bei sehr kleinem $[M]$) ist im Nenner von (2.37) der Term $k_s[M]$ vernachlässigbar gegenüber k_r , und man erhält:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_h k_s[M][A][B]}{k_r} = k_0[M][A][B] \quad (2.39)$$

Bei sehr niedrigem Druck verläuft die Reaktion wie eine trimolekulare Elementarreaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_0 . Diese ist in der Einheit $[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$ gegeben. Um eine effektive Reaktionskonstante zweiter Ordnung für gegebene Temperatur- und Druckbedingungen zu erhalten, wurde von Troe (1979) aus der unimolekularen Ratentheorie

für die zwischen Hoch- und Niederdruckbereich liegende sogenannte „falloff“-Region des Druckes eine Annäherung entwickelt:

$$k(M, T) = \frac{k_{\infty}(T)k_0(T)[M]}{k_0(T)[M] + k_{\infty}(T)}F \quad (2.40)$$

Wobei der Verbreiterungsfaktor F gegeben ist durch:

$$\log F = \log F_c \left\{ 1 + \left(\frac{\log(k_0(T)[M])}{k_{\infty}(T)} \right)^2 \right\}^{-1} \quad (2.41)$$

In der Evaluierung für stratosphärische Reaktionen von *DeMore et al.* (1997) wird immer $F_c = 0.6$ verwendet. In der IUPAC Empfehlung [*Atkinson et al.* (2000)] gibt es keine Festlegung des Wertes von F_c . Mit dem Ausdruck für $k(M, T)$ aus Gleichung (2.40) kann der gesamte atmosphärisch relevante Druck- und Temperaturbereich von termolekularen Reaktionen beschrieben werden.

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, nimmt bei termolekularen Reaktionen der Wert der Geschwindigkeitskonstante $k(M, T)$ mit zunehmender Temperatur ab. Dies kann damit begründet werden, dass die Lebensdauer des aus den Substanzen A und B gebildeten energetisch aktivierten Übergangskomplexes bei zunehmender Temperatur abnimmt. Damit sinkt mit steigender Temperatur gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit, dass sich dieser Komplex durch die Stoßreaktion mit M stabilisieren kann.

Die Temperaturabhängigkeit von $k(M, T)$ kann durch die Temperaturabhängigkeit von $k_{\infty}(T)$ und $k_0(T)$ für der Hoch- und Niederdruckbereich ausgedrückt werden. Für den Hochdruckbereich ist

$$k_{\infty}(T) = k_{\infty}^{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-m} \quad (2.42)$$

Für den Niederdruckbereich ist

$$k_0(T) = k_0^{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-n} \quad (2.43)$$

Wobei k_{∞}^{300} und k_0^{300} die bei 300 K ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind. Die Parameter m und n sind dimensionslos.

Die in diesem Kapitel gegebene Einführung in die chemischen Kinetik der Gasphase bildet das Grundgerüst des in dieser Arbeit eingesetzten photochemischen Modells zur Beschreibung der atmosphärischen Chemie. Ziel der Modellierung photochemischer Reaktionssysteme ist die Ermittlung kinetischer Parameter, zum Beispiel der Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion des Isoprens mit dem OH-Radikal. Die Ausführungen dieses Kapitels bilden die Grundlage für die in Kapitel 7 angewandte Methode zur Bestimmung dieser Reaktionskonstante.

2.2 Ozonbildung

Die Chemie der Troposphäre ist im wesentlichen eine Photochemie der atmosphärischen Spurengase unter Einfluss der Sonnenstrahlung. Durch photolytische Spaltung entstehen dabei Oxidationsprodukte, die wie Ozon (O_3), selbst oxidierende Eigenschaften haben. Diese Substanzen werden als Photooxidantien bezeichnet. Ozon entsteht aus der Addition von photolytisch gebildeten freien Sauerstoffatomen an molekulare Sauerstoffmoleküle. Eine zentrale Rolle in der Chemie der Troposphäre spielt das Hydroxylradikal. Dieses in sehr geringen Konzentrationen (einige 10^6 cm^{-3}) in der Atmosphäre vorkommende Radikal bewirkt den Abbau von Luftverunreinigungen wie Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen und ist daher die Basis für die Selbstreinigung der Atmosphäre. Der chemische Abbau von anthropogen und biogen emittierten Spurengasen wird durch eine Kette von Reaktionen bewirkt, bei denen unter bestimmten Bedingungen zusätzliches Ozon gebildet wird.

Der photostationäre Zustand

Im Sonnenlicht der Atmosphäre wird NO_2 , als Träger leicht abspaltbarer Sauerstoffatome, bei Wellenlängen $\lambda < 420 \text{ nm}$ photolysiert:



Ozon entsteht aus der Addition von freien Sauerstoffatomen im Grundzustand an molekularen Sauerstoff:



Reaktion R 2.2.2 ist die einzige ozonbildende Reaktion der Atmosphäre. NO stellt eine effektive Senke für O_3 dar, da es mit diesem schnell unter Rückbildung von NO_2 reagiert:



Die Reaktionen R 2.2.1 - R 2.2.3 stellen einen Nullzyklus für O_3 dar. Die Einstellung des photostationären Zustands erfolgt innerhalb der chemischen Lebensdauer τ für NO_2 und NO nach,

$$\tau = \frac{1}{J(NO_2) + k_{2.2.3}[NO]} \quad (2.44)$$

Wobei $J(NO_2)$ die Photolysefrequenz für NO_2 in Reaktion R 2.2.1 ist. In der sonnenbeschienenen Atmosphäre beträgt die Einstellzeit des photostationären Zustands einige Minuten. Aus der Näherung des photostationären Zustands der Reaktionen R 2.2.1 - R 2.2.3 erhält man folgenden Zusammenhang für die Ozonkonzentration:

$$[O_3] = \frac{J(NO_2)[NO_2]}{k_{2.2.3}[NO]} \quad (2.45)$$

Da Reaktion R 2.2.2 die einzige Reaktion ist, die zur Bildung von Ozon führt, muss für eine zusätzliche chemische Ozonbildung von O_3 (Nettoproduktion von O_3) eine Störung des durch die Reaktionen R 2.2.1 - R 2.2.3 beschriebenen Nullzyklus erfolgen. Dabei muss es sich um eine Reaktion handeln, die NO in NO_2 umwandelt, ohne dabei O_3 zu verbrauchen.

Zusätzliche Ozonbildung

An dem einfachen Beispiel des Kohlenmonoxids, CO, soll der Mechanismus der zusätzlichen Ozonbildung erläutert werden. Durch Reaktion mit dem OH-Radikal wird CO in CO_2 überführt:



Die wichtigste Quelle für OH-Radikale in der Troposphäre ist die Photolyse des Ozons im Bereich der UV-Sonnenstrahlung. Der Strahlungsanteil des Sonnenlichts mit Wellenlängen unter 320 nm (UV-B-Strahlung) bewirkt eine Spaltung von Ozonmolekülen in je ein Sauerstoffmolekül und ein angeregtes Sauerstoffatom:



Der größere Teil (in Mitteleuropa circa 90 %) der angeregten Sauerstoffatome $O(^1D)$ wird durch Stöße mit Sauerstoff und Stickstoff in $O(^3P)$ umgewandelt:



Bei typischen atmosphärischen Konzentrationen von Wasserdampf in Mitteleuropa (≈ 1 % absolute Feuchte) reagieren ungefähr 10 % der angeregten Sauerstoffatome mit Wasserdampf und bilden dabei zwei OH-Radikale:



Aus dem Verzweungsverhältnis zwischen der Reaktionsrate von R 2.2.7 und den Reaktionsraten von R 2.2.6a und R 2.2.6b kann die effektive Primärproduktion von OH, P_{OH} , aus der Ozonphotolyse (R 2.2.5) abgeleitet werden:

$$P_{OH} = \kappa \times J(O^1D) \times [O_3] \quad (2.46)$$

mit dem Verzweungsverhältnis κ :

$$\kappa = \frac{2\ k_{2.2.7}[H_2O]}{k_{2.2.6a}[O_2] + k_{2.2.6b}[N_2] + k_{2.2.7}[H_2O]} \quad (2.47)$$

Die Reaktion des OH mit CO nach R 2.2.4 erzeugt ein weiteres Radikal, das Hydrogenperoxiradikal (HO_2). Die Reaktion eines HO_2 -Radikals führt zu einer Oxidation des NO zu NO_2 :



In dieser Reaktion wird NO in NO₂ umgewandelt, ohne dass dabei wie in Reaktion R 2.2.3 Ozon verbraucht wird. Wie weiter unten gezeigt wird, reagieren organische Peroxiradikale (RO₂) in vergleichbarer Weise mit dem NO. Das Hydrogenperoxiradikal kann allerdings auch mit O₃ reagieren:



Dies ist eine ozonzerstörende Reaktion. Die Reaktionskonstante der Reaktion R 2.2.8, $k_{2.2.8}$, ist jedoch etwa 4000mal größer als $k_{2.2.9}$. Erst wenn das Verhältnis von [NO] zu [O₃] über 1:4000 steigt, wird die ozonzerstörende Reaktion R 2.2.9 wichtig. In der unbelasteten Hintergrundatmosphäre mit NO-Mischungsverhältnissen von 5 - 10 pptv (also bei ≤ 50 pptv NO_x) kann diese Reaktion zur Netto-Ozonzerstörung in der unteren Troposphäre führen. In Anwesenheit von CO als einzigem oxidierbarem Spurengas lautet die chemische Bilanz des Ozon daher:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{2.2.8}[\text{NO}][\text{HO}_2] - k_{2.2.9}[\text{O}_3][\text{HO}_2] \quad (2.48)$$

In den stärker belasteten Luftmassen über Europa, mit NO_x-Mischungsverhältnissen von einigen ppbv, überwiegt die Rate der Reaktion R 2.2.8 und sorgt für zusätzliche Ozonbildung. Falls nur CO vorliegt, kann die Nettoproduktionsrate vom Ozon, P_{O_3} , wie folgt ausgedrückt werden:

$$P_{\text{O}_3} = k_{2.2.8}[\text{NO}][\text{HO}_2] < k_{2.2.4}[\text{CO}][\text{OH}] \quad (2.49)$$

Die maximale Nettoproduktionsrate ist begrenzt durch die Oxidationsrate des CO in R 2.2.4. Der Abbau anderer flüchtiger organischer Verbindungen, insbesondere der Kohlenwasserstoffe folgt einem ähnlichen Schema der Ozonbildung, auf das weiter unten eingegangen wird.

OH-Konzentration und Netto-Ozonproduktion in Abhängigkeit von NO_x

Die atmosphärische Konzentration des OH-Radikals hängt wesentlich vom Mischungsverhältnis des NO_x ab [Ehhalt *et al.* (1991), Poppe *et al.* (1993) und Ehhalt (1998)] (siehe Abbildung 2.1). Diese Abhängigkeit wurde in zahlreichen Felduntersuchungen der letzten Jahre bestätigt [McKeen *et al.* (1997), Holland *et al.* (2003)]. Im Abbau von CO und Kohlenwasserstoffen, der durch Reaktion mit dem OH-Radikal eingeleitet wird, entstehen verschiedene Peroxiradikale, die wie oben gezeigt NO in NO₂ umwandeln. Wichtigster Steuerparameter der durch NO und NO₂ katalysierten Ozoneerzeugung ist die Konzentration von NO_x. Der in Abbildung 2.1 ersichtliche ähnliche Verlauf der OH-Konzentration und der Netto-Ozonproduktionsrate ist auf die enge Kopplung zwischen dem Spurengasabbau und der Umwandlung von NO in NO₂ zurückzuführen. Die Oxidation mit dem OH-Radikal verläuft katalytisch, da OH in R 2.2.8 aus HO₂ regeneriert wird. Die Rate der

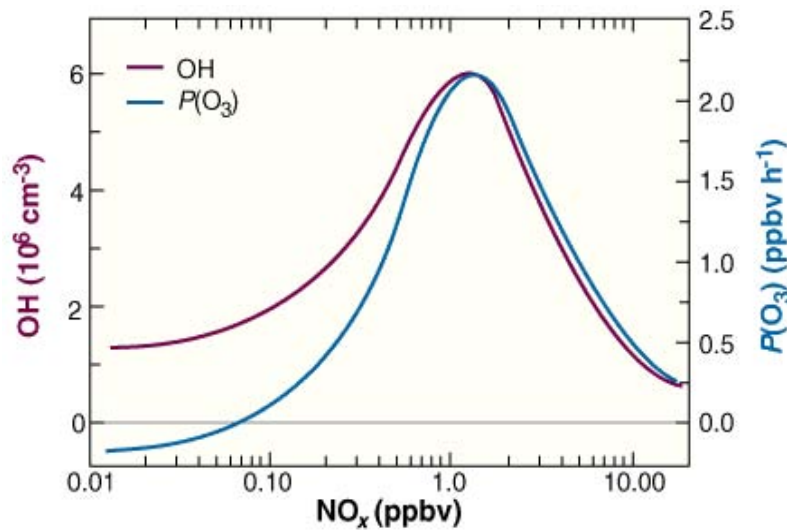


Abbildung 2.1: OH Konzentration (rote Kurve) und Rate der Netto-Ozonproduktion (hier $P(O_3)$, blaue Kurve) in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von NO_x [aus Ehhalt (1998)]. Die Rate der Rezyklierung, und somit auch die Konzentration des OH-Radikals und die Netto-Ozonproduktion wird mit zunehmendem NO_x -Mischungsverhältnis zunächst erhöht. Bei weiter zunehmendem NO_x wird die Reaktion von OH mit NO_2 immer wichtiger, die zur entgeltigen Entfernung von HO_x -Radikalen aus der Atmosphäre führt.

Rezyklierung des HO_2 , und somit auch die Konzentration des OH-Radikals wird mit zunehmendem Mischungsverhältnis von NO erhöht. Bei mittleren NO_x -Mischungsverhältnissen im Bereich von 1 - 4 ppbv erreicht die Konzentration des OH-Radikals und die Rate der Netto-Ozonproduktion ein Maximum. Die exakte Lage des Maximums hängt hauptsächlich vom Zenithwinkel, $[H_2O]$, $[O_3]$ und dem Mischungsverhältnis oxidierbarer Spurengase ab [Ehhalt (1999)]. Gleichzeitig kann das ebenfalls vorhandene NO_2 mit OH unter der Bildung von Salpetersäure (HNO_3) reagieren, was gleichbedeutend mit einer entgeltigen Entfernung des OH aus der Atmosphäre ist. Bei weiter zunehmendem NO_x führt diese Reaktion zu einer Verringerung der Konzentration vorhandener HO_x -Radikale. Die gegensätzliche Wirkung der genannten Prozesse führen zu einer hoch nichtlinearen Beziehung zwischen der OH-Konzentration und NO_x .

Allgemeiner Verlauf der OH-induzierten Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen ist ein wichtiger Prozess atmosphärenchemischer Systeme, und die beteiligten Mechanismen und Kinetiken waren Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen der letzten Jahrzehnte [Atkinson (1994), Atkinson (1997), Atkinson (2000)]. Neben der Oxidation durch OH-Radikale werden Alkene und andere organische Gruppen mit mehrfachen Kohlenstoffbindungen auch durch

das NO_3 -Radikal und durch Ozon oxidiert. Die bei der OH-initiierten Gasphasenoxidation entstehenden organischen Peroxiradikale spielen eine Hauptrolle bei der Konversion von NO zu NO_2 , und somit bei der zusätzlichen Ozonbildung während Photosmog-Episoden.

Der oxidative Abbau von VOC durch das OH-Radikal führt im ersten Schritt zu einer Abstraktion eines Wasserstoffatoms oder zu einer Addition des OH-Radikals. Im zweiten Schritt kommt es durch Oxidation des organischen Radikals R mit molekularem Sauerstoff zur Bildung eines Peroxiradikals, RO_2 :



Vergleichbar dem Hydrogenperoxiradikal HO_2 ist das organische Peroxiradikal in der Lage NO in NO_2 zu oxidieren,



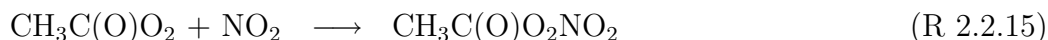
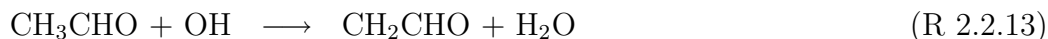
und damit zur zusätzlichen Nettoproduktion von Ozon beizutragen.

Nicht alle Peroxiradikale eines Kohlenwasserstoffs reagieren mit NO nach R 2.2.11. Bei der Reaktion von RO_2 mit NO können alternativ Alkylnitrate entstehen:



Bei Ethan ist der Anteil des Ethylperoxiradikals, der nach R 2.2.12 zu Ethylnitrat reagiert, kleiner als 0.14 % [*Lightfoot et al.* (1992)]. Alkylnitrate sind in der Atmosphäre relativ stabil, da sie langsamer mit dem OH-Radikal reagieren als der Kohlenwasserstoff, aus dem sie gebildet wurden. Die Photolysefrequenzen für Alkylnitrate sind ebenfalls sehr gering (typischerweise $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in der sonnenbeschienenen Atmosphäre [*Atkinson* (1994)]). Alkylnitrate sind nicht wasserlöslich genug, um durch Niederschläge schnell aus der Atmosphäre entfernt werden zu können [*Roberts* (1990)]. Die Bildung von Alkylnitraten ist bei C1 - C3 Kohlenwasserstoffen gering und atmosphärisch nicht relevant. Mischungsverhältnisse einzelner Alkylnitrate (aus Alkanen $\leq \text{C5}$) in der Atmosphäre sind $< 60 \text{ pptv}$ [*Roberts* (1990)]. Im Gegensatz dazu können Alkylnitrate des Isoprens einen wichtigen Beitrag zur Entfernung von NO_x darstellen. Von *Chen et al.* (1998) wird abgeschätzt, dass $\approx 7 \%$ des in den USA emittierten NO_x im Sommer in der Form von Isoprennitraten gebunden wird.

Das nach R 2.2.11 gebildete Oxiradikal RO des Kohlenwasserstoffs reagiert entweder mit einem Sauerstoffmolekül, zerfällt sofort oder wird in mehreren Schritten umgelagert. Hauptprodukt dieser Reaktionsfolge ist eine Carbonylkomponente, die entweder photolytisch abgebaut wird oder mit einem Hydroxylradikal weiterreagiert. Dies führt bei Alkanen und Alkenen ab C2-Kohlenwasserstoffen zur Bildung eines Acylperoxiradikals. Acylperoxiradikale reagieren zum Teil wieder mit den primären Peroxiradikalen oder sie werden mit NO_2 zu Peroxiacylnitraten umgesetzt. Im Fall des Acetaldehyds (CH_3CHO) entsteht das Peroxiacetylnitrat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, PAN) nach folgender Reaktionskette:



Peroxiacetylnitrat (PAN) und verwandte Peroxiacylnitrate sind relativ stabil und fungieren daher als effektives Reservoir für Stickoxide (NO_x) und Radikale und ermöglichen den Transport von NO_x über große Entfernungen in der freien Troposphäre [Crutzen (1979) und Singh und Hanst (1981)]. Feldbeobachtungen haben gezeigt, dass PAN das bedeutendste Peroxiacylnitrat in der Troposphäre darstellt. Es wurden aber auch signifikante Mengen des Peroxipropionynitrates (PPN) in verunreinigter Luft und in Hintergrundluft gefunden [Ridley (1991)]. PPN wird durch Reaktion des Peroxipropylradikals mit NO_2 gebildet und ist aufgrund seiner höheren Reaktivität viel kurzlebiger als PAN.

2.3 Der troposphärische Isoprenabbau

In der Troposphäre wird Isopren durch OH, Ozon und das Nitratradikal, NO_3 , oxidiert. Die Lebenszeiten von Isopren gegenüber den Oxidantien ist für typische atmosphärische Konzentrationen in Tabelle 2.1 angegeben. Da Isopren hauptsächlich bei Tageslicht von Pflanzen emittiert wird [Lamb *et al.* (1993)], ist die Reaktion mit OH im allgemeinen der wichtigste Abbaupfad des Isoprens. In der Nacht wird Isopren aufgrund der dann höheren Mischungsverhältnisse von NO_3 (≈ 4 pptv [Platt und Heintz (1994)]) vor allem durch Reaktion mit dem Nitratradikal (NO_3) abgebaut [Stroud *et al.* (2002)]. NO_3 ist nachts der hauptsächliche Oxidant für reaktive Kohlenwasserstoffe [Barnes *et al.* (1990)]. Die troposphärische Oxidation von Alkenen durch O_3 ist von großem Interesse, da sie im Abbau zur Bildung von OH-Radikalen führt [Atkinson *et al.* (1992)]. Vor allem nachts, wenn es keine photolytischen OH-Quellen gibt, können in der Reaktion der Alkene mit O_3 signifikante Mengen OH gebildet werden [Paulson und Orlando (1996)]. Hohe nächtliche OH-Konzentrationen in Waldgebieten (etwa $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) wurden von Bey *et al.* (1997) und Faloon *et al.* (2001) auf die Ozonolyse von biogenen Alkenen, wie Isopren und Monoterpene, zurückgeführt.

Oxidationsprodukte des Isoprenabbaus

In dieser Arbeit wurde die ersten Schritte des Abbaus von Isopren mit dem OH-Radikal und mit O_3 untersucht. Die Bildung der langlebigen Oxidationsprodukte Methylvinylketon (3-Buten-2-on, MVK) und Methacrolein (2-Methyl-2-propenal, MACR) in der Reaktion des Isoprens mit OH sind ein weiterer Gegenstand dieser Arbeit. Der dabei verwendete chemische Mechanismus wird weiter unten beschrieben.

Isopren (ISO) reagiert primär mit dem OH-Radikal, indem OH an einer der vier möglichen Stellen einer der beiden $>\text{C}=\text{C}<$ Bindung addiert wird. Dabei wird das Isopren-OH Addukt gebildet (ISO-OH). Im zweiten Schritt der Oxidation wird daran molekularer

Sauerstoff addiert (R 2.3.1b), wobei 8 verschiedene Isoprenperoxiradikale gebildet werden können. Die Isoprenperoxiradikale werden in dem in dieser Arbeit verwendeten Mechanismus zusammengefasst; ihre Summe wird als ISOP bezeichnet.



Bei der Oxidation des Isoprens in der Gasphase entstehen neben MACR und MVK eine ganze Reihe stabiler Produkte, zum Beispiel Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Hydroxyacetone, Peroxiacetylnitrat (PAN) und Peroximethacryloylnitrat ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, MPAN). MPAN wird in vergleichbarer Weise wie PAN (R 2.2.13 - R 2.2.15) in der Oxidation des Methacroleins gebildet. Von *Grosjean et al.* (1993) wurde MPAN in einer Laborstudie zur Isoprenoxidation mit einer relativen Ausbeute von 4 % gefunden. Zwei carbonylische Produkte, die bei der Isoprenoxidation entstehen, Methacrolein und Methylvinylketon, sind reaktiv und verbleiben zunächst in der Gasphase. Mischungsverhältnisse von Methacrolein und Methylvinylketon liegen über Waldgebieten zwischen circa 100 pptv [*Apel et al.* (2002)] und 1 - 2 ppbv [*Biesenenthal et al.* (1997)]. Die beiden Substanzen werden hauptsächlich durch Reaktion mit dem OH-Radikal abgebaut (Tab. 2.1). Außerdem werden sie durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt [*Montzka et al.* (1995), *Helmig et al.* (1999)]. Messungen des Verhältnisses von MVK zu MACR werden häufig verwendet, um Informationen über den Umfang der Isoprenemission zu erhalten und um Isoprenquellen lokalisieren zu können [*Stroud et al.* (2001), *Biesenenthal et al.* (1998)]. Gemessene Konzentrationsprofile der beiden Carbonyle werden auch zur Bestimmung des Ozonbildungspotentials von Isopren verwendet [*Wiedinmyer et al.* (2001), *Dreyfus et al.* (2002)]. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf andere, nicht photochemische Quellen dieser Substanzen. MACR und MVK wurden im Abgas von Kraftfahrzeugen gemessen [*Jonsson et al.* (1985), *Biesenenthal et al.* (1997); *Biesenenthal et al.* (1998)]. Für

Tabelle 2.1: Lebensdauern und Geschwindigkeitskonstanten von Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon in der Reaktion mit OH, O₃ und NO₃ bei typischen troposphärischen Mischungsverhältnissen der Oxidantien.

Reaktant ¹	OH		O ₃		NO ₃	
	<i>k</i> ²	τ	<i>k</i> ²	τ	<i>k</i> ^{2,3}	τ
	[cm ³ s ⁻¹]	[h]	[cm ³ s ⁻¹]	[h]	[cm ³ s ⁻¹]	[h]
Isopren	1.01×10^{-10}	1.7	1.28×10^{-17}	31	6.8×10^{-13}	0.8
MVK	1.88×10^{-11}	9.2	4.56×10^{-18}	87	$< 6 \times 10^{-16}$	> 920
MACR	3.35×10^{-11}	5.2	1.14×10^{-18}	348	4.4×10^{-15}	126

¹ [OH] = 1.6×10^6 cm⁻³, [O₃] = 7×10^{11} cm⁻³, [NO₃] = 5×10^8 cm⁻³.

² Geschwindigkeitskonstante bei 298 K nach *Atkinson* (2000).

³ Geschwindigkeitskonstante für MACR und MVK bei 296 K von *Kwok et al.* (1996).

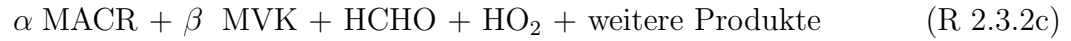
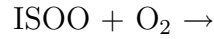
direkte Emissionen von MACR und MVK aus der Vegetation gibt es bisher keine Hinweise. So wurden bei Einschlussmessungen an Zweigen verschiedener Baumarten diese Carbonyle nicht gefunden [Steinbrecher (2004)]. Um den Einfluss der Quellen von dem photochemisch gebildeten Anteil trennen zu können, ist es notwendig, eine genaue Kenntnis der troposphärischen Gasphasenoxidation des Isoprens zu erlangen.

Es wurden zahlreiche Experimente in Smogkammern und im Labor zur atmosphärischen Isoprenoxidation durchgeführt. Von Carter und Atkinson (1996) wurden NO_x -Isopren-Luftgemische in verschiedenen Smogkammern (Innen- und Aussenkammern) belichtet (mit Sonnenlicht oder künstlichen Lichtquellen). Auf der Basis dieser Untersuchungen wurde ein Mechanismus zur photochemischen Ozonbildung aus Isopren abgeleitet. Weitere Produktstudien zur OH-induzierten Isoprenoxidation in Gegenwart von NO_x wurden in verschiedenen Smogkammern durchgeführt [Tuazon und Atkinson (1990), Paulson et al. (1992), Grosjean et al. (1993)]. Die bei Experimenten in Smogkammern eingesetzten NO_x -Mischungsverhältnisse lagen im Bereich einiger ppmv. Der Einfluss von NO_x auf den Mechanismus der Isoprenoxidation wurde bisher nur in wenigen Studien untersucht [Miyoshi et al. (1994), Ruppert und Becker (2000)]. In den genannten Laboruntersuchungen wurden unterschiedliche Produktausbeuten des MACR und des MVK bei Bedingungen mit hohen NO_x -Mischungsverhältnissen und bei NO_x -freien Bedingungen gefunden. In keiner der bisherigen Arbeiten wurde die Produktausbeuten für MACR und MVK aus der Isoprenoxidation bei troposphärischen NO_x -Mischungsverhältnissen untersucht.

Mechanismus der Oxidation des Isoprens mit OH

Im allgemeinen gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen allen experimentell bestimmten Werten der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des OH-Radikals mit Isopren ($k_{2.3.1}$). Die in Laborstudien beobachtete negative Aktivierungsenergie der Temperaturabhängigkeit [Kleindienst et al. (1982), Siese et al. (1994), Campuzano-Jost et al. (2000), Gill und Hites (2002)] ist vergleichbar mit der Temperaturabhängigkeit, die bei den meisten OH-Additionsreaktionen anderer Alkene beobachtet wurde. In einigen Studien wurde die Reaktion des OH mit Isopren bei niedrigem Druck (unterhalb von 120 Torr) untersucht [Stevens et al. (1999), Chuong und Stevens (2000), McGivern et al. (2000), Zhang et al. (2000)]. Die bei niederem Druck bestimmten Werte für $k_{2.3.1}$ stimmen mit denen bei hohem Druck gut überein. Erst bei Temperaturen über 343 K wurde eine Druckabhängigkeit entdeckt, was für troposphärische Bedingungen ohne Belang ist [Chuong und Stevens (2000)]. Während der Wert von $k_{2.3.1}$ in den bisherigen kinetischen Studien gut übereinstimmt, wurde in einer neueren experimentellen Arbeit von Campuzano-Jost et al. (2000) ein um 15 % niedrigerer Wert der Geschwindigkeitskonstante bei troposphärischen Bedingungen ermittelt. Diese Tatsache gab Anlaß für eine experimentelle Bestimmung von $k_{2.3.1}$ bei troposphärischen Konzentrationen von Isopren und OH in SAPHIR. Die Durchführung und das Ergebnis dieser kinetischen Untersuchung sind im Kapitel 7 gezeigt.

In Gegenwart von NO durchlaufen die gebildeten Isoprenperoxiradikale anschließend folgende Reaktionsabfolge:



Das in Reaktion R 2.3.2a gebildete ISOO ist die Summe der Alkoxiradikale und ISON ist die Summe der stabilen Alkylnitrats des Isoprens. Das Verzweigungsverhältnis für die Bildung der Alkylnitrats des Isopren ($k_{2.3.2b} / (k_{2.3.2a} + k_{2.3.2b})$) beträgt nach *Chen et al.* (1998) 4.4 %. In Reaktion R 2.3.2c sind α und β die jeweiligen relativen Produktausbeuten für MACR und MVK. Neben MACR und MVK entstehen in dieser Reaktion verschiedene Hydroxycarbonyle und 3-Methylfuran [*Atkinson et al.* (1989)]. Die gebildeten C4 and C5 Hydroxycarbonyle wurden zum Teil identifiziert [*Yu et al.* (1995), *Kwok et al.* (1995)]. Es wird davon ausgegangen, dass die Bildung von Alkylnitraten und Hydroxycarbonylen ungefähr 35 % der in der OH-induzierten Isoprenoxidation entstehenden Produkte darstellen [*Sprengnether et al.* (2002)].

Bei niedrigen Mischungsverhältnissen von NO_x reagiert das Isoprenperoxiradikal (ISOP) entweder mit HO_2 unter Bildung des β -Hydroxihydroperoxids (ISHP),



oder mit einem weiteren Isoprenperoxiradikal:



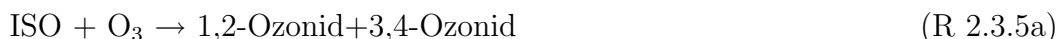
Von den 8 möglichen Peroxiradikalen aus R 2.3.1 wurden 6 verschiedene Isoprenperoxiradikale nachgewiesen [*Jenkin et al.* (1998)]. Diese Isoprenperoxiradikale können mit einem Isoprenperoxiradikal gleichen Typs (Selbstreaktion) oder mit anderen Isoprenperoxiradikalen (Kreuzreaktion) reagieren. Die Geschwindigkeitskonstanten einzelner Selbstreaktionen und Kreuzreaktionen der Isoprenperoxiradikale unterscheiden sich um bis zu zwei Größenordnungen [*Jenkin et al.* (1998)]. Gegenstand dieser Arbeit sind Produkte, die in Reaktion R 2.3.2c gebildet werden. Eine Zusammenfassung der Isoprenperoxiradikale zu ISOP ist in diesem Reaktionspfad möglich. Die Reaktionen der Isoprenperoxiradikale mit NO werden in bestehenden Mechanismen jeweils mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante, $k_{2.3.2c}$, beschrieben [*Jenkin et al.* (1998), *Saunders et al.* (2003)].

Bei der Oxidation des Isoprens durch OH werden die Carbonylverbindungen MACR und MVK in den Reaktionen R 2.3.2 und R 2.3.4 gebildet. Bei niedrigen NO-Mischungsverhältnissen besteht eine Konkurrenz zwischen diesen beiden Reaktionspfaden der Carbonylbildung aus ISOP. In der Rekombinationsreaktion (R 2.3.4) ist der Anteil des gebildeten MACR größer als der Anteil des MVK, während für die Reaktion der Isoprenperoxiradikale mit NO (R 2.3.2) das Umgekehrte gilt. Diese Tatsache führt zu einer Abhängigkeit der relativen Produktausbeuten für MACR und MVK vom Mischungsverhältnis des

NO. In verschiedenen Feldkampagnen wurde daher eine Abhängigkeit des Verhältnisses MVK/MACR von den NO_x -Mischungsverhältnissen in der troposphärischen Mischungsschicht festgestellt [Pierotti *et al.* (1990), Montzka *et al.* (1993), Yokouchi (1994), Montzka *et al.* (1995)].

Mechanismus der Oxidation des Isopren mit O_3

Die Gasphasenreaktion des Ozons mit Alkenen (Ozonolyse) ist eine der wenigen Reaktionen von atmosphärischer Relevanz, die nicht durch freie Radikale ausgelöst werden. Der Mechanismus der Reaktion des O_3 mit Alkenen in der Gasphase geht auf die Untersuchungen von R. Criegee zur Ozonisierung von Alkenen in Lösung in den späten Vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts zurück. Der Mechanismus der Ozonolyse wurde seitdem umfassend weiterentwickelt. Die Reaktion des O_3 mit Isopren führt im ersten Schritt zur Bildung eines instabilen ringförmigen Primärozonids (Abb. 2.2). Aus dem Zerfall des Primärozonids geht das sogenannte Criegee-Intermediat (CI) hervor. Hauptsächlich durch die Arbeiten von Niki *et al.* (1987) sowie von Martinez und Herron (1987) ist inzwischen bekannt, dass die Criegee-Intermediate drei verschiedene Zerfalls-Isomerisierungswege in der Gasphase durchlaufen können (Esterkanal, Hydroperoxidkanal und Stabilisierungskanal). Es ist bekannt, dass in einem dieser Kanäle, dem Hydroperoxidkanal, OH gebildet wird [Atkinson *et al.* (1992)]. Beim Zerfall des Primärozonids wird die C-C Bindung und eine der O-O Bindungen gespalten. Dabei wird in jedem der möglichen Reaktionspfade neben den energiereichen Criegee-Intermediaten ein stabiles Aldehyd oder ein Keton gebildet. Im Falle des primären 3,4-Ozonids des Isoprens sind dies die stabilen Produkte Methacrolein und HCHO. Das 1,2-Ozonid zerfällt unter Bildung von Methylvinylketon und ebenfalls HCHO. Da der Zerfall des Primärozonids sehr schnell erfolgt, können die Schritte der Reaktion des Isoprens mit O_3 exemplarisch wie folgt beschrieben werden:



In bisherigen kinetischen Laborstudien zur Initialisierungsreaktion des O_3 mit Isopren wurde einer der beiden Reaktanten im Überschuss zugegeben, um zu gewährleisten, dass die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Isopren mit Ozon ($k_{2.3.5}$) nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung erfolgen kann [zum Beispiel in Greene und Atkinson (1992), Grosjean und Grosjean (1996), Atkinson *et al.* (1982), Treacy *et al.* (1992), Khama-ganov und Hites (2001)]. In allen kinetischen Laboruntersuchungen lagen die eingesetzten Mischungsverhältnisse der Reaktanten ($\approx 1 - 20$ ppmv) weit über den in der Troposphäre anwesenden Mischungsverhältnisse dieser Spurengase. Die Bestimmung von $k_{2.3.5}$ bei troposphärischen Mischungsverhältnissen von Isopren und Ozon war daher ein Ziel dieser Arbeit (siehe Kapitel 7).

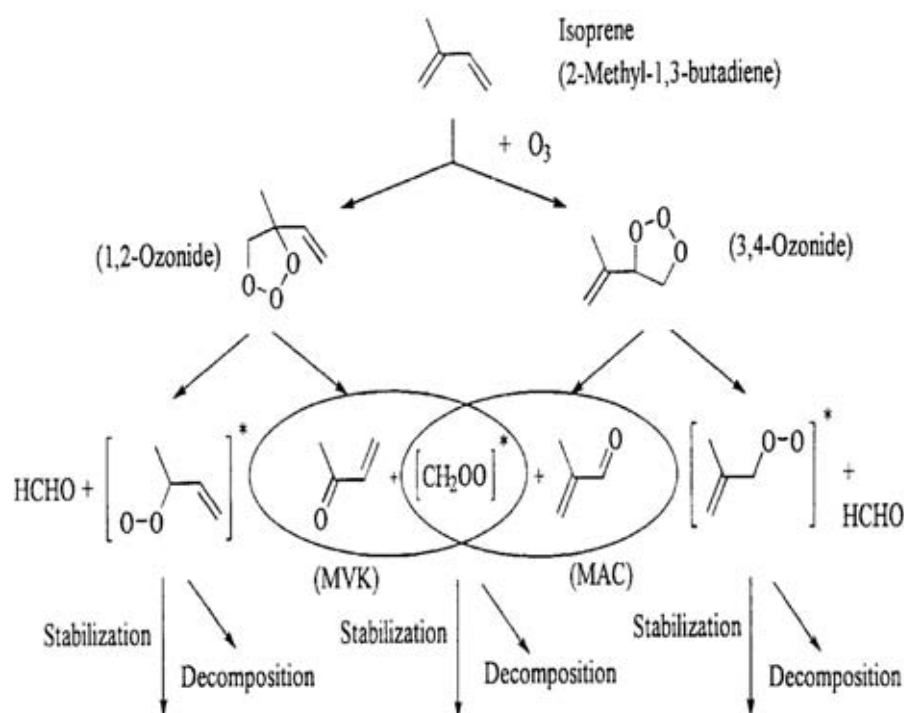


Abbildung 2.2: Abbauschema für Isopren mit Ozon. Bildung von Formaldehyd, Methacrolein (hier MAC), Methylvinylketon (MVK) und Criegee-Intermediate. Criegee-Intermediate werden stabilisiert oder zerfallen. Nach Sauer et al. (1999).

2.4 Chemiemechanismen

Ein vollständig expliziter (aus Elementarreaktionen bestehender) Mechanismus zur Beschreibung der atmosphärischen Gasphasenchemie würde mehrere tausend VOC enthalten und mehr als 20,000 Reaktionen umfassen [Dodge (2000)]. Der chemische Mechanismus, der in einem photochemischen Modell eingesetzt wird, sollte den bestmöglichen Stand des aktuellen Wissens wiedergeben, wie er in den Datensammlungen des Jet Propulsory Laboratory (JPL), [DeMore et al. (1997)] und der IUPAC [Atkinson et al. (2000)] vorliegt. Mechanismen der atmosphärischen Chemie der Gasphase unterscheiden sich hauptsächlich in der Behandlung der organischen Chemie [Dunker et al. (1984), Hough (1988), Dodge (1989), Kuhn et al. (1998)], während die anorganische Chemie in allen Mechanismen vergleichbar ist. Das Fehlen kinetischer Daten ist ein wichtiger Grund für die Vereinfachung der in Mechanismen enthaltenen Beschreibung der atmosphärischen Chemie. Die Vereinfachung von Mechanismen erfolgt durch die Zusammenfassung von individuellen Substanzen in Substanzklassen. Von unterschiedlichen Entwicklern wurden verschiedene Prozeduren für die Bildung von Substanzklassen entwickelt. In den meisten Chemiemechanismen werden organisch-chemische Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften in eine Substanzklasse

gruppiert [zum Beispiel *Middleton et al.* (1990)]. Die Reaktion einer organisch-chemischen Substanzklasse steht demnach stellvertretend für die Reaktionen aller in der Klasse enthaltenen individuellen Substanzen.

Im Carbon Bond Mechanismus (CBM) findet diese Einteilung unter strukturellen Aspekten statt [*Gery et al.* (1989)]. Dieser Mechanismus wurde anhand von Kammeruntersuchungen entwickelt und später mit Kammerexperimenten überprüft [*Simonaitis et al.* (1997)]. In Chemie-Transport-Modellen (CTM) zur Simulation von Luftverunreinigungen und zur Ozonprognose auf regionaler Skala wurde in den letzten Jahren häufig das Regional Acid Deposition Model (RADM2) von *Stockwell et al.* (1990) eingesetzt. Im RADM2 erfolgt die Gruppierung gewichtet nach Reaktivität gegenüber OH und nach den Emissionsraten, wie sie von *Middleton et al.* (1990) katalogisiert sind. Damit werden Kohlenwasserstoffe gemäß ihrer atmosphärischen Relevanz gewichtet. Die aktuelle Version dieses Mechanismus ist der Regional Atmospheric Chemistry Mechanism [RACM, *Stockwell et al.* (1997)], der neuere kinetische und mechanistische Erkenntnisse berücksichtigt. RACM beschreibt die Chemie von 77 Substanzen mit 237 Reaktionen (23 photolytische und 214 thermische Reaktionen). Er wurde ausführlich gegen Daten aus Smogkammern getestet. Der Master Chemical Mechanism (MCM, *Jenkin et al.* (1997)) ist ein aktueller, nahezu expliziter Chemiemechanismus für die Gasphase, der in photochemischen Modellen zur Modellierung regionaler Photosmog-Ereignisse herangezogen wird. Die Datenbasis des MCM (Reaktionen und Reaktionskonstanten) wird ständig ergänzt [*Saunders et al.* (1997)]. Der MCM umfasst den troposphärischen Abbau von 124 flüchtigen organischen Substanzen in der Gasphase. Insgesamt sind mehr als 12000 Reaktionen und ungefähr 5000 Verbindungen enthalten. Es wird das atmosphärenchemische Schicksal einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen, wie den Alkanen, Alkenen und Alkinen, sowie den oxygenierten Kohlenwasserstoffen (zum Beispiel Aldehyde, Ketone, Alkohole) und den aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Darüber hinaus findet man im MCM auch die Chemie biogener Kohlenwasserstoffe (Isopren und einzelne Monoterpene). Im Internet liegt der Mechanismus in seiner dritten Version, MCM v.3 vor [*Saunders et al.* (2003), <http://chmlin9.leeds.ac.uk/MCMframe.html>]. Aufgrund seines Umfangs ist der Einbau des MCM in 3-dimensionale Chemie-Transport-Modelle nicht praktikabel und aufgrund der benötigten Rechenleistung für den operationellen Betrieb bisher nicht möglich.

Modellierung des Isoprenabbaus

Die Bedeutung des Isopren in der photochemischen Bildung von Ozon hat schon frühzeitig zur Berücksichtigung des Isoprenabbaus in regionalen photochemischen Modellen zur Simulation der Luftqualität geführt. Chemische Mechanismen zur Gasphasenoxidation des Isoprens für die Verwendung in Computermodellen wurden von *Lloyd et al.* (1983), *Gery et al.* (1989) (Carbon Bond IV), *Zimmermann und Poppe* (1996), *Carter und Atkinson* (1996), *Carter* (1996), *Makar et al.* (1999) und *Pöschl et al.* (2000) entwickelt.

Im RADM2 [*Stockwell et al.* (1990)] ist Isopren als individuelle Substanz enthalten. Es wird jedoch nur der jeweils erste Reaktionsschritt des Isoprens chemisch richtig wieder-

gegeben (Reaktion mit OH, O₃ und NO₃). Die nachfolgenden Reaktionen der Isoprenoxidation werden wie die der Oxidation eines einfachen Alkens (Propen) behandelt. Die für den Isoprenabbau typischen Oxidationsprodukte, zum Beispiel MACR und MVK, sind nicht enthalten. Eine verbesserte Repräsentierung der Chemie des Isoprens wurde von *Zimmermann und Poppe* (1996) für den RADM2 entwickelt und in einem Boxmodell für drei typische luftchemische Situationen getestet. Der Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM, *Stockwell et al.* (1997)) enthält gegenüber dem RADM2 ein wesentlich ausführlicheres Abbauschema der Isoprenoxidation (siehe Tabelle B.5 im Anhang). Von *Pöschl et al.* (2000) wurde basierend auf der Datenbasis des Isoprenabbaus im MCM (MCMv2, Stand Oktober 1998) ein kondensiertes Abbauschema (Mainzer Isopren Mechanismus, MIM) für die Verwendung zur 3-dimensionalen Modellierung der globalen Atmosphäre erstellt. Für eine Reihe gut definierter Szenarien wurde der MIM untersucht und es konnte eine gute Übereinstimmung mit dem MCM für atmosphärische Schlüsselsubstanzen wie O₃, OH, CO, Methylperoxid (CH₃OOH) und PAN gezeigt werden. Die 44 Elementarreaktionen und 16 zusätzlichen Substanzen des MIM wurden von *Geiger et al.* (2003) basierend auf Sensitivitätsanalysen mit gut eingeführten Szenarien [siehe *Kuhn et al.* (1998)] weiter vereinfacht und in einen bestehenden Mechanismus der troposphärischen Gasphasenchemie (RACM) integriert. Das von *Geiger et al.* (2003) in den RACM implantierte Isoprenmodul enthält lediglich 7 zusätzliche Reaktionen und 7 neue Modellsubstanzen (siehe Anhang, Tab. B.8).

Die in der OH-induzierten Oxidation des Isoprens entstehenden ungesättigten Carbonyle sind im Isoprenmodul von *Geiger et al.* (2003) (hier als RACM-MIM bezeichnet) summarisch in einer Modellsubstanz MACR* zusammengefasst. Um diese stabilen Oxidationsprodukte, von denen Methacrolein und Methylvinylketon in Kammerexperimenten gemessen werden können, explizit im Modell behandeln zu können, wurde der Mechanismus in dieser Arbeit abgeändert. Neben Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) wurde eine neue Substanzklasse, CAR4, eingeführt, welche die in Reaktion R 2.3.2c entstehenden C4 und C5 Hydroxycarbonyle und 3-Methylfuran repräsentiert (Tab. B.12). Die ersten Schritte des Abbaus von MACR, MVK und CAR4 durch OH, O₃ und ihr photolytischer Abbau wurden berücksichtigt. Im Anhang B sind die Reaktionen des auf diese Weise weiterentwickelten Isoprenmoduls (hier als RACM-MIM2 bezeichnet) gezeigt (Tabelle B.11 und B.9). In Tabelle B.7 befindet sich eine Erläuterung der in RACM-MIM und RACM-MIM2 enthaltenen individuellen Substanzen und Substanzklassen. Die stöchiometrischen Faktoren der Produkte MVK, MACR und CAR4 wurden aus den Verzweungsverhältnissen der Elementarreaktionen des kürzlich veröffentlichten Master Chemical Mechanism, MCM version 3 (*Saunders et al.* (2003), Stand: August 2002) unter Einhaltung der Kohlenstoffbilanz berechnet (Tabelle B.10). Für kohlenstoffhaltige Substanzen muss für jeden Zeitpunkt gelten [*Jenkin et al.* (1997)]:

$$\sum_{i=1}^m n_i C_i(0) = \sum_{i=1}^m n_i C_i(t) \quad (2.50)$$

Wobei m die Gesamtzahl kohlenstoffhaltiger Substanzen ist. Das Produkt der Anzahl

der Kohlenstoffatome n_i einer kohlenstoffhaltigen Substanz i mit der Konzentration C dieser Substanz muss für die Summe aller kohlenstoffhaltigen Komponenten für jeden Zeitpunkt der Berechnung konstant sein. Fehlender oder zuviel vorhandener Kohlenstoff auf der Produktseite einer Reaktion führt zur Nichteinhaltung der Kohlenstoffbilanz in Gleichung (2.50). Handelt es sich dabei um reaktiven Kohlenstoff, wie er zum Beispiel in CO enthalten ist, würde das Fehlen zudem eine geringere Ozonbildung in der Modellsimulation bewirken. Da CO mit OH reagiert und dabei HO_2 bildet, welches NO nach NO_2 konvertiert (R 2.2.8) und NO_2 in der anschliessenden Photolyse Ozon bildet, führt das Fehlen von CO im Mechanismus zur Unterschätzung der Ozonbildung. Die Einhaltung der Kohlenstoffbilanz ist somit für die Richtigkeit eines Mechanismus von zentraler Bedeutung.

Kapitel 3

Technische Beschreibung der Kammer

3.1 Charakterisierung der Kammer

In der Atmosphären-Simulationskammer kann die Photochemie der unteren Troposphäre unter natürlichen Bedingungen simuliert werden. Störungen des chemischen Reaktionssystems, wie sie durch den Einfluss von Transportvorgängen oder nicht quantifizierbaren Quellen und Senken einzelner Spurengase bei Feldkampagnen auftreten, werden in der Kammer vermieden. Durch Zugabe von Spurengase können in der Kammer unterschiedliche luftchemische Situationen, zum Beispiel maritime, ländliche oder städtische Umgebungsluft untersucht werden. Das Sonnenlicht dient als natürliche Lichtquelle. Ein Jalousiensystem ermöglicht zusätzlich die Durchführung von Experimenten bei völliger Dunkelheit oder bei unterschiedlichen Lichtverhältnissen. Die Durchführung reproduzierbarer Experimente in SAPHIR setzt eine ausreichende Charakterisierung der kammer-spezifischen Eigenschaften voraus. In den folgenden Abschnitten werden die technischen Eigenschaften der Kammer beschrieben und gezeigt, wie diese innerhalb eines photochemischen Boxmodells repräsentiert werden.

3.1.1 Technische Parameter

Die Kammer besteht aus einem doppelwandigen Teflonsack, der in einem Stahlrahmen aufgespannt ist (Abb. 3.1). Typischerweise gelangen 80 % der aktinischen Strahlung (290 nm - 420 nm) in das Kammerinnere. Vor Versuchsbeginn ist die Kammer stets durch fahrbare Jalousien geschlossen und damit der Teflonsack völlig abgedunkelt. Durch Öffnen der Jalousien kann der Teflonsack innerhalb von 40 s vollständig dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. In Tabelle 3.1 sind die technischen Eigenschaften der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR zusammengefasst.



Abbildung 3.1: Aufnahme der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR (*Simulation Atmosphärischer PHotochemie In einer großen Reaktionskammer*) am Forschungszentrum Jülich.

3.1.2 Verdünnung

Durch Folienundichtigkeit und Entnahme von Gas zur Probennahme gibt es während des Experimentbetriebs Gasverluste. Diese werden durch Nachführung von synthetischer Luft ersetzt. Bei der Durchführung der Experimente variiert der notwendige Spülstrom zwischen 3 und $15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Dieser Experimentfluss F_e wird ständig gemessen und ist innerhalb der Unsicherheit des Massenflussreglers (5%) bekannt. Aus mehrtägigen Verdünnungsexperimenten mit zeitlich variierendem Experimentfluss wurde für verschiedene Kohlenwasserstoffe von *Rodriguez Bares* (2003) das mittlere effektive Kammervolumen mit $V_k = 268 \pm 25 \text{ m}^3$ bestimmt. In dieser Arbeit wird stets der gerundete Wert 270 m^3 für das Kammervolumen verwendet.

3.1.3 Kammerquellen und -senken

In der abgedunkelten Kammer wurden keine Kammerquellen gefunden. Alle gemessenen Spurengase (siehe Tabelle 3.2) liegen in der dunklen ausgespülten Kammer unterhalb der Nachweisgrenze der jeweiligen Messverfahren [*Rodriguez Bares* (2003)]. Aus bestehenden Smogkammern sind Kammerquellen für OH bekannt [*Carter et al.* (1985), *Gery et al.* (1989), *Killus und Whitten* (1990), *Carter und Lurmann* (1991), *Carter* (1995) und

Simonaitis et al. (1997)]. Bei Belichtung wurden in SAPHIR folgende Kammerquellen gefunden:

- für salpetrige Säure (HONO), $Q(\text{HONO})$
- für Formaldehyd (HCHO), $Q(\text{HCHO})$.

Die Kammerquelle für HCHO in SAPHIR wurde erst im August 2002 entdeckt. Die Bestimmung der Kammerquelle für HCHO aus Experimenten erfolgt in Kapitel 5.3. In Kapitel 5.2 erfolgt eine Interpretation der experimentellen Untersuchungen zur Quellstärke der Kammerquelle von salpetriger Säure. Die Kammerwand stellt zudem eine Senke für bestimmte Substanzen dar. Auf diese wird in Abschnitt 3.3 eingegangen.

Tabelle 3.1: *Technische Beschreibung der Atmosphären-Simulationskammer.*

effektives Volumen (V_k) ¹	: 270 m ³
geometrisches Volumen (V_g)	: 320 m ³
Oberfl./Volumen ²	: $\approx 1 \text{ m}^{-1}$
Durchmesser	: $\approx 5 \text{ m}$
Länge	: $\approx 20 \text{ m}$
Wandmaterial	: FEP-Teflon, Foliendicke = 150 μm
Synthetische Luft	: N ₂ :O ₂ = 80:20, Reinheit = 7.0 (99.99999 %)
Jalousiensystem ³	: Öffnungszeit = 40 s
Experimentfluss (F_e)	: 3 - 15 m ³ h ⁻¹
Verdünnung	: $k_{verd} = F_e/V_k$ ⁴
max. Spülgeschw.	: 300 m ³ h ⁻¹
Durchmischungszeit ⁵	: 5 - 10 min (bei Sonnenlicht), 30 min (Dunkelheit)
Druck	: atm. Druck + 80 Pa

¹ Das effektive Volumen der Kammer wurde in Verdünnungsexperimenten von *Rodriguez Bares* (2003) bestimmt. Da das Kammervolumen von einer angenommenen Zylinderform abweicht, stimmt das effektive Volumen nicht mit dem (berechneten) geometrischen Volumen (V_g) überein.

² Bezogen auf das geometrische Volumen.

³ Ermöglicht den Wechsel zwischen belichteter und dunkler Kammer.

⁴ Parametrisiert als Verlust erster Ordnung, siehe Gleichung (3.4).

⁵ Bestimmt durch *Rodriguez Bares* (2003), siehe Abschnitt 3.1.5.

3.1.4 Messinstrumente an der Kammer

Die Konzentrationen relevanter Substanzen und meteorologische Parameter wie Temperatur, Druck und Feuchte werden in Kammerexperimenten mit einem umfassenden Satz von Messinstrumenten bestimmt (Tabelle 3.2). Abweichungen der Messwerte bei Wiederholungen einer Messung werden als zufällige Fehler bezeichnet. Der zufällige Fehler ist ein Maß für die Präzision eines Messverfahrens. Mit Hilfe der Präzision eines Messverfahrens läßt sich seine Reproduzierbarkeit charakterisieren. Die Präzision einer Substanzkonzentration ist durch die Standardabweichung σ des Mittelwertes aus Wiederholungsmessungen bestimmt. Daneben gibt es systematische Fehler, die eine Abweichung des Mittelwertes einer Messung vom wahren Wert verursachen. Der systematische Fehler ist ein Maß für die absolute Genauigkeit eines Verfahrens. Der gesamte Fehler setzt sich somit aus den zufälligen und systematischen Abweichungen zusammen. In Tabelle 3.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Online-Messtechniken mit der jeweiligen Nachweisgrenze, der Präzision und der absoluten Genauigkeiten zusammengefasst. Die Messdaten werden für jeden Tag systematisch gesammelt und in einem zentralen Datenarchiv abgelegt.

3.1.5 Durchmischung und Transport

Voraussetzung für die Beschreibung der in SAPHIR ablaufenden photochemischen Reaktionen mit einem nulldimensionalen Boxmodell ist die vollständige Durchmischung der Substanzen innerhalb des Kammervolumens während der gesamten Experimentdauer. Untersuchungen zur Durchmischung und dem Transportverhalten von Spurengasen wurden mit CO_2 und CH_4 durchgeführt, da diese Substanzen photochemisch sehr stabil sind. In Experimenten zur Durchmischung wurde CO_2 oder CH_4 in die Kammer injiziert und die Konzentrationszunahme der Substanz gemessen. Die Zeit bis zur Erreichung einer konstanten Konzentration wird als Durchmischungszeit bezeichnet. Für CO_2 und CH_4 wurde bei belichteter Kammer eine mittlere Durchmischungszeit von 8 Minuten festgestellt [Rodriguez Bares (2003)]. In der dunklen Kammer ist die Durchmischung innerhalb von circa 30 *min* erreicht.

Durchmischung von Luftbeimengungen geschieht in der Kammer hauptsächlich durch Turbulenzen der Luft. Turbulenzen können durch Windscherung und durch Konvektion (zum Beispiel thermische Auftriebs- oder Abtriebskräfte) angestoßen werden. Die Durchmischung der Luft, die mit der turbulenten Bewegung verbunden ist, führt zu einem Transport von Substanzbeimengungen entgegen dem Gradienten der Beimengungskonzentrationen. Der turbulente Transport in einer Raumrichtung z , in der Kammer die Längsrichtung, wird im Rahmen einer Schließung erster Ordnung durch einen Eddy-Diffusionskoeffizienten, k_D beschrieben:

$$k_D = \frac{d^2}{\tau_T} \quad (3.1)$$

Hier ist d die Diffusionsstrecke und τ_T die charakteristische Lebensdauer einer Substanz

Tabelle 3.2: Messinstrumente an SAPHIR und gemessene Parameter.

Instrument ^{1,2,3}	Param.	Nachweis- grenze	Präzision (1 σ)	abs. Genauig- keit
DOAS ⁴	OH (vor 2003)	$8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$	20 %	6 %
	(2003)	$1.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	20 %	6 %
LIF ⁵	OH (vor 2003)	$3.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$	15 %	10 %
	(2003)	$6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$	7 %	10 %
	HO ₂	$1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	15 %	10 %
GC-FID 1 ⁶	ISO	5 - 10 pptv	3 %	5 - 10 pptv
	MACR	12 pptv	6 %	10 -20 pptv
	MVK	12 pptv	6 %	10 -20 pptv
GC-FID 2 ⁷	NMKW	10 pptv	$\leq 2 \%$	8 %
UV-Photom.	O ₃	2 ppbv	1 ppbv	2 %
Chemilumineszenz ⁸	NO	1 - 2 pptv		5 %
	NO ₂	2 - 4 pptv		5 %
Hantzsche-Monitor ⁹	HCHO	40 pptv	$\approx 2 \%$	10 %
LOPAP ¹⁰	HONO	50 pptv	$\approx 11 \%$	10 - 15 %

¹ Weitere in SAPHIR vorhandene, Messverfahren sind: Matrix-Isolation-Elektronen-Spin-Resonanz (MIESR) zur Messung von HO₂ und Alkylperoxiradikalen (RO₂); Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) bestimmt mit Gaschromatographie (GC-UV); Kohlendioxid (CO₂) mit IR-Absorptionsspektroskopie.

² Messung der Photolysefrequenzen $J(X)$ mit Spektralradiometrie (siehe Kap. B.1). Für Kammermessungen beträgt die absolute Genauigkeit $\approx 10 \%$.

³ Temperatur, Druck und Feuchte werden mit meteorologischen Standardinstrumenten kontinuierlich gemessen.

⁴ DOAS, Differentielle optische Absorptionsspektroskopie. Nachweisgrenze bei einem Zeitfenster von 120 s.

⁵ Laserinduzierte Fluoreszenz, Angaben aus *Holland et al.* (2003). Messung mit einer Zeitaufösung von 1 min. Nachweisgrenze bei einem Zeitfenster von 60 s. Angabe der absoluten Genauigkeit des Kalibrationsverfahrens.

⁶ GC-FID, Gaschromatograph gekoppelt mit Flammenionisationsdetektor. Isopren (ISO), Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) nach *Komenda et al.* (2003).

⁷ GC-FID 2 (Chrompack GC). Angaben aus *Rodriguez Bares* (2003).

⁸ Berechnung der Standardabweichung der NO-Messung: $\sigma_{NO} = \frac{\sqrt{[NO] \times 2 + 100}}{\sqrt{7.5}} \times 0.5$ ([NO] in pptv).
Berechnung für die NO₂-Messung nach: $\sigma_{NO_2} = \frac{\sqrt{[NO_2] + 100}}{\sqrt{7.5}} \times \sqrt{2}$ ([NO₂] in pptv).

⁹ Zufälliger Fehler ist abhängig von Konzentration (wird in den Datenreihen als 3 σ Standardabweichung angegeben).

¹⁰ Nach *Heland et al.* (2001). Angabe der Standardabweichung in den Datenreihen.

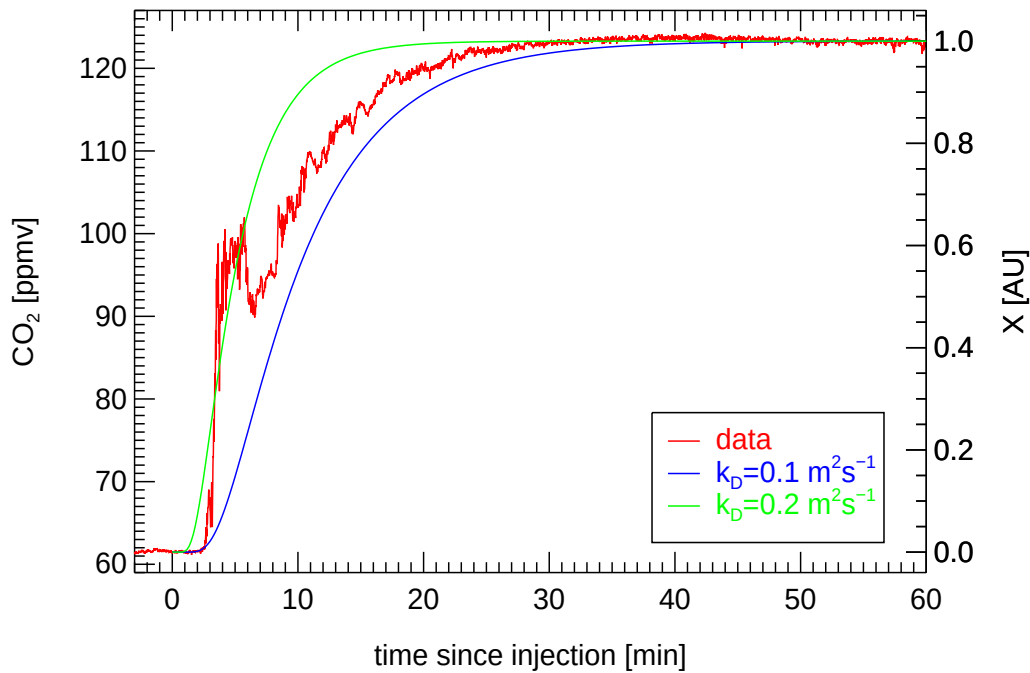


Abbildung 3.2: Durchmischung von CO_2 in SAPHIR [Rohrer (2001)]. Rechte y-Achse zeigt das Ausgangssignal des CO_2 -Instruments.

gegenüber dem turbulenten Transport. In einem weiteren Experiment in der belichteten Kammer wurde durch Injektion eines Pulses von CO_2 an einem Kammerende und der Messung am entgegengesetzten Ende der Kammer (Abstand: 17 m) das Durchmischungsverhalten untersucht. Durch Anpassung von k_D wurde der zeitliche Verlauf der gemessenen CO_2 -Konzentration simuliert. Mit $k_D \approx 0.15 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ wurde die beste Übereinstimmung erreicht [Rohrer (2001), Abbildung 3.2]. Nach 20 min war eine vollständige Durchmischung erreicht. Für die Durchmischung der Kammerluft sind die Transportprozesse molekulare Diffusion, turbulente Diffusion und Konvektion verantwortlich. Die turbulente Diffusion ist in der Regel der viel effizientere Transportmechanismus als die molekulare Diffusion, da diese typischerweise mit Diffusionskoeffizienten von $0.1 - 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erfolgt. Daneben gibt es geordneten Transport durch Konvektion, zum Beispiel durch thermische Konvektionszellen oder durch die Zuleitung von synthetischer Luft in die Kammer. Ist die Geschwindigkeit des Transports in der Kammer ausreichend hoch, werden Beimengungen im Kammervolumen vollständig durchmischt. Es wurde in SAPHIR untersucht, ob durch turbulenten oder konvektiven Transport von Substanzen räumliche Konzentrationsgradienten entstehen können. Für CO_2 wurden Konzentrationsschwankungen von 1 % der Gesamtkonzentration während einer Injektionsperiode festgestellt [Rodríguez Bares (2003)]. Der Einfluss von Transportprozessen auf das chemische Reaktionssystem der Kammer ist gering.

3.2 Das Boxmodell EASY

Mit einem photochemischen Boxmodell wird die chemische Bilanzgleichung für alle chemischen Substanzen gelöst:

$$\frac{dC_i}{dt} = P_i - D_i C_i \quad (3.2)$$

Hierbei ist C_i die Konzentration, P_i der Produktionsterm, D_i die Destruktionsfrequenz. Bei dieser Arbeit wurde das Modellpaket *EASY* [Easy Atmospheric chemistry, Version2, Brauers und Rohrer (1999)] zur Modellierung von Experimenten in SAPHIR eingesetzt. Die Unterschiede der Lebensdauern des photochemischen Mechanismus sind sehr groß. Sie reichen zum Beispiel von 10^{-9} s für $O(^1D)$ bis zu 10^8 s für das Methan. Gleichung (3.2) beschreibt daher ein sehr steifes Differentialgleichungssystem. Das *EASY*-Modell stellt eine Benutzeroberfläche für das Modul *Facsimile* (AEA Technologies, Harwell, UK, [Curtis und Sweetenham (1987)]) dar. *Facsimile* löst das gewöhnliche Differential-Gleichungssystem aus Gleichung (3.2) durch numerische Integration des Anfangswertproblems. *Facsimile* basiert auf dem Chemie-Solver von Gear (1971), der sich durch seine hohe Stabilität und Robustheit bei der Lösung der steifen differentiellen Gleichungssysteme der atmosphärenchemischen Reaktionsmechanismen auszeichnet. Das *EASY*-Paket besitzt eine hohe Flexibilität, die die Einbindung unterschiedlicher Chemiemechanismen ermöglicht.

Das *EASY*-Modellpaket ist in der Programmiersprache IDL (*Interactive Data Language*) geschrieben. Aus den Eingabedateien der Kammer-Messwerte, Reaktionsgleichungen und

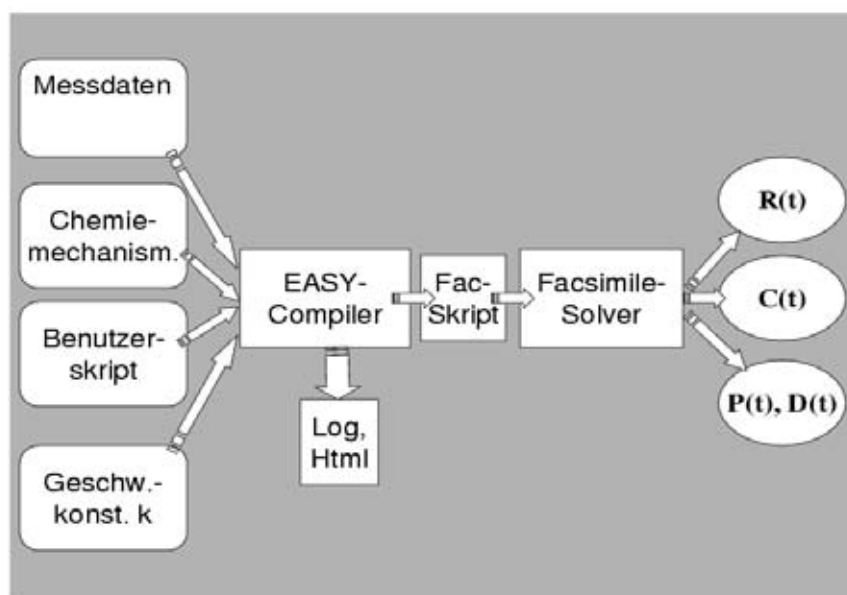


Abbildung 3.3: Vereinfachtes Fließdiagramm des *EASY*-Pakets.

Reaktionskonstanten wird zusammen mit einem vom Benutzer erstellten Skript durch den *EASY*-Compiler ein von *Facsimile* interpretierbares Skript erstellt (Fac-Skript, siehe Abb. 3.3). Der Benutzer erhält in einer Log-Datei Informationen über den Compilervorgang und eine HTML-Datei, in der die Modellparameter ersichtlich sind. Das *Facsimile*-Skript wird anschließend von *Facsimile* eingelesen und das Gleichungssystem mit den vorgegebenen Messwerten und Parametern gelöst. Das *Facsimile* erzeugt ASCII-Datensätze der Konzentrationen ($C(t)$), der Reaktionsraten ($R(t)$) und der Produktionsterme ($P(t)$), sowie Destruktionsterme ($D(t)$) für alle Substanzen. Diese enthalten in der Form einer Tabelle alle Zeitreihen für die gegebenen Substanzen und Reaktionen.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Szenarien wurden mit der Version 5.32 von *EASY* in der Umgebung IDL 5.6 mit einem Personalcomputer (AMD Athlon Prozessor, 1.21 GHz, Betriebssystem Linux) gerechnet. Die Szenarien sind in den Anhangskapiteln C und D tabelliert.

3.3 Kammereigenschaften im Modell

In der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR kann von einer homogenen Durchmischung des Kammervolumens ausgegangen werden. Die Implementierung der in der Kammer beobachteten Quellen und Senken von Substanzen und ihre Verdünnung in das photochemischen Modell erfolgt in der Form chemischer Reaktionen. Für die Modellierung von Senken und Quellen an den Kammerwänden werden diese jeweils als eine homogene, über das Kammervolumen gleichverteilte, Quelle oder Senke behandelt.

Verdünnungsreaktionen

Es gibt unter realen Bedingungen einen Austauschterm für chemische Substanzen durch den Volumenaustausch der Kammer mit der Umgebung. Wie im Abschnitt 3.1.2 geschildert, wird der Kammer ein kontinuierlicher Volumenstrom F_e zugeführt, um das Gasvolumen der Kammer konstant zu halten. Dieser Volumenstrom führt zur Verdünnung der beteiligten langlebigen Substanzen. Die Verdünnung der Substanzen folgt bei homogener Durchmischung des Kammervolumens einer Kinetik erster Ordnung:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_{verd}C(t) \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Verdünnung einer Substanz durch den Spülstrom wird im Modell unter Annahme instantaner Durchmischung durch den Ausdruck:

$$k_{verd} = \frac{F_e}{V_k} \quad (3.4)$$

beschrieben. Wobei F_e der gemessene Experimentfluss in m^3h^{-1} und V_k das Kammervolumen ist. Allen im Modell vorkommenden langlebigen Substanzen wird eine Verdünnungsreaktion zugeordnet. Bei einer Verdünnungsrate von $5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ und einem Kammervolumen von 270 m^3 ist $k_{verd} = 5.14 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Senken an der Kammerwand

Eine Senke wird als Verlustreaktion einer Substanz A modelliert, wobei es sich um eine Reaktion erster Ordnung in A handelt. Für die Senke einer Substanz A kann folgender Reaktionstyp aufgestellt werden:



Der experimentell bestimmte Verlust von O_3 erfolgt mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_{V2} = 5.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, die einer Lebensdauer von zwei Tagen entspricht [Rohrer (2001)] (Tab. 3.3). Die Senkenraten für N_2O_5 , HNO_3 , $HONO$, H_2O_2 und HO_2 wurden mit der von Stier (1996) für die HNO_3 -Kammersenke gegebenen Reaktionskonstanten modelliert, die einer Lebensdauer von einem Tag entspricht. Es wurde angenommen, dass diese Substanzen das gleiche Senkenverhalten zeigen. In Tabelle 3.3 sind die Kammersenken für N_2O_5 , HNO_3 , $HONO$, H_2O_2 , HO_2 und O_3 als Kammerreaktionen dargestellt. Eine Abhängigkeit der Senke von den Eigenschaften der Wandoberflächen der Kammer wurde bisher nicht untersucht.

Kammerquellen

Bei den beobachteten Kammerquellen handelt es sich immer um lichtabhängige Quellen, die erst dann auftreten, wenn Sonnenstrahlung in die Kammer gelangt. Zur Beschreibung der Quelle einer chemischen Substanz B in der Kammer wird folgender Reaktionstyp im Modell verwendet:



Tabelle 3.3: Senken und Quellen einzelner Substanzen an der Kammerwand.

Senke	Geschwindigkeitskonstante [s^{-1}]	Quelle	Quellstärke [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]
$N_2O_5 \longrightarrow$	k_{V1}^1	$\xrightarrow{h\nu+Wand}$ HONO	$Q(\text{HONO})$
$HNO_3 \longrightarrow$		$\xrightarrow{h\nu+Wand}$ HCHO	$Q(\text{HCHO})$
$HONO \longrightarrow$			
$H_2O_2 \longrightarrow$			
$HO_2 \longrightarrow$			
$O_3 \longrightarrow$	k_{V2}^2		

¹ $k_{V1} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,

² $k_{V2} = 5.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Die Gasphasenbildungsrate von B in Gl. (3.6) ist in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ gegeben. In Tabelle 3.3 ist die im photochemischen Modell verwendete Kammerquelle für HONO gezeigt. Auf die Rolle von HONO in der Atmosphäre und die Modellierung der HONO-Quelle in der Kammer wird in Kapitel 5.2 eingegangen.

Kapitel 4

Experimentdesign

Ziel von Experimenten in der Atmosphären-Simulationskammer ist es, ein verbessertes Verständnis der Photochemie in der Troposphäre zu erlangen. Der in Chemie-Transport-Modellen zur Beschreibung der troposphärischen Chemie eingesetzte photochemische Reaktionsmechanismus für die Gasphase ist ein komplexes Modell mit vielen variablen Eingabeparametern. Die Güte der mit diesen Modellen durchgeführten Prognosen zur zeitlichen Entwicklung der Luftqualität wird durch die Unsicherheit des Transports, der Emissionsraten und der eingehenden kinetischen Parameter bestimmt. Kinetische Parameter wie Geschwindigkeitskonstanten anorganischer photochemischer Reaktionen sind in der Literatur [*DeMore et al.* (1997)] mit Unsicherheiten von 10 - 50 % angegeben. Die Reaktionskonstanten organischer Reaktionen weisen zum Teil höhere Unsicherheiten (> 50 %) auf. Produktausbeuten organischer Reaktionen sind mit einer Unsicherheit von ± 20 % oder 30 % bekannt [*Dodge* (2000)].

Ein wesentliches Ziel von Experimenten in SAPHIR ist die Bestimmung von Reaktionskonstanten wichtiger atmosphärenchemischer Reaktionen. Jedem Laborexperiment sollte ein experimentelles Design vorausgehen, um die maximale Effektivität des Experiments abzusichern. Dies gilt auch für Experimente an der Tageslicht-Atmosphärenkammer. Im folgenden Abschnitt werden die Methoden der Sensitivitätsanalyse vorgestellt. Es wird untersucht, welche dieser Methoden sich für die Ableitung von Experimentvorschlägen zur Bestimmung kinetischer Parameter photochemischer Mechanismen eignen.

4.1 Sensitivitätsanalyse

Die für ein bestimmtes Experiment durch Simulation mit dem verwendeten Modell erhaltene Konzentration $C_i(t)$ einer Substanz i ist mit einer bestimmten zufälligen Modellunsicherheit, die als $1 \sigma(t)$ Standardabweichung ausgedrückt werden kann, behaftet (siehe Abbildung 4.1). Die durchgezogene Kurve stellt den zeitlichen Verlauf der Konzentration aus einer Modellsimulation dar. Gemessene Konzentrationen sind als Punkte mit Fehlerbalken dargestellt. Die Modellsimulation beginnt mit einer gemessenen Anfangskonzentration (hier: C_{i0}) und den Geschwindigkeitskonstanten $k_1, \dots, k_m$ des Chemiemechanis-

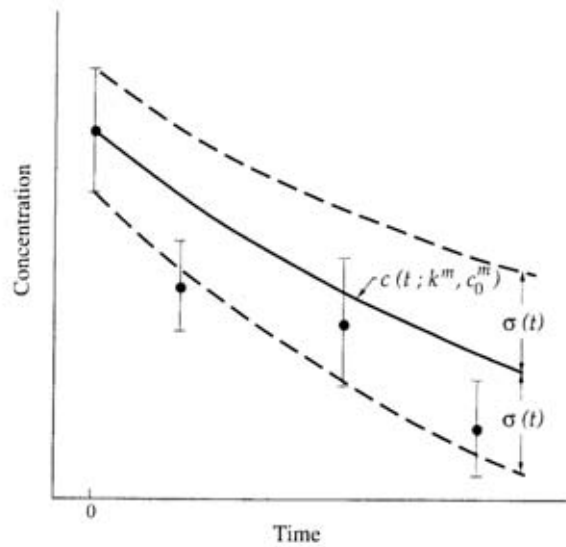


Abbildung 4.1: Unsicherheitsbereich (gestrichelte Kurven) der mit einem Chemiemechanismus modellierten Konzentration (durchgezogene Linie) basierend auf der Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstanten und der Anfangskonzentrationen der Modellrechnung. Gemessene Konzentrationen sind als Punkte mit Fehlerbalken eingezeichnet [aus Seinfeld und Pandis (1998)].

mus. Das Modell erzeugt eine Ausgabe der Konzentrationen $C(t, k_1, \dots, k_m, C_{10}, \dots, C_{n0})$ in Abhängigkeit der n Anfangskonzentrationen und m Geschwindigkeitskonstanten. Abbildung 4.1 veranschaulicht den Unsicherheitsbereich der Modellausgabe (gestrichelte Kurven), der durch die Unsicherheit der Anfangskonzentrationen und die Unsicherheiten der Geschwindigkeitskonstanten $k_1, \dots, k_m$ verursacht wird. Damit bei Experimenten in SAPHIR ein hinsichtlich Messgenauigkeit und Nachweisgrenze der Messgeräte gut messbares Reaktionsverhalten erzielt werden kann, wird eine vorbereitende Modellierung benötigt. Mit der Modellierung kann das Ausmaß der durch die Änderung einer Geschwindigkeitskonstanten verursachten Konzentrationsänderung für die zu messenden Konzentrationen von zum Beispiel OH, HO₂, Ozon und NO_x bei einer bestimmten Zusammensetzung des Systems im Rahmen der Richtigkeit des Modells vorhergesagt werden.

Mit einer Sensitivitätsanalyse wird zunächst die Bedeutung einer Reaktion des Systems für das Modellergebnis ermittelt. In einem weiteren Schritt werden diejenigen Reaktionen identifiziert, deren Reaktionskonstante im Rahmen der gegebenen Unsicherheit zu experimentell bestimmbar Konzentrationen führen. Die Sensitivität einer vom Modell vorhergesagten Konzentration gegenüber kleinen Änderungen einer bestimmten Geschwindigkeitskonstante im Modell ist ein Maß für die Bedeutung der betreffenden chemischen Reaktion. Zur Bestimmung der Sensitivität einer wichtigen Größe wie zum Beispiel der Konzentration des OH-Radikals wurden verschiedene Sensitivitätskoeffizien-

ten definiert. Zusammenfassende Übersichten zum Thema Sensitivitätsanalyse finden sich zum Beispiel bei *Demiralp und Rabitz* (1981), *Rabitz et al.* (1983), *Turányi* (1990) und *Saltelli et al.* (2000). Die folgenden Abschnitte sollen einen Einblick in das Methodenspektrum der Sensitivitätsanalyse geben.

4.1.1 Methoden der Sensitivitätsanalyse

Sensitivitätsanalyse ist die Studie über die qualitative und quantitative Abhängigkeit der Variation einer Ausgabegröße eines Modells von der Änderung verschiedener Eingangsgrößen. Im Allgemeinen dient die Sensitivitätsanalyse dazu, das Vertrauen in ein Modell und seine Vorhersagen zu erhöhen, in dem sie einen Einblick in die Reaktion des Modells auf Änderungen der Eingabegrößen gewährt. Sensitivitätsanalysen werden für unterschiedliche Untersuchungen eingesetzt:

- Bestimmung der Faktoren, die signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben;
- Auffinden von insignifikanten Prozessen, die aus dem Modell entfernt werden können;
- Bestimmung des Parameterraums von Eingabegrößen, für den die Änderung der Modellausgabe maximal ist.

Dies eröffnet ein weites Betätigungsfeld für den Einsatz der Sensitivitätsanalyse in der Modellierung. Sie wird verwendet für Modellentwicklung, Evaluierung von Modellen, Kalibration von Modellen, Identifizierung von Modellprozessen und zur Mechanismenreduzierung. Es gibt im wesentlichen drei verschiedene Strategien wie eine Sensitivitätsuntersuchung durchgeführt werden kann:

- Faktorenauslese (engl. *factor screening*);
- globale Sensitivitätsanalyse;
- lokale Sensitivitätsanalyse.

Die Strategien werden in den folgenden Abschnitten kurz vorgestellt und hinsichtlich dem Ziel der Entwicklung von Experimenten in der Atmosphären-Simulationskammer beurteilt.

Faktorenauslese und globale Sensitivitätsanalyse

Für die Bearbeitung von rechenintensiven Problemen mit einer Vielzahl von Parametern, bei denen die Rechenzeit für einen einzelnen Modelllauf sehr hoch ist, wird die Methode der Faktorenauslese angewandt. Mit diesem Verfahren können mit wenig Rechenaufwand diejenigen Parameter identifiziert werden, die den größten Anteil an der Variabilität der Modellausgabe haben. Dieses Vorgehen beruht auf der Erfahrung, dass meistens nur wenige der Modellparameter einen signifikanten Einfluss auf das Modellergebnis haben. Von

Dennis et al. (1999) wurde eine Faktorenanalyse mit einem photochemischen Modell zur Vorhersage der Luftqualität durchgeführt. Die in der Faktorenanalyse ermittelten (wichtigsten) Eingabeparameter wurden im Rahmen ihrer Unsicherheiten jeweils einzeln variiert, während die restlichen Parameter unverändert blieben. Die wichtigsten Eingabeparameter waren die Höhe der Mischungsschicht, die Emission von NO_x und VOC und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH mit NO_2 . Es zeigte sich, dass die Variation dieser Eingabeparameter unabhängig erfolgen kann, da die Summe der Auswirkungen der jeweiligen Parameteränderungen zum Beispiel auf $[\text{O}_3]$ und $[\text{O}_3]/[\text{NO}_x]$ für viele luftchemische Szenarien mit der Auswirkung der gleichzeitigen Änderung der drei Parameter vergleichbar ist.

Die globale Sensitivitätsanalyse ordnet die Unsicherheit der Modellausgabe den einzelnen Unsicherheiten der Eingabegrößen zu. Die Unsicherheit der Eingabegrößen wird in der Regel durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen innerhalb des Parameterbereichs ausgedrückt. Methoden zur Bestimmung des globalen Sensitivitätskoeffizienten bestimmen den Mittelwert und die Varianz der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Parameter. Zur Durchführung dieses stochastischen Verfahrens werden eine sehr große Zahl von Modellläufen benötigt. In einem globalen Verfahren mit dem Ziel der Reduzierung eines Mechanismus werden zum Beispiel bei 50 Modellparametern $2^{50} = 10^{15}$ Modellläufe notwendig, wenn diese jeweils zwei verschiedene Werte mit der gleichen Wahrscheinlichkeit annehmen können (zum Beispiel den Wert Null und den Wert der Literaturempfehlung, siehe [*Turányi* (1990)]). Die globale Sensitivitätsanalyse ergibt ein Maß für den Einfluss des gesamten Variationsbereichs und der Form der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen des gesamten Modellinputs. Die globale Sensitivitätsanalyse berechnet die Auswirkung der Änderung einer Eingabegröße x_i , während alle anderen Eingabegrößen x_j für $j \neq i$ ebenfalls geändert werden.

Lokale Sensitivitätsanalyse

Im Gegensatz zu den globalen Methoden, bei denen alle Parameter gemeinsam über mehrere Größenordnungen variiert werden, wird für die Bestimmung des lokalen Sensitivitätskoeffizienten jeweils nur eine infinitesimal kleine Änderung der Parameter des Systems durchgeführt. Die lokale Sensitivitätsanalyse berechnet die Auswirkung der Änderung einer Eingabegröße x_i , während alle anderen Eingabegrößen x_j (für $j \neq i$) auf ihrem Standardwert gehalten werden. Für ein photochemisches Modell, dessen Modellausgabe die Zeitreihe der Konzentrationen verschiedener Substanzen X ist, lautet die allgemeine Definition des lokalen Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung [zum Beispiel *Rabitz et al.* (1983)]:

$$S(X \mid p_j, t) = \frac{\partial y(X, t)}{\partial p_j} \quad (4.1)$$

Der Modellparameter p_j kann zum Beispiel die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion, k_j , sein. Die Ausgabegröße $y(X, t)$ ist in diesem Fall die Zeitreihe der Konzentration einer

Substanz X. Um die Relevanz verschiedener Reaktionen für die Änderung der Konzentration einer Substanz in einem bestimmten Reaktionssystem vergleichen zu können, wurde der logarithmische Sensitivitätskoeffizient (auch normierter lokaler Sensitivitätskoeffizient genannt) eingeführt. Er ist wie folgt definiert:

$$s(X | p_j, t) = \frac{p_j}{y(X, t)} \cdot \frac{\partial y(X, t)}{\partial p_j} \quad (4.2)$$

Normierte partielle Ableitungen erster Ordnung berechnet nach Gleichung (4.2) können die Auswirkung auf die Ausgabegröße $y(X, t)$ quantifizieren, die durch eine kleine Abweichung von p_j von seinem Standardwert (der im Modell enthaltene Wert) resultiert. Man spricht dann von einem lokalen Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung. Wird dieser für alle relevanten Substanzen und Reaktionen eines photochemischen Systems berechnet, so erhält man die Sensitivitätsmatrix. Die meisten photochemischen Systeme sind sehr komplex und eine analytische Lösung von (4.2) ist nur mit großem Aufwand oder gar nicht möglich. Daher werden numerische Methoden zur Bestimmung der Sensitivitätsmatrix benötigt. Um eine numerische Differenzenbildung zu ermöglichen, werden die Eingabegrößen innerhalb eines sehr kleinen Intervalles um einen vorgegeben Standardwert des Parameters variiert. Dieses Intervall ist gewöhnlich für alle Eingabegrößen gleich groß und nicht an die bekannte Unsicherheit der Variable gebunden.

Im allgemeinen benötigen lokale Methoden (insbesondere die weiter unten vorgestellte direkte Methode) einen geringeren Rechenaufwand und erzielen genauere Informationen über die Sensitivität von Konzentrationen in einem Bereich kleiner Änderungen eines Parameters (Δp_j), als dies die globale Methode kann. Die globale Methode hingegen ist geeignet, um ein System mit großen Variationsbereichen der Eingangsgrößen zu untersuchen. Für die Fragestellung eignet sich am besten die lokale Sensitivitätsuntersuchung, da die lokale Antwort des Systems auf eine Parameteränderung gesucht wird.

4.1.2 Berechnung von lokalen Sensitivitätskoeffizienten

Differentielle Verfahren zur Bestimmung von Sensitivitätskoeffizienten werden in Verbindung mit der chemischen Kinetik in räumlich homogenen Reaktionssystemen sehr häufig verwendet [Saltelli *et al.* (2000)]. Ein chemisches System kann als Anfangswertproblem für gewöhnliche Differentialgleichungen modelliert werden. Die Bilanzgleichung eines chemischen Systems ist eine Funktion der Konzentrationen C_i aller Substanzen des Systems, der Zeit und der Eingabegrößen:

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i(C_i, t, p_j) = P_i - D_i C_i \quad (4.3)$$

Wobei C_i , P_i und D_i die i -dimensionalen Vektoren der Konzentration, Produktionsraten bzw. Destruktionsfrequenzen entsprechen und p_j den j -dimensionalen Vektor der Modellparameter darstellt. Hierbei kann p_j zum Beispiel die Geschwindigkeitskonstanten des Systems enthalten. Aufgrund der sehr großen Unterschiede in den Reaktionskonstanten des photochemischen Systems - es sind sieben Größenordnungen - handelt es sich um

ein sehr steifes Differentialgleichungssystem. Im wesentlichen gibt es zwei Ansätze zur Berechnung der Ableitungen aus Gleichung (4.2):

- die direkte Methode;
- und die indirekte Methode, auch „brute force“ Methode genannt.

Direkte Methode

Die allgemeine Lösungsgleichung der direkten Methode ergibt sich aus der Differentiation von Gleichung (4.3) nach dem Parametervektor p_j , wobei die Ausgabegröße die Konzentration C_i einer Substanz i sei. Es ergibt sich das folgende Differentialgleichungssystem für die Bestimmung der Sensitivitätsmatrix:

$$\frac{d}{dt} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial p_j} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f_i(C_i, t, p_j)}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial p_j} \right) + \frac{\partial f_i(t)}{\partial p_j} \quad (4.4)$$

wobei $\frac{\partial f_i(C_i, t, p_j)}{\partial C_i}$ die Jacobi-Matrix und m die Zahl der Substanzen des Mechanismus ist. Das Differentialgleichungssystem wird mit der Anfangsbedingung zum Zeitpunkt $t = t_0$,

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial p_j} \right) = 0 \quad (4.5)$$

gelöst. Für die Bestimmung der Sensitivitätsmatrix nach der direkten Methode muss das gekoppelte nichtlineare Differentialgleichungssystem der kinetischen Gleichungen (aus Gleichung (4.3)) zusammen mit den Gleichungen der lokalen Sensitivität (aus Gleichung (4.4)) integriert werden. Die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung logarithmischer Sensitivitätskoeffizienten ist die „*Decoupled Direct Method*“ (DDM, [Dunker (1984), Gao et al. (1995), Yang et al. (1995), Yang et al. (1997), Seefeld und Stockwell (1999)]).

Für die Anwendung der direkten Methode sind aufwendige Änderungen im chemischen Solver des photochemischen Modells notwendig. Die direkte Methode berechnet Sensitivitätskoeffizienten mit einer hohen Genauigkeit. Für die Entwicklung von chemischen Szenarien zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten in SAPHIR ist keine hohe Genauigkeit der Sensitivitätskoeffizienten erforderlich. Für die Durchführung einer lokalen Sensitivitätsuntersuchung mit der direkten Methode zur Bestimmung von Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung muss zudem gewährleistet sein, dass nur geringe Änderungen der Parameter auftreten, und geringe Parameteränderungen nur geringe Änderungen der Modellergebnisse bewirken.

Indirekte Methode

Logarithmische Sensitivitätskoeffizienten können mit der indirekten Methode aus der schrittweise Änderung einzelner Parameter nachträglich aus den Modellergebnissen ermittelt werden. Die Berechnung der Konzentration der Substanz X erfolgt über einen fest-

gelegten Zeitraum für einen Modelllauf (Basislauf) mit den Standardwerten der Modellparameter. In weiteren Modellläufen wird der jeweils zu untersuchende Parameter (hier die Geschwindigkeitskonstante) gezielt um einen kleinen Faktor verändert. Die einfachste Methode zur Bestimmung von lokalen Sensitivitätskoeffizienten besteht aus der Annäherung der differentiellen Änderung durch Finite Differenzen. Nach der Methode der Finiten Differenzen ergibt sich aus Gleichung (4.2) für kleine Änderungen aus der Differenz der Konzentrationen der Modellläufe mit dem geänderten Parameter folgende Berechnungsgleichung für den logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten:

$$s(X | p_j, t) \approx \frac{p_j}{[X](t)} \cdot \frac{[X](p_j + \Delta p_j, t) - [X](p_j - \Delta p_j, t)}{2 \cdot \Delta p_j} \quad (4.6)$$

Der für die indirekte Methode benötigte Rechenaufwand ist größer als bei der direkten Methode, da für jeden einzelnen betrachteten Systemparameter mehrere Modellläufe durchgeführt werden müssen. Die Größe der Änderung des Parameters p_j (Δp_j) ist entscheidend für die numerische Genauigkeit der Methode. Der Fehler der indirekten Methode kann durch die geeignete Wahl der Größe der Änderung reduziert werden. Diese Maßgabe erfordert eine ausführliche numerische Überprüfung der indirekten Methode. Der wichtigste Vorteil der indirekten Methode ist die Berechnung von verallgemeinerten Sensitivitätskoeffizienten unter Verlassen der ersten Ordnung, wie er durch Gleichung (4.2) definiert ist. Die zentrale Differenzenapproximation in Gl. (4.6) approximiert die Differentialgleichung mit einem Fehler 2. Ordnung (das heißt mit der 2. Potenz von Δp_j). Wenn dieser Abschneidefehler (engl. *truncation error*) klein genug ist, im allgemeinen kleiner als eine gegebene Toleranz, kann der Differentialquotient mit dem Differenzenquotient abgeschätzt werden (siehe Anhangkapitel C.2).

4.1.3 Auswahl der Methode

Zur Bestimmung des lokalen Sensitivitätskoeffizienten wurde aus den oben dargestellten Gründen die indirekte Methode gewählt. Um die Relevanz verschiedener Reaktionen vergleichen zu können, wurden in dieser Arbeit logarithmische Sensitivitätskoeffizienten nach Gl. (4.6) berechnet. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode kann folglich in allen verbreiteten photochemischen Boxmodellen eingesetzt werden.

Der Vorteil des zu untersuchenden Modellsystems, eines nulldimensionalen photochemischen Boxmodells, ist der relativ geringe Rechenzeitverbrauch pro Zeitschritt. Dies ermöglicht eine hohe Anzahl Modellrechnungen in der gegebenen Zeit. Die Zahl der durchzuführenden Modellläufe M_{gesamt} mit der indirekten Methode kann wie folgt berechnet werden:

$$M_{gesamt} = M_b + m \cdot 2 M_b \quad (4.7)$$

M_b := Anzahl der Basisläufe (entspricht der Anzahl der untersuchten Bedingungen)

m := Anzahl der untersuchten Geschwindigkeitskonstanten k_j

In dieser Arbeit wurden zum Beispiel 2000 Basisläufe mit dem Modell berechnet (siehe Kapitel 4.3). Bei einem Mechanismus mit 10 Reaktionen sind gemäß Gl. (4.7) 42,000 Modellläufe zur Bestimmung der Sensitivitätsmatrix aus den Koeffizienten $s(X | k_j, t)$ aller Substanzen des Mechanismus erforderlich.

Der logarithmische Sensitivitätskoeffizient ist eine dimensionslose Größe. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Sensitivitäten der Konzentration von X für verschiedene Reaktionen, ungeachtet der unterschiedlichen Unsicherheiten, die den entsprechenden Reaktionskonstanten zugeordnet sind. Ein logarithmischer Sensitivitätskoeffizient von Null bedeutet, dass sich eine geringfügige Änderung der Geschwindigkeitskonstante k_j nicht auf die Konzentration der Substanz X auswirkt. Es wurde eine ausführliche Validierung der indirekten Methode durchgeführt. Das Vorgehen bei der Überprüfung ist im Anhang C, Kapitel C.2 beschrieben.

Ziel der Durchführung der Sensitivitätsanalyse war das Auffinden von Parameterbereichen der Anfangskonzentrationen und der meteorologischen Bedingungen, bei denen eine große Änderung der Konzentration einer Substanz bei gleichzeitig geringer Änderung einer einzelnen Geschwindigkeitskonstante auftritt. Eine Stichprobenauswahl zur Untersuchung der Parameterbereiche soll so erfolgen, dass eine möglichst vollständige Abdeckung des Parameterraums erhalten wird.

4.1.4 Stichprobenauswahl

Die Monte Carlo Analyse ist ein in der Modellierung der atmosphärischen Chemie bereits gut eingeführter Ansatz zur Durchführung von Sensitivitätsstudien [Stolarski *et al.* (1978), Ehhalt *et al.* (1979), Derwent und Hov (1988), Saltelli und Hjorth (1995), Hanna *et al.* (1998), Beekmann und Derognat (2003)]. Sie basiert darauf, eine Vielzahl von Modellläufen mit einem Satz zufällig ausgewählter Modellparameter durchzuführen. Im ersten Schritt der Monte Carlo Analyse werden für jeden Eingabeparameter des Modells ein Wertebereich und eine Verteilungsfunktion festgelegt. Im zweiten Schritt wird eine Probenmenge aus den gewählten Parameterbereichen und Verteilungsfunktionen erzeugt. Für jeden Parametersatz wird im dritten Schritt ein Modelllauf durchgeführt. Die Monte Carlo Analyse stellt somit den Datenpool für die Sensitivitätsanalyse bereit. Die Stichprobenauswahl kann nach verschiedenen Verfahren geschehen. Diese Verfahren lassen sich in drei hauptsächlich eingesetzte Auswahlverfahren unterteilen:

- zufällige Stichprobenauswahl;
- stratifizierte Stichprobenauswahl (einschließlich des Latin Hypercube Verfahrens);
- quasi-zufällige Stichprobenauswahl.

Beim Verfahren der geschichteten (stratifizierten) Stichprobenauswahl wird der Parameterraum von x_i in j disjunkte Schichten unterteilt. Aus jeder Schicht wird eine zufällige

Stichprobe x_{ij} gezogen. Für den Spezialfall $j = 1$ erfolgt eine zufällige Stichprobensammlung über den gesamten Parameterraum. Das Verfahren des Latin Hypercube Sampling (LHS) geht noch einen Schritt weiter. Der Probenraum wird so aufgeteilt, dass der Wertebereich jedes Eingabeparameters x_i , $i = 1, \dots, n$ in N Intervalle mit der Wahrscheinlichkeit $1/N$ aufgeteilt wird. In einem aufwendigen Verfahren wird daraus die sogenannte Latin Hypercube Stichprobe erhalten. Während von *McKay et al.* (1979) gezeigt wurde, dass die LHS Methode eine bessere Abdeckung des untersuchten Parameterraums als die zufällige Stichprobenauswahl erreicht, wurde von *Homma und Saltelli* (1995) gefunden, dass in einigen Fällen nicht monotoner Funktionen das LHS Verfahren nur vergleichbare oder schlechtere Ergebnisse als das zufällige Verfahren liefert.

Zufällige Stichprobenauswahl

In der vorliegenden Arbeit kommt das Verfahren der zufälligen Stichprobenauswahl zur Anwendung. Dabei wurde immer überprüft, ob der Parameterraum durch die Stichprobe ausreichend abgedeckt ist. Die Kombination eines zufälligen Auswahlverfahrens mit der Sensitivitätsanalyse ermöglicht eine umfangreiche Untersuchung des Systems. Bei der zufälligen Stichprobenauswahl wird eine Reihe von Probenelementen der Form

$$x_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}], i = 1, 2, \dots, n \quad (4.8)$$

erzeugt. Hierbei ist m die Anzahl der Eingabeparameter und n die Anzahl der Proben. Die Durchführung von Modellläufen für jedes Probenelement führt dann zu einer Reihe von Modellausgaben der Form

$$y_i = f(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}) = f(x_i), i = 1, 2, \dots, n \quad (4.9)$$

Mit anderen Worten ergeben die Modellläufe eine Abbildung der Analyseneingabe (x_i) auf die Analyseergebnisse (y_i), die in der sich anschließenden Sensitivitätsanalyse untersucht werden können.

4.2 Anwendung der Sensitivitätsanalyse

Für die Untersuchung des zeitlichen Verhaltens des logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten von OH ($s(\text{OH} \mid k_j, t)$) wurden drei Szenarien (Szenarien SP1, SP2, SP3) mit unterschiedlichen Anfangswerten des NO_x -Mischungsverhältnisses in einem photochemischen System aus Ozon, H_2O und CO (siehe Tabelle C.3, Anhang C) erstellt. In der Sensitivitätsuntersuchung wurde die zeitliche Änderung von Temperatur und Strahlungsfluss aus experimentell bestimmten Tagesgängen für das Szenario vorgegeben. Mit Hilfe der indirekten Methode wurde der lokale Sensitivitätskoeffizient von OH im Bezug auf alle im Gasphasenmechanismus vorhandenen Reaktionen bestimmt. Man kann davon ausgehen, dass stationäre Bedingungen für die Berechnung des Sensitivitätskoeffizienten von OH gegeben waren, da in einem photochemischen System mit Ozon, H_2O , CO und NO_x

der photostationäre Zustand innerhalb von wenigen Minuten erreicht ist. In dieser Studie wurde ein chemischer Mechanismus zur Beschreibung der Gasphasenoxidation von Methan in der Troposphäre verwendet, der im Folgenden als Basismechanismus bezeichnet wird (siehe Anhang B). Der Basismechanismus besteht aus insgesamt 60 Reaktionen (siehe Anhang, Tabellen B.2 - B.1). Alle Reaktionen und Ausdrücke für Geschwindigkeitskonstanten sind dem MCM v.3 entnommen. Es wurde zunächst überprüft, ob es eine Abhängigkeit des lokalen Sensitivitätskoeffizienten von der Größe der Änderung der Geschwindigkeitskonstante (Δk_j) gibt. Die Anwendbarkeit der Methode der Finiten Differenzen ist beschränkt auf kleine Änderungen der Konzentration $[X]$. Um sicherzustellen, dass der differentielle Ausdruck des lokalen Sensitivitätskoeffizienten mit einem Ausdruck finiter Differenzen

$$\frac{\partial [X](t, k_j)}{\partial k_j} \approx \frac{[X](t, k_j + \Delta k_j) - [X](t, k_j - \Delta k_j)}{2 \cdot \Delta k_j} \quad (4.10)$$

angenähert werden kann, muss für die betragsmäßige Änderung der Konzentration der Substanz X ($|\Delta[X]|$) gelten:

$$|\Delta[X]| \ll [X](t, k_j) \quad (4.11)$$

Unter Annahme verschieden großer Δk_j wurde untersucht, inwieweit der Differenzenquotient (aus Gl. (4.10)) und der Differentialquotient (nach Gl. (4.2)) verschieden sind. Zunächst wurde ein Modelllauf für das Szenario SP2 mit dem photochemischen Modell durchgeführt, bei dem die Geschwindigkeitskonstanten k_j des Basismechanismus unverändert blieben (Basislauf). Danach wurde für jede Reaktion des Basismechanismus ein Simulationslauf mit einer Variation von k_j um 1 % bzw. um 10 % durchgeführt. Es wurde kein Unterschied im zeitlichen Verlauf des Sensitivitätskoeffizienten bei Variation von k_j um 1 % bzw. 10 % festgestellt. Die Abweichung des lokalen Sensitivitätskoeffizienten $s(\text{OH} | k_j, t)$ zwischen 1 % und 10 % betrug für alle Reaktionen maximal 0.03 während des Tagesverlaufs. Der in der Untersuchung ermittelte Abschneidefehler beläuft sich auf 0.5 %. Für die folgenden Modellstudien wurde die Variation der Geschwindigkeitskonstante um 10 % gewählt, da bei einer zu kleinen Variation der Einfluss des numerischen Rundungsfehlers des chemischen Solvers zunimmt. Im Anhangkapitel C.2 wurde zudem gezeigt, dass mit einer Variation von 10 % gültige Sensitivitätskoeffizienten erhalten werden.

Interpretation der Ergebnisse

Für die OH-Konzentration wurden für alle Reaktionen des einfachen photochemischen Systems die zeitlichen Verläufe der logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten $s(\text{OH} | k_j)$ für die drei Szenarien berechnet. Die Untersuchung wurde für einen Tagesverlauf von 05:30 bis 14:00 UTC (05. August 1994, 54° Nord, 12° Ost, siehe Abb. C.1, Anhang C) durchgeführt. Die maximale modellierte OH-Konzentration war für die Szenarien SP1 (Bedingungen mit niedrigem NO_x), SP2 (mittlere NO_x -Bedingungen) und SP3 (hohes NO_x -Mischungsverhältnis) im Tagesverlauf $5.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und $1.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

Die Variation der Geschwindigkeitskonstante (Δk_j) zur Berechnung des lokalen Sensitivitätskoeffizienten betrug 10 %. Im Folgenden werden sensitive Reaktionen des Systems Ozon, H_2O , CO , NO_x dargestellt und der zeitliche Verlauf der Sensitivität interpretiert. Insbesondere anhand der beiden Grenzfälle, SP1 (niedriger NO_x -Level) und SP3 (hoher NO_x -Level), lassen sich die grundsätzlichen Eigenschaften der Abhängigkeit von $[\text{OH}]$ gut erkennen.

Bei sehr niedrigen Konzentrationen an NO_x , wie in SP1, ist der hauptsächliche Reaktionsweg, der zum Verlust von OH führt, die Reaktion des OH mit CO:



Der Betrag von $s(\text{OH} \mid k_{2.2.4})$ in der Verlustreaktion mit CO ist dementsprechend hoch für das Szenario SP1, wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist (durchgezogene Linie). Ein Verlust von HO_x -Radikalen ist die Selbstreaktion des HO_2 :

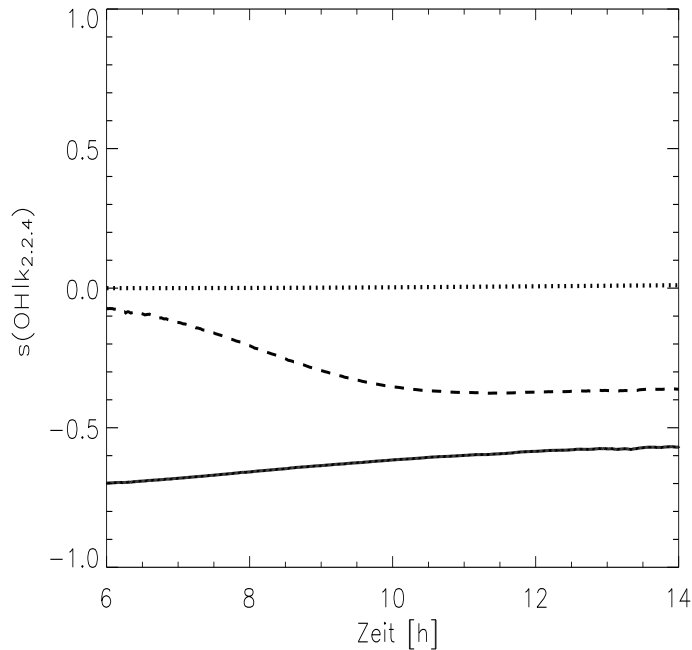


Abbildung 4.2: Der zeitliche Verlauf von $s(\text{OH} \mid k_{2.2.4})$ für die Reaktion von OH mit CO in den Szenarien SP1 (niedriger NO_x -Level, durchgezogene Linie), SP2 (mittlerer NO_x -Level, gestrichelte Linie) und SP3 (hoher NO_x -Level, gepunktete Linie). Der sehr schwache Anstieg von $s(\text{OH} \mid k_{2.2.4})$ von 0.0 zu positiven Werten in SP3 ist auf die geringe Rezyklierungsrate in diesem Szenario zurückzuführen. Eine Erhöhung der Rate von R 2.2.4, die in SP3 in Konkurrenz zur dominierenden Reaktion R 4.2.3 steht, führt zu einer höheren Rezyklierung von HO_x -Radikalen.

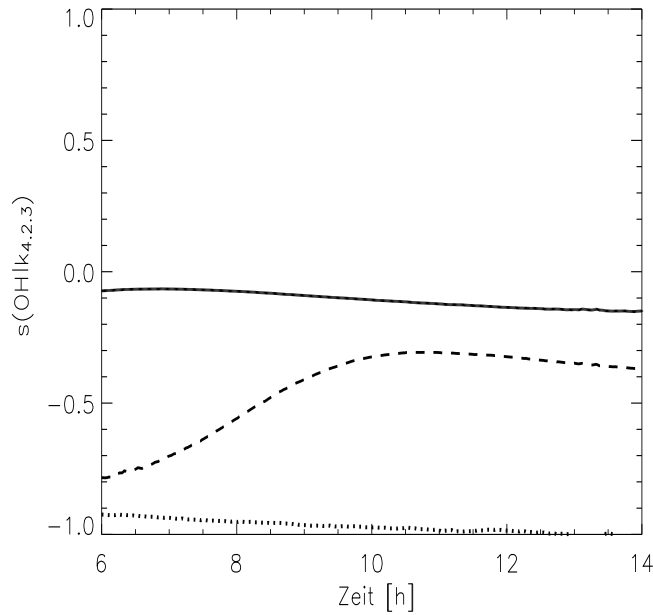


Abbildung 4.3: Der zeitliche Verlauf von $s(\text{OH} \mid k_{4.2.3})$ für die Reaktion von OH mit NO_2 in den Szenarien SP1 (niedriger NO_x -Level, durchgezogene Linie), SP2 (mittlerer NO_x -Level, gestrichelte Linie) und SP3 (hoher NO_x -Level, gepunktete Linie).

Für das Szenario SP1 wird eine Sensitivität von bis zu -0.3 für die Selbstreaktion des HO_2 erreicht. Ein geringer Anteil der OH-Radikale werden durch Reaktion mit HO_2 aus dem System entfernt:



Diese beiden Reaktionen führen zu einer effektiven Vernichtung von HO_x -Radikalen. Der Verlust von OH durch Reaktion mit NO_2 ist in Szenario SP1 (niedriges NO_x -Mischungsverhältnis) noch vernachlässigbar klein (durchgezogene Linie in Abb. 4.3).

Für den Fall des Szenarios SP3 mit $[\text{NO}_x](0) = 10 \text{ ppbv}$ wird der Radikalkreislauf kurzgeschlossen. Die Netto-Ozonproduktionsrate in SP3 ist gering (im Mittel $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Das bei der Photolyse von Ozon gebildete OH wird sofort durch die Reaktion mit NO_2 zu Salpetersäure aus dem System entfernt [Poppe et al. (1993)]:



Die Sensitivität der OH-Konzentration auf die Reaktion R 4.2.3 wird maximal und der Sensitivitätskoeffizient liegt nahe -1. Besitzt der Sensitivitätskoeffizient betragsmäßig den Wert 1, so wirkt sich eine Änderung der Geschwindigkeitskonstante linear in der Konzentrationsänderung von OH aus. Im Szenario SP3 mit hohem NO_x -Mischungsverhältnis

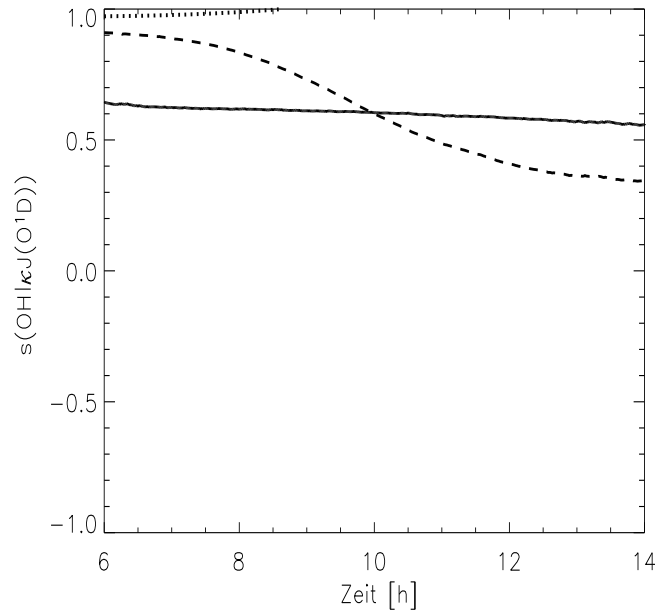


Abbildung 4.4: Der zeitliche Verlauf von $s(\text{OH} | \kappa J(\text{O}^1\text{D}))$ für die Photolyse von O_3 in den Szenarien SP1 (niedriger NO_x -Level, durchgezogene Linie), SP2 (mittlerer NO_x -Level, gestrichelte Linie) und SP3 (hoher NO_x -Level, gepunktete Linie).

ist die OH-Konzentration unabhängig von $[\text{CO}]$ [siehe Poppe *et al.* (1993)]. In Abbildung 4.2 ist zu sehen, dass die Sensitivität von $[\text{OH}]$ für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit CO nahezu Null ist (gepunktete Linie). Die Sensitivität der OH-Konzentration gegenüber der Ozonphotolyse ist in allen Szenarien sehr hoch (Abbildung 4.4). Für SP2, dem Szenario mit mittleren NO_x -Bedingungen, ist zu erwarten, dass alle Abhängigkeiten des $[\text{OH}]$ durch den konkurrierenden gegensätzlich wirkenden Einfluss von NO und NO_2 abgeschwächt werden. In Abbildung 4.4 ist zu sehen, dass sich die Zeitverläufe der Sensitivitätskoeffizienten von SP1 und SP2 überschneiden. Die Sensitivität in SP2 (gestrichelte Linie) sinkt im Lauf der Zeit unter den Wert in SP1 (durchgezogene Linie). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die NO_2 -Konzentration in SP2 (mittleres NO_x -Mischungsverhältnis) von anfänglich 0.8 ppbv auf 0.16 ppbv am Ende der Simulation abnimmt. Daraus kann gefolgert werden, dass die gesamte Radikalkonzentration in SP2 stark durch R 4.2.3 abnimmt, und das Szenario mit fortschreitender Tageszeit SP1 (niedriges NO_x -Mischungsverhältnis) ähnlich wird. Dennoch ist die OH-Konzentration in SP2 am Ende der Simulationszeit immer noch um 40 % höher als in SP1.

Kammerquelle von salpetriger Säure

In einer weiteren Vorabstudie wurde untersucht, welche Kammerreaktionen einen wichtigen Einfluss auf $[\text{OH}]$ haben. Die Kammerquelle für salpetrige Säure (HONO) und

Kammersenken wurden als Reaktionen wie in Kapitel 3 beschrieben in das photochemische Modell implementiert. Sensitivitätsuntersuchungen zu den Kammerreaktionen wurden mit den oben eingeführten Szenarien SP1, SP2 und SP3 durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Experimentplanung stand noch kein experimentell bestimmter Ausdruck der Quellstärke von HONO zur Verfügung. Für die Herleitung der Kammerquelle im Modell wurde vereinfacht angenommen, dass die Abgabe salpetriger Säure von der Wandoberfläche proportional zu $1/rF$ und proportional zur Photolysefrequenz von NO_2 erfolgt. Im photochemischen Modell wurde folgender Ausdruck für die Quellstärke von HONO verwendet:

$$Q(\text{HONO}) = \frac{J(\text{NO}_2)}{0.04 - 3.6 \times 10^{-4} \times rF} \times A \quad (4.12)$$

mit $A = 2.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, relativer Feuchte rF in [%] und $Q(\text{HONO})$ in $[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$. Der funktionale Zusammenhang von $Q(\text{HONO})$ aus Gleichung (4.12) wird in Abbildung 4.5 für $J(\text{NO}_2) = 0.005 \text{ s}^{-1}$ (typisch für die wolkenfreie sonnenbeschienene Atmosphäre) gezeigt. Dieser Ausdruck wurde in der gesamten vorliegenden Arbeit zur Experimentplanung als vorläufige Abschätzung der Kammerquelle von HONO im Modell verwendet. Die modellierte Quellstärke (nach Gleichung (4.12)) in der beleuchteten Kammer kann bis zu $3.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ erreichen [Rohrer (2001)]. Es wurde ein deutlicher Einfluss der Kammerquelle von HONO auf die OH-Konzentration gefunden, während der Einfluss der anderen in Tabelle 3.3 aufgeführten Kammerreaktionen vernachlässigbar war. In den

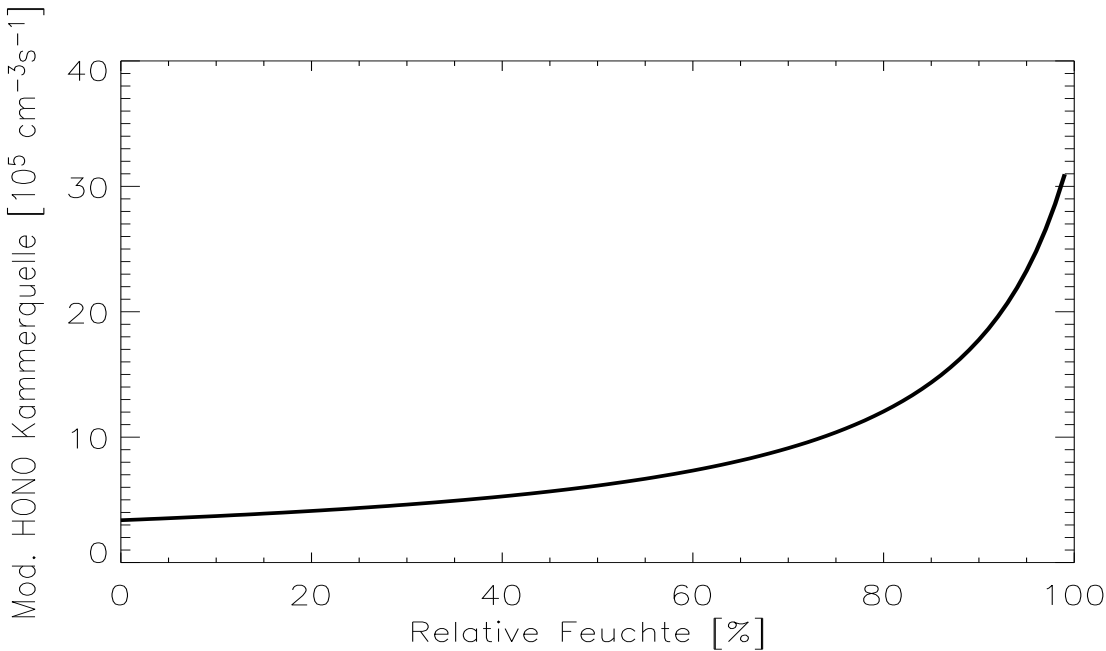


Abbildung 4.5: Modellierte Kammerquelle für HONO, $Q(\text{HONO})$, in nach Gleichung (4.12) in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bei $J(\text{NO}_2) = 0.005 \text{ s}^{-1}$.

drei Szenarien wurden logarithmische Sensitivitätskoeffizienten $s(\text{OH} \mid Q(\text{HONO}))$ von 0.3 - 0.8 gefunden. Die OH-Produktion aus der HONO-Photolyse war in den Szenarien zum Zeitpunkt 12:30 UTC um Faktor 2 - 3 höher als P_{OH} aus der Ozonphotolyse.

Bestimmung von Reaktionskonstanten

Eine Schwierigkeit bei der Planung von Experimenten zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten ist, dass ein Bereich von Anfangsparametern (Anfangskonzentrationen und Photolysebedingungen) gefunden werden muss, bei dem eine hohe, im Rahmen der experimentellen Fehler und Nachweisgrenzen der Instrumente gut bestimmbare, Substanzkonzentration vorhanden ist und gleichzeitig die Sensitivität dieser Substanzkonzentration bezüglich der zu untersuchenden Reaktionskonstante eindeutig ist. Dies soll an Beispiel der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der HO_2 -Selbstreaktion, $k_{4.2.1}$, durch Messung von H_2O_2 verdeutlicht werden. In Abbildung 4.6 ist die Produktionsrate von H_2O_2 (rote Linie) und die modellierte HO_2 -Konzentration (blaue Linie, $[\text{HO}_2] = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ bei 0 ppbv NO_x) in Abhängigkeit des NO_x -Mischungsverhältnisses gezeigt. Die Darstellung basiert auf Modellrechnungen des Szenarios SP4 (Tab. C.3), in denen das anfängliche NO_2 -Mischungsverhältnis zwischen 0 - 6 ppbv variiert wurde. Betrachtet wird der Zustand

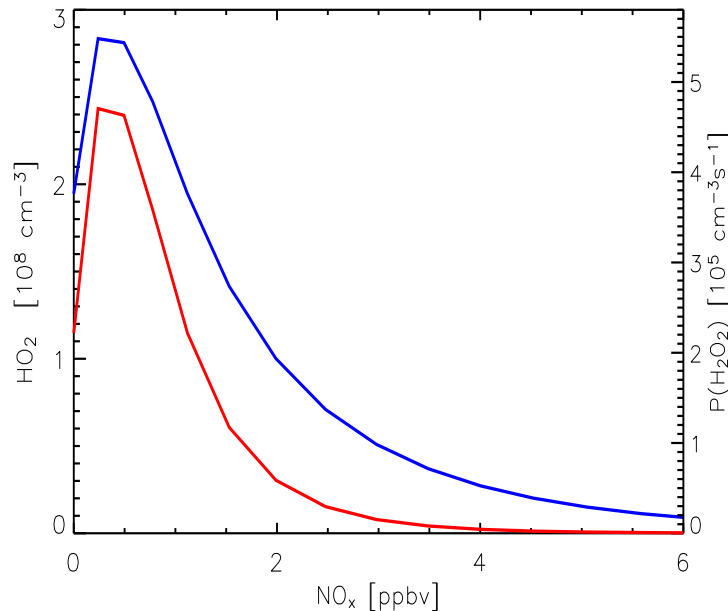


Abbildung 4.6: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der HO_2 -Selbstreaktion, $k_{4.2.1}$. Dargestellt ist die Produktionsrate von H_2O_2 (rote Linie) und die modellierte HO_2 -Konzentration (blaue Linie) in Abhängigkeit von NO_x . Die Bestimmung kann nur bei 0.5 - 1.0 ppbv NO_x erfolgen. Modellrechnungen wurden mit RACM-MIM2 (Szenario SP4, Tab. C.3) durchgeführt.

um 13:00 UTC (05. August 1994, 54° Nord, 12° Ost). In Abhängigkeit von NO_x kann HO_2 zwar bei 3 ppbv NO_x noch gut gemessen werden (Nachweisgrenze: $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$), eine hohe Sensitivität von HO_2 für $k_{4.2.1}$ ist jedoch nur bei NO_x -Mischungsverhältnissen von 0.5 - 1.0 ppbv zu erwarten. Die Produktionsrate von H_2O_2 wird bei zunehmendem NO_x klein im Vergleich zur Rate der Reaktion von HO_2 mit NO (bei ≈ 1.5 ppbv NO_x erreicht diese bereits $9 \times 10^6 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). Die in Abb. 4.6 gezeigten Kurven verschieben sich ausserdem bei unterschiedlichen Photolysebedingungen und Mischungsverhältnissen von O_3 und CO .

4.3 Programm zum Experimentdesign

In dieser Arbeit wurde ein Computerprogramm zur automatischen Generierung von Experimententwürfen zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten in der Atmosphären-Simulationskammer entwickelt. Randbedingungen dieser Experimente sind die instrumentell nachweisbaren Größen der Kammer, wie Konzentrationen und meteorologische Parameter, und die Rahmenbedingungen der Kammer, zum Beispiel Kammerquellen. Im Mittelpunkt standen dabei die grundlegenden Prozesse im photochemischen Kreislauf des OH-Radikals:

1. Primärproduktion des OH;
2. oxidative Umsetzung von CO , SO_2 , H_2O_2 und fast aller organischer Moleküle;
3. Regenerierung von OH aus HO_2 und CH_3O_2 ;
4. Entfernung von OH und HO_2 durch Bildung stabiler Produkte.

Die starke Kopplung von Reaktionen, die am photochemischen Kreislauf des OH beteiligt sind, ist in Abbildung 4.7 verdeutlicht. Die Umsätze der Reaktionen, bei denen HO_2 aus OH gebildet wird, sind in diesem Fall nahezu gleich groß ($\approx 7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), wie die Umsätze der Reaktionen, die zur Bildung von OH aus HO_2 führen. Diese Kopplung von HO_x erschwert das Auffinden von Experimenten für die Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR, mit denen kinetische Parameter ermittelt werden können.

Das Programm SER (*Sensitivitätsanalyse zur Ermittlung von Experimententwürfen für die Bestimmung von Reaktionskonstanten*) kombiniert Monte Carlo Techniken mit der indirekten Methode der Sensitivitätsanalyse. Der Quellcode des Programms SER (in der Programmiersprache IDL) befindet sich im Anhangskapitel C.3. Im ersten Schritt wird mit dem Programm durch Variation der Anfangskonzentrationen langlebiger Substanzen und der meteorologischen Größen eine hohe Anzahl unterschiedlicher Szenarien erzeugt. In weiteren Schritten werden von den ermittelten Szenarien mit Hilfe der Sensitivitätsanalyse diejenigen ausgewählt, die im Rahmen der Messgenauigkeit der Messinstrumente an der Kammer eine experimentelle Überprüfung von Geschwindigkeitskonstanten des photochemischen Mechanismus ermöglichen. Grundlage für die Durchführung dieser Sensitivitätsstudie ist der im Anhang B.2 beschriebene Basismechanismus.

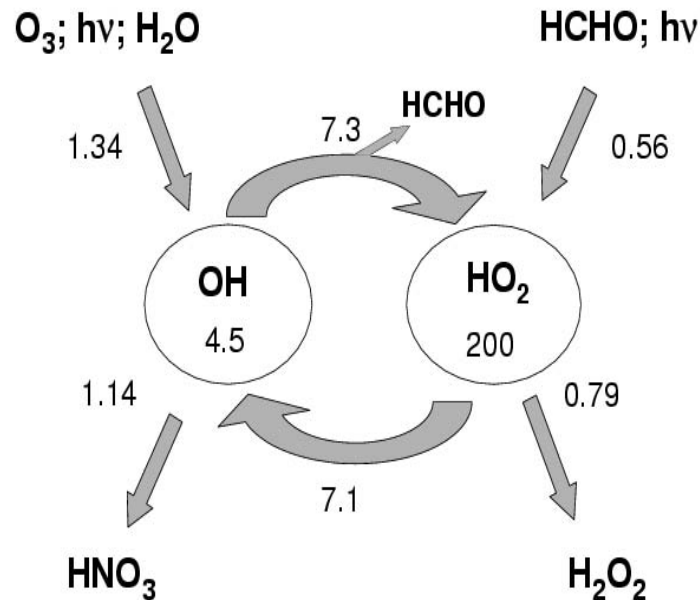


Abbildung 4.7: Reaktionszyklus des HO_x [aus Ehhalt (1999)]. Die Zahlen in den Ovalen stehen für modellierte Konzentrationen in $[10^6 \text{ cm}^{-3}]$. Die Zahlen an den Pfeilen repräsentieren die modellierten Umsatzraten der Reaktionen des OH und des HO_2 mit anderen Spurengasen oder Radikalen in $[10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$. Die Modellrechnung simuliert eine Luftmasse, die am 16. August 2004 um 11:29 UT am Mankmoos in Mecklenburg-Vorpommern, Deutschland, beobachtet wurde. Gleich große Raten der Umsätze zwischen OH und HO_2 verdeutlichen die starke Kopplung von OH und HO_2 .

4.3.1 Beschreibung des Programms SER

Monte Carlo Analyse

Durch gleichzeitige zufällige Variation von Anfangskonzentrationen langlebiger Substanzen, Zenithwinkel und absoluter Feuchte werden im ersten Schritt des Computerprogramms eine Vielzahl von Szenarien erzeugt, die eine große Bandbreite luftchemisch relevanter Situationen abdecken. Das anfängliche Mischungsverhältnis der langlebigen Spurengase CO , O_3 , NO_2 wurde in einem durch Untergrenze (UG) und Obergrenze (OG) eingegrenzten Parameterbereich (siehe Tabelle 4.1) unabhängig voneinander zufällig variiert. Das Mischungsverhältnis von $[NO]$ wurde aus $[NO_2]$ unter Annahme der Photostationarität aus Gleichung (2.45) berechnet. Um niedrige NO_x -Mischungsverhältnisse angemessen zu berücksichtigen, wurde für $[NO_2]$ eine logarithmische Gleichverteilung im Intervall

$[[\text{NO}_2]_{UG}(0), [\text{NO}_2]_{OG}(0)]$ verwendet. Dabei sind $[\text{NO}_2]_{UG}(t=0)$ und $[\text{NO}_2]_{OG}(t=0)$ die in Tabelle 4.1 angegebenen Unter- und Obergrenze der NO_2 -Anfangskonzentration. Die Photolysefrequenzen des Mechanismus wurden aus dem zufällig erzeugten Zenithwinkel φ nach Gleichung (B.2) berechnet. Alle Modellsimulationen wurden mit einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Die Konzentrationen der kurzlebigen Radikale HO_2 , HONO , HO_2NO_2 , NO , NO_3 , N_2O_5 , $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$ und OH wurden in der Modellrechnung in ein „steady state“ gebracht. Dazu war ein Vorlauf von 1.2×10^4 s ausreichend. Die Konzentrationen langlebiger Substanzen wurden auf ihren anfänglichen Werten festgehalten. Für die Modellstudie zur Entwicklung von Experimententwürfen wurden 2000 Simulationen durchgeführt. 2000 Simulationen sind ausreichend, um einen Parameterraum, der von zwei Parametern (zum Beispiel $[\text{NO}_x](0)$ und $[\text{O}_3](0)$) aufgespannt wird, mit einem in $\sqrt{2000} \approx 45$ Schichten aufgeteilten Wertebereich gut abzudecken.

Sensitivitätsanalyse

Auf die Monte Carlo Analyse folgt in dem neu entwickelten Programm SER eine Sensitivitätsanalyse. Mit dem indirekten Verfahren wurden aus den einzelnen in der Monte Carlo Analyse erzeugten Szenarien logarithmische Sensitivitätskoeffizienten berechnet. Der logarithmische Sensitivitätskoeffizient einer Größe $y_i(X)$, in diesem Fall die stationäre Konzentration einer Substanz X oder eine Funktion dieser Konzentration, ist für die Änderung einer Geschwindigkeitskonstante k_j einer Reaktion des Basismechanismus in Anlehnung an Gleichung (4.2) wie folgt definiert:

$$s(X | k_j) = \frac{k_j}{[X]} \frac{\partial [X]}{\partial k_j} \quad (4.13)$$

Mit der indirekten Methode werden aus den durchgeführten Modellrechnungen logarithmische Sensitivitätskoeffizienten für $[\text{OH}]$, $[\text{HO}_2]$, $[\text{NO}]$ und $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ für alle Reaktionen berechnet (mit $\Delta k_j = 10\%$). Der numerische Fehler der indirekten Methode zur Bestimmung von Sensitivitätskoeffizienten bei stationären Bedingungen beträgt, wie in Abschnitt C.2 gezeigt, 10 %. Ziel der Sensitivitätsanalyse war es, aus der Vielzahl der Szenarien diejenigen Fälle herauszufiltern, bei denen zum Beispiel die Sensitivität des $[\text{OH}]$ möglichst nur durch eine Reaktionskonstante bestimmt wird. Der Betrag des logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante sollte folglich möglichst groß werden, während er für alle anderen Reaktionen nahe 0 sein sollte.

Experimententwürfe

Im dritten Schritt kann das Programm SER aus den 2000 Szenarien nach eingegebenen Kriterien Experimententwürfe auswählen. Dabei wurden folgende Kriterien für die Auswahl verwendet:

1. Modellerte $[\text{OH}]$ und $[\text{HO}_2]$ müssen über den instrumentellen Nachweisgrenzen liegen (für $[\text{OH}]$: $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (DOAS), für $[\text{HO}_2]$: $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (LIF)).

2. $|s(X | k_j)|$ muss für eine oder mehrere Konzentrationen $[X]$ oder deren Funktion einen Wert ≥ 0.8 für ein bestimmtes k_j aufweisen.
3. Gleichzeitig soll $|s(X | k_j)|$ für alle anderen Reaktionen ≤ 0.3 sein.

Die genannten Schwellenwerte von $s(X | k_j)$ beruhen auf Erfahrungswerten der durchgeführten Studie.

4.3.2 Experimententwürfe

Mit SER wurden mehrere Experimententwürfe gefunden. In diesem Abschnitt werden 5 interessante Experimentvorschläge (E1 - E5, siehe Tabelle 4.1) für Reaktionen des photochemischen Kreislaufs des OH-Radikals vorgestellt. Die errechneten Sensitivitätskoeffizienten bezüglich der in den Szenarien relevanten Geschwindigkeitskonstanten sind für die Vorschläge E1 - E5 in Tabelle C.6 im Anhang C aufgelistet.

E1: Reaktion des HO₂ mit O₃

Bei niedrigem NO_x gibt es zwei Reaktionen, die für die Rezyklierung zwischen OH und HO₂ von Bedeutung sind:



OH und HO₂ sind im Experimententwurf E1 stark gekoppelt. Die Raten der Reaktionen R 2.2.9 und R 4.3.1 sind ungefähr gleich groß ($\approx 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ bei $[\text{OH}] = 6.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und $[\text{HO}_2] = 1.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$). Der Experimententwurf E1 ist nur hinsichtlich der relativen Geschwindigkeitskonstante der beiden Reaktionen, $k_{2.2.9}/k_{4.3.1}$, sensitiv. Die Konversion von OH zu HO₂ findet bei sehr hohen Ozonkonzentrationen (403 ppbv) und gleichzeitig geringen Konzentrationen von CO und NO_x statt. Ozon reagiert mit OH und HO₂ (R 2.2.9 und R 4.3.1) mit ungefähr vergleichbaren Raten. Der Einfluss der Selbstreaktionen des HO_x, (R 4.2.1 und R 4.2.2) kann vernachlässigt werden. Aus der Näherung des „steady state“ ist erkennbar, dass das Verhältnis $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ nicht von der Ozonphotolyse abhängt:

$$[\text{HO}_2] \approx \frac{k_{2.2.9}[\text{OH}][\text{O}_3]}{k_{4.3.1}[\text{O}_3]} \quad \text{führt zu} \quad \frac{[\text{OH}]}{[\text{HO}_2]} \approx \frac{k_{4.3.1}}{k_{2.2.9}} \quad (4.14)$$

Das Verhältnis $k_{2.2.9}/k_{4.3.1}$ kann folglich direkt aus den Messungen von $[\text{OH}]$ und $[\text{HO}_2]$ mit dem gegebenen instrumentellen Fehler bestimmt werden.

E2: Reaktion des OH mit O₃

Die Primärproduktion P_{OH} nach Gleichung (2.46) ist bei E2 gegenüber E1 deutlich erhöht. Dies ist auf die hohe absolute Feuchte und den niedrigen Zenithwinkel in diesem Szenario zurückzuführen. E2 zeigt eine hohe Sensitivität des $[OH]$ gegenüber der Reaktionskonstante des OH mit O₃, $k_{4.3.1}$, und P_{OH} . Es gibt nur eine schwache Abhängigkeit von R 4.2.2 die zur Entfernung von OH führt. Daher kann $k_{4.3.1}$ in E2 bestimmt werden. Zusammen mit E1 kann anschließend auch $k_{2.2.9}$ bestimmt werden. Der Fehler der Bestimmung in diesem Experiment wird durch die Unsicherheit der experimentellen Bestimmung von P_{OH} und der Fehler der $[OH]$ -Messung bestimmt. Verglichen mit atmosphärischen Bedingungen werden in E2 sehr hohe HO_x-Konzentrationen erreicht (siehe Tabelle C.6). Möglicherweise würden dann Verlustpfade für HO_x-Radikale auftreten, zum Beispiel der Verlust an der Kammerwand, die in der realen Atmosphäre unbedeutend sind.

E3: Reaktion des OH mit CO

Die Reaktion des CO mit dem OH-Radikal, R 2.2.4, führt rasch zur Bildung des stabilen CO₂. Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, ist der Abbau von CO in R 2.2.4 in einem luftchemischen Szenario mit geringem NO_x von großer Bedeutung für $[OH]$. Die Konversion von HO₂ zu OH mit NO nach R 2.2.8 kann bei geringem NO_x vernachlässigt werden. E3 zeigt eine hohe Sensitivität des $[OH]$ gegenüber $k_{2.2.4}$ und der Primärproduktion P_{OH} aus der Ozonphotolyse. Dieser Zusammenhang kann auch aus der Näherung des „steady state“ hergeleitet werden:

$$[OH] \approx \frac{P_{OH}}{k_{2.2.4}[CO]} \quad (4.15)$$

E4: Reaktion des OH mit NO₂

In E4 wird die Entfernung von OH unter Bildung von langlebiger Salpetersäure (HNO₃) untersucht. Das ist der wichtigste Verlust bei hohem NO_x. Da in E4 die Rezyklierung zwischen OH und HO₂ nicht durch die Selbstreaktionen der HO_x-Radikale beeinträchtigt wird, kann $[OH]$ im „steady state“ durch den bei *Poppe et al.* (1993) gegebenen Ausdruck beschrieben werden:

$$[OH] \approx \frac{P_{OH}}{k_{4.2.3}[NO_2]} \quad (4.16)$$

Aus der Messung von $[OH]$, $J(O_3)$ und $[NO_2]$ kann $k_{4.2.3}$ ermittelt werden.

E5: Reaktion des HO₂ mit NO

Die Reaktion des HO₂ mit NO (R 2.2.8) nimmt eine Schlüsselrolle in der Regenerierung von OH ein. Es ist bekannt, dass diese Reaktion für einen hohen Teil der zusätzlichen Ozonproduktion verantwortlich ist (siehe Kapitel 2.2). E5 zeigt eine Sensitivität

von circa 1 für das Konzentrationsverhältnis $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ hinsichtlich R 2.2.8. Gleichzeitige Messung von $[\text{NO}]$ und $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ sind für diesen Experimentvorschlag notwendig. Der Unterschied zwischen gemessenem und berechnetem Verhältnis $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ kann in E5 direkt auf $k_{2.2.8}$ zurückgeführt werden, wenn gleichzeitig eine Übereinstimmung von gemessenem mit modelliertem $[\text{NO}]$ gefunden wird.

Zusammenfassung und Diskussion

In den Experimententwürfen wurden experimentelle Bedingungen ermittelt, bei denen einzelne Reaktionen des photochemischen Kreislaufs des OH-Radikals in SAPHIR gut untersucht werden können. Die mit SER erhaltenen Experimententwürfe E1 - E4 können aus Vereinfachungen der chemischen Bilanzgleichungen durch die Näherung des „steady state“ abgeleitet werden. Diese Szenarien wurden bereits von *Ehhalt et al.* (1991) und *Poppe et al.* (1993) als Grenzfälle der NO_x -Abhängigkeit von OH erörtert. Die hier vorgestellten Experimententwürfe enthalten darüber hinaus genaue Angaben zu Anfangskonzentrationen, Feuchte und Photolysebedingungen. Der Experimententwurf E5 zeigt die Stärken dieses Computerprogramms, das die Technik der Monte Carlo Probensammlung mit der Sensitivitätsanalyse kombiniert. Eine Einschränkung des Programms SER ist die unvollständige Abdeckung des gesamten Parameterraums, der durch Anfangskonzentrationen (CO , O_3 , NO_x), Feuchte und Zenithwinkel aufgespannt wird. Der glatte Funktionsverlauf der OH-Konzentration mit NO_x (Abb. 2.1) und die gegebenen Randbedingungen (Tab 4.1) führen jedoch zu einer repräsentativen Beprobung des Gesamtraumes. Aufgrund der eingeführten Selektionskriterien werden die zur Durchführung der Experimente erforderlichen Maßgaben für alle Entwürfe erfüllt, um die betreffende Reaktionskonstante bestimmen zu können. Der hohe Aufwand bei der Durchführung von Kammerexperimenten

Tabelle 4.1: Parameterbereiche meteorologischer Größen und der Mischungsverhältnisse langlebiger Substanzen und Anfangsbedingungen der vom Programm SER gefundenen Experimentvorschläge E1 - E5. Verwendet wurde der im Anhang B.2 beschriebene Basismechanismus.

Eingabegrößen	UG ¹	OG ¹	E1	E2	E3	E4	E5
$[\text{CO}](0)$ [ppbv]	10	1000	-	-	693	-	50
$[\text{O}_3](0)$ [ppbv]	5	500	403	284	81	258	13
$[\text{NO}_2](0)$ [pptv]	10	15000	122	38	35	14400	784
$[\text{NO}_x](0)$ [pptv] ²	-	-	123	41	42	15300	1800
$[\text{H}_2\text{O}]$ [%]	0.04	3.3	2.0	3.3	1.2	0.9	2.6
φ [°]	30	80	80	34	46	39	44

¹ UG ist die Untergrenze, OG die Obergrenze des Wertebereichs einer Eingabegröße.

² Das Mischungsverhältnis von $[\text{NO}]$ wurde aus $[\text{NO}_2]$ unter Annahme der Photostationarität aus Gleichung (2.45) berechnet.

rechtfertigt die sehr große Anzahl rechnergestützter Modellsimulationen, die für das in dieser Arbeit vorgestellte Sensitivitätsprogramm erforderlich sind.

Die technische Umsetzung der in diesem Kapitel aufgezeigten Experimententwürfe in der Atmosphären-Simulationskammer konnte nicht erfolgen, da die Parametrisierung der Kammerquellen von HONO und HCHO zum Zeitpunkt der Experimentplanung noch nicht abschließend feststanden. Die Bestimmung und Parametrisierung der Quellstärken aus Messungen von HONO und HCHO wird im Kapitel 5 vorgestellt. Ein weiterer mit dem Programm gefundener Experimentvorschlag zur Untersuchung der Reaktion des Formaldehyds mit dem OH-Radikal wird in Kapitel 6 gezeigt. Dieser Vorschlag wurde im Rahmen der Formaldehyd-Kampagne umgesetzt.

Kapitel 5

Kammerquellen

Kammerquellen für salpetrige Säure (HONO) und Formaldehyd (HCHO) haben einen wichtigen Einfluss auf die Radikalchemie in der Atmosphären-Simulationskammer, da sie in relevanten Größenordnungen ($10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) zur Produktion von HO_x -Radikalen beitragen. Die photolytische Lebensdauer von HONO beträgt im Sonnenlicht etwa 10 min. Dabei zerfällt HONO unter Bildung von NO und OH. Die Kammerquelle von salpetriger Säure hat daher einen Einfluss auf die chemischen Bilanzen von NO_x und HO_x . Wie weiter unten gezeigt wird, kann die OH-Produktionsrate aus der HONO-Photolyse die aus der Photolyse von Ozon (nach Gl. (2.46)) bei feuchten Bedingungen um einen Faktor 7 übersteigen. Für die Planung und Interpretation von Experimenten zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der OH-induzierten Oxidation des Formaldehyds (Kapitel 6.2.3 und 6.3.3) und des Isoprens (Kapitel 7.2) ist die genaue Kenntnis der Kammerquellen von salpetriger Säure und Formaldehyd notwendig. In diesem Kapitel werden Modellausdrücke für die Quellstärken der genannten Kammerquellen aus experimentellen Bestimmungen in SAPHIR abgeleitet.

5.1 Auswertungsverfahren

Die Quellstärke $Q(X)$ einer bestimmten Substanz X in SAPHIR wird in diesem Kapitel aus der Messung der Substanz und der Analyse der chemischen Bilanzgleichung für die zeitabhängige Konzentration von X ($d[X]/dt$) ermittelt. Es werden alle Terme der Bilanzgleichung einer Substanz zur Analyse der Reaktionskonstanten herangezogen: Produktion, Destruktion und zeitliche Änderung der Konzentration. Für den letzten Term ist eine numerische Differentiation erforderlich. Die numerische Differenzenbildung wird durch den experimentellen Fehler der Konzentrationsmessung erschwert.

Im ersten Schritt wird daher ein gleitender Durchschnitt der Messdaten von X gebildet. Im zweiten Schritt wird aus den geglätteten Messdaten für [X] die Berechnung der zeitlichen Änderung von [X] für das experimentelle Messintervall $l = 0, \dots, N$ nach dem Verfahren der Finiten Differenzen durchgeführt:

$$\frac{d[X]}{dt} := \frac{[X]_{l+1} - [X]_{l-1}}{2 \Delta t} \quad (5.1)$$

Die finiten Differenzen von $d[X]/dt$ werden anschließend mit einem kubischen Spline in ein äquidistantes Zeitraster interpoliert. Für die zeitabhängige Konzentration von X lautet die chemische Bilanzgleichung,

$$\frac{d[X]}{dt} = P_X - D_X[X] + Q(X) \quad (5.2)$$

wobei $Q(X)$ die Quellstärke der Kammerquelle von X ist. Durch Umstellung von (5.2) erhält man:

$$Q(X) = \frac{d[X]}{dt} - P_X + D_X[X] \quad (5.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (5.1) erhält man eine Bestimmungsgleichung für $Q(X)$. In die Bestimmung von P_X und D_X gehen die im Experiment gemessenen Konzentrationen anderer Substanzen und die bekannten Geschwindigkeitskonstanten des Chemiemechanismus ein. Durch Korrelation von $Q(X)$ mit verschiedenen gemessenen Kammerparametern kann eine geeignete Parametrisierung der Quellstärke erhalten werden.

Das Verfahren der χ^2 -Minimierung

Gemessene Konzentrations-Zeitreihen, $[X]^e$, können durch χ^2 -Minimierung mit modellierten Konzentrations-Zeitreihen $[X]^m$ durch Variation bestimmter Modellparameter angepasst werden. Wenn jeder gemessene Datenpunkt l von X eine bekannte Standardabweichung σ_l hat, werden die „best-fit“ Parameter durch Minimierung von χ^2 erhalten,

$$\chi^2(X) \equiv \sum_{l=1}^N \left(\frac{[X_l]^m - [X_l]^e}{\sigma_l} \right)^2 \quad (5.4)$$

wobei N die Anzahl der gemessenen Datenpunkte ist. Durch schrittweise Variation der Modellparameter p_j wird Gleichung (5.4) iterativ gelöst und das χ^2 -Minimum bestimmt. Da die Temperatur- und Druckabhängigkeit von Modellparametern, wie zum Beispiel Geschwindigkeitskonstanten, in der Kammer aufgrund der natürlichen Variabilität dieser Größen nicht direkt gemessen werden können, werden in dieser Arbeit Skalierungsfaktoren für die Modellparameter bestimmt. Für die praktische Durchführung werden für die im Modell verwendeten Werte der Parameter p_j^m Skalierungsfaktoren f_j wie folgt definiert:

$$p_j = f_j p_j^m \quad (5.5)$$

Für die Skalierung von Modellparametern wird vorausgesetzt, dass ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit vom Modell richtig repräsentiert wird.

Asymmetrische Fehler der Ergebnisse einer χ^2 -Minimierung wurden wie folgt bestimmt. Die χ^2 -Minimierungsfunktion habe für 2 Modellparameter p_1 und p_2 ein Minimum an der Stelle $(p_1, p_2)_0$. Wenn der Vektor (p_1, p_2) von $(p_1, p_2)_0$ abweicht, wird χ^2 ansteigen. Die

elliptische Region, innerhalb der χ^2 um nicht mehr als $\Delta\chi^2$ ansteigt, beschreibt ein gemeinsames Konfidenzintervall von p_1 und p_2 um $(p_1, p_2)_0$. Die Abweichung $\Delta\chi^2$ ist definiert als das Quantil der χ^2 -Wahrscheinlichkeitsverteilung und kann mit der unvollständigen Gamma-Funktion abgeschätzt werden [Brandt (1999)]. Im Fall von 2 Freiheitsgraden und der Wahrscheinlichkeit $W = 0.95$, ist $\Delta\chi^2 = 4.80$. Der Parameterraum um $(p_1, p_2)_0$ wird solange iterativ durch Variation der für das Minimum gefundenen Werte der Parameter um -0.18 bis +0.18 mit einer Schrittweite von 0.02 abgetastet, bis für einen Parametersatz von p_1 und p_2 innerhalb einer Toleranz von 10 % gültige Werte für $\Delta\chi^2$ ermittelt sind. Mit diesem Verfahren wurden asymmetrische Fehler der relativen Ausbeuten und der Geschwindigkeitskonstanten errechnet (siehe Kapitel 7.3).

5.2 Kammerquelle für salpetrige Säure

Kammerquellen für salpetrige Säure (HONO) wurden in vielen luftchemischen Smog- und Reaktionskammern gefunden [Dodge (2000)]. Der Bildungsmechanismus ist noch weitgehend ungeklärt. In SAPHIR wurde zum Beispiel am 08. August 2002 eine HONO-Konzentration von bis zu 800 pptv gemessen. Derart hohe Konzentrationen können weder mit der Bildung von salpetriger Säure in der Gasphase noch mit der Bildung in einer heterogenen Reaktion von NO_2 mit Wasser erklärt werden, wie sie zum Beispiel von Sakamaki et al. (1983) für Smogkammern vorgeschlagen wurden. Es wurde daher postuliert, dass es sich bei der Bildung von HONO in SAPHIR um die Photolyse einer unbekannten Verbindung handelt, bei der HONO in der flüssigen Phase entsteht. Die Kammerquelle für HONO ist abhängig von der Strahlung und der Feuchte in der Kammer [Kleffmann (2002)].

5.2.1 Reaktionen von HONO in der Atmosphäre

Die in der Nacht gebildete HONO photolysiert am Morgen unter Bildung von NO und OH Radikalen nach:



In den Morgenstunden kann die Photolyse von HONO zur wichtigsten Quelle für HO_x -Radikale in der bodennahen Grenzschicht werden [Zhou et al. (2002)]. Bei wolkenfreien Bedingungen und einem Zenithwinkel von 40° erreicht die Photolysefrequenz $J(\text{HONO})$ Werte von $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Kraus und Hofzumahaus (1998)]. Innerhalb kurzer Zeit stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht zwischen dem photolytischen Abbau und der Bildung aus der Reaktion von NO mit OH Radikalen ein:



Eine weitere Senke ist die Reaktion der HONO mit OH Radikalen,



mit einer Geschwindigkeitskonstante von $4.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 298 K. Selbst bei OH-Konzentrationen von $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ verläuft R 5.2.3 zu langsam, um mit der Photolyse-reaktion R 5.2.1 konkurrieren zu können [Calvert *et al.* (1994)].

Tagsüber werden in der bodennahen Atmosphäre Mischungsverhältnisse für salpetrige Säure von 50 - 150 pptv gefunden [Kleffmann *et al.* (2003)]. Diese Werte können nicht mit den oben genannten Reaktionen der Gasphase erklärt werden. Neben der Bildung von HONO nach R 5.2.2 in der Gasphase gibt es zusätzlich Emissionen von HONO aus dem Kfz-Verkehr [Pitts *et al.* (1984a)]. Die Bildung von salpetriger Säure erfolgt auch an verschiedenen Oberflächen. Es gibt heterogene Oberflächenreaktionen an Aerosolen [Notholt *et al.* (1992)], an der Bodenoberfläche [Harrison und Kitto (1994)], der Vegetation [Zhou *et al.* (2002)] und an Gebäuden [Andrés-Hernández *et al.* (1996)].

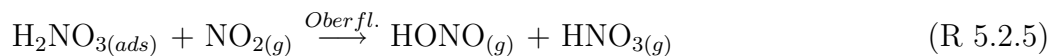
In Feldkampagnen gemessene atmosphärische Konzentrationen von HONO können nur durch eine Quelle für HONO an Oberflächen gedeutet werden [Harrison *et al.* (1996), Zhou *et al.* (2002), Aumont *et al.* (2003), Kleffmann *et al.* (2003), Vogel *et al.* (2003)]. Durch Einführung einer photolytischen Quelle von HONO am Boden in das von ihnen verwendete Modell KAMM/DRAIS [Vogel *et al.* (1995)], erreichten Vogel *et al.* (2003) eine Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen von HONO. Die heterogene Bildungsreaktion an Aerosolen war bei dieser Untersuchung vernachlässigbar.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, welche Erklärungsmöglichkeiten für die Kammerquelle von HONO in der Literatur gegeben werden. Es wird diskutiert, ob diese geeignet sind, die in der Atmosphären-Simulationskammer bei Belichtung gefundene Quelle zu erklären. Im Anschluss daran wird ein Ansatz vorgestellt, der von einer photolytischen Bildung von HONO auf der wasserbelegten Wandoberfläche ausgeht.

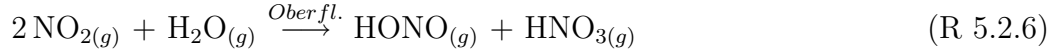
5.2.2 Mechanismusvorschläge der Literatur

Heterogene Bildung an Oberflächen

Die heterogene Reaktion von gasförmiger NO_2 an Oberflächen wird schon lange als mögliche Quelle für HONO diskutiert, ohne dass der eigentliche Mechanismus letztendlich aufgeklärt werden konnte. Dabei handelt es sich um eine Reaktion, die in der Gasphase nur sehr langsam verläuft. Durch die katalytische Wirkung von Oberflächen wird die Reaktion beschleunigt. Svensson *et al.* (1987) zeigen, dass die Reaktion erster Ordnung nach NO_2 und erster Ordnung nach H_2O (Wasserdampf) abläuft. Von ihnen wurde dies durch folgende Reaktionsfolge erklärt:



Wobei Reaktion R 5.2.4 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Durch Zusammenfassung kann die heterogene HONO-Bildung wie folgt formuliert werden [Sakamaki *et al.* (1983), Pitts *et al.* (1984b) und Jenkin *et al.* (1988)]:



Aus verschiedenen Feldkampagnen wurde ein weiterer Vorschlag für die atmosphärische HONO-Quelle formuliert. Von *Calvert et al.* (1994) wurde eine hohe positive Korrelation ($r = 0.84$) zwischen gemessener HONO und dem Produkt aus NO und NO₂ gefunden. Salpetrige Säure bildet sich demnach in einer heterogenen Reaktion zwischen NO, NO₂ und Wasser [*Notholt et al.* (1992), *Calvert et al.* (1994), *Andrés-Hernández et al.* (1996), *Harrison et al.* (1996)]:



Im Gegensatz dazu wurde in Laboruntersuchungen keine HONO-Bildung bei der Zugabe von NO zu NO₂ / H₂O-Mischungen beobachtet [*Pitts et al.* (1984b), *Svensson et al.* (1987), *Kleffmann et al.* (1998)]. Nach *Finlayson-Pitts et al.* (2003) ist Reaktion R 5.2.7 für die Bildung von HONO unbedeutend.

Die heterogene Reaktion R 5.2.6 führt bereits bei Dunkelheit zur Bildung von salpetriger Säure. In Smogkammern wurde zusätzlich eine Verstärkung dieser Reaktion durch Licht im aktinischen Bereich gefunden [*Akimoto et al.* (1987)]. Der Einfluss des Lichts wurde von ihnen mit einem Photoverstärkungsfaktor quantifiziert. *Akimoto et al.* (1987) geben folgenden Ausdruck für den Ratenkoeffizient der HONO-Bildung, die nach erster Ordnung verläuft:

$$k_{\text{HONO}}^{\text{belichtet}} = [(408 \pm 150)\text{s} \times J(\text{NO}_2) + 1] \times k_{\text{HONO}}^{\text{dunkel}} \quad (5.6)$$

Es wird von einer Photoverstärkung der heterogenen Reaktion durch die Bildung von reaktiven Intermediaten auf der Wandoberfläche ausgegangen. Der Ratenkoeffizient für die Bildung von HONO im Dunkeln nach einer Kinetik erster Ordnung wird mit $k_{\text{HONO}}^{\text{dunkel}} = (6.8 \pm 0.9) \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Die Photoverstärkung hängt linear mit der Photolysefrequenz von NO₂ zusammen.

In SAPHIR wurde im Dunkeln keine HONO-Bildung festgestellt. In der dunklen Kammer liegen die Konzentrationen von NO und NO₂ unterhalb der Nachweisgrenzen des Messinstruments [*Rohrer* (2001)]. Bei Belichtung war die Kammerquelle für HONO unabhängig von der eingestellten NO_x-Konzentration im Gasvolumen und trat auch ohne Zugabe von gasförmiger NO_x auf. In einem Kammerexperiment mit Zugabe von 35 ppbv NO_x im Dunkeln wurde keine signifikant erhöhte HONO-Bildung durch Photoverstärkung bei Belichtung gefunden [*Rohrer* (2001)].

Diese Tatsachen sprechen dafür, dass es sich bei der in der SAPHIR Kammer beobachteten Kammerquelle von HONO nicht um die heterogene Oberflächenreaktion von NO₂ handelt.

Messungen in SAPHIR ergaben im August 2001 eine Abhängigkeit der HONO-Bildung von der eingestellten relativen Luftfeuchte (rF). Bei hoher relativer Feuchte (etwa 70 - 80 %) betrug die Quellstärke von HONO 500 pptvh⁻¹ während sie bei niedriger Feuchte

($rF < 1\%$) bei 50 pptvh^{-1} lag [Rohrer (2001)]. Es wurde vermutet, dass es einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Photolysefrequenz des NO_2 ($J(\text{NO}_2)$) und der Bildung von HONO in der belichteten Kammer gibt [Rohrer (2001)].

Belegung der Folie mit Wasserdampf

Die Adsorption von Wasserdampf an einer Teflonfolie wurde durch *Svensson et al.* (1987) untersucht. Dabei wurde die aufgenommene Masse an Wasser auf der Teflonfolie bei relativen Luftfeuchten (rF) zwischen 5 % und 90 % bei 20°C gemessen. Es wurde der jeweilige Gewichtsanstieg gegenüber der trockenen Folie (bei $rF < 0.005\%$, bei 20°C) gemessen. Unter der Annahme, dass ein Wassermolekül eine Oberfläche von 10^{-15} cm^2 belegt, entspricht die Ausbildung einer Monolage von Wassermolekülen einer Gewichtszunahme von 0.3 mgm^{-2} . Aus den Messungen schlossen sie, dass bereits bei 5 % rF zwei Monolagen Wassermoleküle auf der Oberfläche adsorbiert sind.

Die gebräuchlichste Adsorptionsisotherme zur Beschreibung von Multilagen-Adsorption ist die von Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller hergeleitete BET Isotherme [Atkins (1994)]:

$$\frac{V_{ads}}{V_{mon}} = \frac{c \times z}{(1 - z) [1 + (c - 1) \times z]} \quad (5.7)$$

mit

$$z = \frac{p}{p^*} \quad (5.8)$$

In diesem Ausdruck ist p der Dampfdruck der adsorbierten Substanz, p^* der Dampfdruck über einer Lage von adsorbierten Molekülen, die dicker als eine Monolage ist und sich daher eher wie eine flüssige Bulk-Phase verhält, V_{ads} ist das Volumen adsorbierter Moleküle, V_{mon} ist das Volumen der Monolage, und c ist eine einheitenlose Konstante, welche die Desorptionseenthalpie $\Delta_{des}H^\ominus$ aus der Monolage mit der Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H^\ominus$ der adsorbierten Substanz ins Verhältnis setzt:

$$c \sim e^{(\Delta_{des}H^\ominus - \Delta_{vap}H^\ominus)/RT} \quad (5.9)$$

Wahner *et al.* (1998) haben die von *Svensson et al.* (1987) ermittelten Daten der Adsorption von Wasserdampf an Teflonfolie durch einen BET Ausdruck angepasst:

$$\text{H}_2\text{O}_{(Wand)}^{BET} = \frac{w_m \times c_E \times z_{rF}}{(1 - z_{rF}) [1 + (c_E - 1) \times z_{rF}]} \quad (5.10)$$

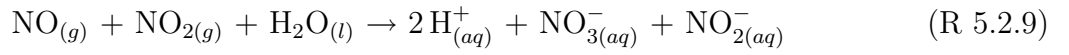
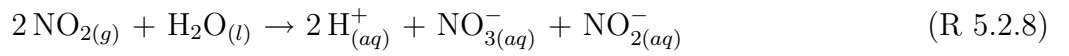
mit $c_E = 9.454$ und $w_m = 2.533 \times 10^{-3} \text{ gm}^{-2}$, z_{rF} ist die relative Luftfeuchte gemäß Gleichung (5.8). Mit Gleichung (5.10) kann die Menge adsorbierten Wassers in gm^{-2} an der Folie für Feuchten von 0 - 99 % berechnet werden. Aus der in (5.10) bestimmten $\text{H}_2\text{O}_{(Wand)}^{BET}$ wird für SAPHIR eine Oberflächendichte von an der Wand adsorbiertem Wasserdampf, $[\text{H}_2\text{O}_{(Wand)}]$, in $[\text{cm}^{-2}]$ bestimmt:

$$[\text{H}_2\text{O}_{(Wand)}] = \text{H}_2\text{O}_{(Wand)}^{BET} \times 10^{-6} \times \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times N_A \quad (5.11)$$

mit der Avogadro Konstante $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und dem Molekulargewicht von H_2O , $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$. Die Abhängigkeit der nach Gleichung (5.11) berechneten Oberflächendichte des an die Kammerwand adsorbierten Wassers von der relativen Luftfeuchte ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

Bildung von HONO in der wässrigen Phase

Ab 90 % rF kommt es zur Kondensation von flüssigem Wasser an der Teflonoberfläche. Es kann dann zur Hydrolyse von gelöstem NO und NO_2 in der wässrigen Phase kommen, in denen dissoziierte HONO entsteht, die je nach Lage des Dissoziationsgleichgewichts (R 5.2.10) in die Gasphase austreten kann [Park und Lee (1988)]:



Die Verteilung einer chemischen Substanz X zwischen Gasphase und wässriger Phase ist ein Gleichgewicht:

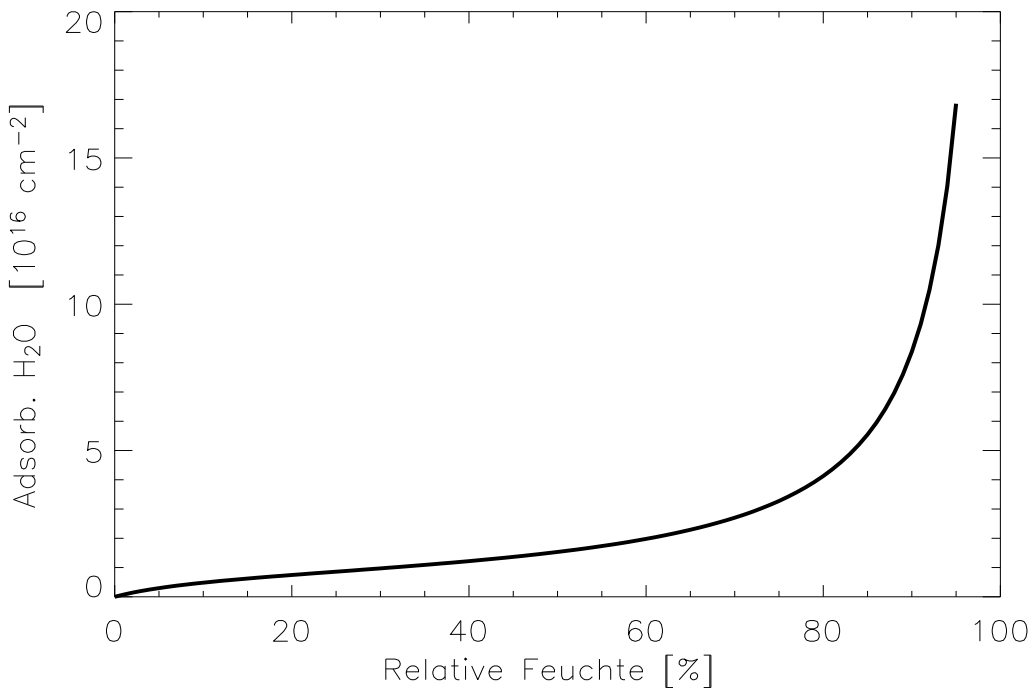


Abbildung 5.1: Oberflächendichte von an Teflonfolie adsorbiertem Wasserdampf in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte gemäß der BET-Adsorptionsisotherme nach Gleichung (5.11).



Der Henry-Koeffizient ist ein Maß für die Lage des Verteilungsgleichgewichts einer Chemikalie zwischen gasförmiger und wässriger Phase:

$$k_H(X) = \frac{[X]_{(aq)}}{p_{(g)}} \quad (5.12)$$

In dieser Arbeit wird der Henry-Koeffizient k_H , wie in der Literatur allgemein üblich, in Abweichung vom SI-Einheitensystem, in der Einheit $[\text{Matm}^{-1}]$ (entspricht $[\frac{\text{mol}_{(aq)} \text{l}_{(aq)}^{-1}}{\text{atm}}]$) verwendet.

Die Henry-Koeffizienten für die Gase NO und NO₂ liegen in der Größenordnung von 10^{-3} - 10^{-2} Matm^{-1} , und damit am unteren Ende der Löslichkeit der Gase, die von atmosphärischem Interesse sind. Die Konzentration des gelösten NO_{2(aq)} (in M) kann aus dem Verteilungsgleichgewicht für eine bestimmte Gasphasenkonzentration von NO_{2(g)} (in cm^{-3}) berechnet werden:

$$[\text{NO}_{2(aq)}] = [\text{NO}_{2(g)}] \times k_H(\text{NO}_2) \times R \times T \times \frac{1}{N_A} \times 10^6 \quad (5.13)$$

Mit $k_H(\text{NO}_2) = 10^{-2}$ Matm^{-1} , Temperatur T in K, der Avogadro-Zahl N_A , dem Umrechnungsfaktor 10^6 ($\text{cm}^3 \text{m}^{-3}$) und $R = 8.2057 \times 10^{-5}$ $\text{m}^3 \text{atm} (\text{Kmol})^{-1}$ als Wert der universellen Gaskonstante. Aus einer Gasphasenkonzentration von $[\text{NO}_{2(g)}] = 2.6 \times 10^{12}$ cm^{-3} ergibt Gleichung (5.13) eine aquatische Konzentration $[\text{NO}_{2(aq)}] = 1.1 \times 10^{-9}$ M bei 298 K.

Die Geschwindigkeitskonstante für die aquatische Reaktion R 5.2.8 ist nach *Park und Lee* (1988) 8.4×10^7 $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Aus dem Quadrat von $[\text{NO}_{2(aq)}]$ ergibt sich damit eine Bildungsrate von HONO_(aq) aus Reaktion R 5.2.8 von $P_{\text{HONO}_{(aq)}} = 9.4 \times 10^{-11}$ Ms^{-1} . Diese Volumenquellstärke in der aquatischen Phase wird auf die Volumenquellstärke in der gesamten Kammer umgerechnet. Für diese Umrechnung muss der Gehalt an Flüssigwasser in der Kammer berücksichtigt werden. Wenn die in R 5.2.10 gebildete HONO_(aq) vollständig in die Gasphase übergeht, berechnet sich $P_{\text{HONO}_{(aq)}}^g$ (in $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) aus:

$$P_{\text{HONO}_{(aq)}}^g = P_{\text{HONO}_{(aq)}} \times N_A \times L \quad (5.14)$$

Der Flüssigwassergehalt ist bei $rF = 90$ % und dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis O/V der Kammer von 1 m^{-1} circa 3×10^{-2} gm^{-3} (entspricht $\text{H}_2\text{O}_{\text{Wand}}^{\text{BET}} \times \frac{O}{V}$). Durch Umrechnung mit der Dichte von Wasser, ergibt sich nach $L = \text{H}_2\text{O}_{\text{Wand}}^{\text{BET}} \times \frac{O}{V} \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3} \times 10^{-3} \frac{\text{l}}{\text{g}}$ der Flüssigwassergehalt $L = 3 \times 10^{-11}$ lcm^{-3} . Aus Gleichung (5.14) berechnet sich für die Volumenquellstärke der aquatischen Phase, $P_{\text{HONO}_{(aq)}} = 9.4 \times 10^{-11}$ Ms^{-1} , eine Volumenquellstärke für die Kammer von $P_{\text{HONO}_{(aq)}}^g = 1.7 \times 10^3$ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. Das entspricht ungefähr 0.24 pptvh^{-1} . Selbst unter der Annahme, dass das gelöste NO₂ vollständig in HONO umgesetzt wird und HONO zu 100 Prozent in die Gasphase übergeht, ist der Beitrag zur Gasphasenkonzentration von HONO in der Kammer vernachlässigbar. Wegen der geringen Löslichkeit von NO und NO₂ in flüssigem Wasser kommt der Hydrolyse nach R 5.2.8 und R 5.2.9 nur bei sehr hohen NO_x-Konzentrationen in der Gasphase und bei hohen

Konzentrationen an Flüssigwasser in der Kammer eine Bedeutung zu.

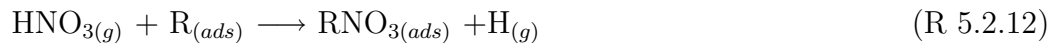
Andere aquatische Reaktionen, die zur Bildung von salpetriger Säure in der aquatischen Phase führen, können nicht ausgeschlossen werden. Der Henry-Koeffizient von HONO, $k_H(\text{HONO})$ ist 49 Matm^{-1} [Park und Lee (1988)]. Damit ist ein Übergang von gelöstem HONO in die Gasphase möglich.

5.2.3 Experimentelle Bestimmung

Postulierung eines Mechanismus zur photolytischen HONO-Bildung

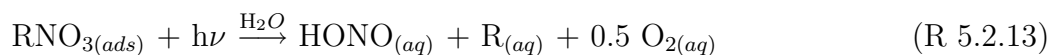
Die Abhängigkeit der Quellstärke vom Wellenlängenbereich des aktinischen Strahlungsflusses wurde in Experimenten an SAPHIR unter Verwendung einer Abschattungsfolie untersucht. Die Transmission dieser zusätzlichen Folie nimmt von 370 - 420 nm kontinuierlich von $\leq 1 \%$ bis auf circa 85 % zu, so dass die gemessenen Photolysefrequenzen von NO_2 in der Kammer auf ca. ein Drittel bei Verwendung der Folie zurückgehen [Bohn (2002)]. Die Abnahme der HONO-Quellstärke folgte dem Verlauf der abnehmenden $J(\text{NO}_2)$. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der HONO-Bildung um einen photochemischen Prozess handelt, der in einem der NO_2 -Photolyse vergleichbaren Wellenlängenbereich stattfindet. Die Wandquelle verläuft proportional zur gemessenen Photolysefrequenz des NO_2 ($J(\text{NO}_2)$) [Rohrer (2001)]. Kleffmann (2002) untersuchte die Bildung von HONO in einer von ihm konstruierten zylindrischen Testkammer mit einem Volumen von circa 180 l, die mit Teflonfolie aus der gleichen Herstellercharge wie die SAPHIR-Folie bespannt war. In diese Kammer wurde zwei Tage lang reine, gasförmige Salpetersäure, HNO_3 , eingeleitet, deren Menge ausreichend für eine theoretische Oberflächenbelegung von $\approx 2 \times 10^{15} \text{ HNO}_3 \text{ cm}^{-2}$ (entspricht eine Monolage HNO_3) war. Nach anschließender Befeuchtung wurde bei Belichtung der Kammer HONO-Konzentrationen von 3 - 4 ppbv gemessen. Diese HONO-Konzentrationen liegen um circa eine Größenordnung über den in der gereinigten und befeuchteten Kammer ermittelten Werte (300 - 400 pptv). Zur Erklärung des Befunds von Kleffmann (2002) und den geschilderten experimentellen Beobachtungen in SAPHIR schlage ich für die Bildung salpetriger Säure an der Teflonwand der Kammer folgenden Reaktionsablauf vor:

Bei Experimenten, in denen gasförmige HNO_3 gebildet wird, reagiert ein Teil mit einer an die Teflonwand adsorbierten unbekannten organischen Substanz ($\text{R}_{(ads)}$):



Dabei bilden sich an Teflon adsorbierte organische Nitrate ($\text{RNO}_{3(ads)}$).

In späteren Experimenten wird das organische Nitrat in Gegenwart von Wassermolekülen mit beginnender Belichtung der Kammer photolysiert. Diese Photolyse findet vermutlich in der wässrigen Phase statt oder wird durch Wassermoleküle katalysiert.

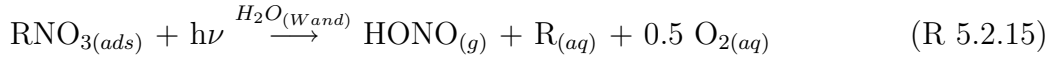


Bei diesem Photolyseprozess gehen die entstehenden Produkte in Lösung, da sie im Gegensatz zu $\text{RNO}_{3(ad)}$ wasserlöslich sind. Es wird angenommen, dass der Photolyseprozess R 5.2.13 in der wässrigen Phase mit der Photolysefrequenz von NO_2 beschrieben werden kann. Die Geschwindigkeitskonstante von R 5.2.13 ist $k_{5.2.13} = k_a \times J(\text{NO}_2)$ (in $[\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}]$), wobei k_a (in cm^{-1}) eine Konstante ist, die ausdrückt, um wieviel die Photolysefrequenz dieses Prozesses gegenüber $J(\text{NO}_2)$ abgeschwächt ist.

Die in R 5.2.13 gebildete gelöste salpetrige Säure, $\text{HONO}_{(aq)}$, steht im Henry-Verteilungsgleichgewicht mit $\text{HONO}_{(g)}$ in der Gasphase,



Der Henry-Koeffizient von salpetriger Säure ($k_H(\text{HONO}) = 49 \text{ Matm}^{-1}$) ist unabhängig von der Temperatur. Die Reaktionen R 5.2.13 und R 5.2.14 führen zur schnellen Bildung von $\text{HONO}_{(g)}$, und können folglich zusammengefasst werden:



Die Bildungsrate von $\text{HONO}_{(aq)}$ in der photolytischen Reaktion R 5.2.13 ist

$$P_{\text{HONO}_{(aq)}} = [\text{RNO}_{3(ad)}] \times k_a \times J(\text{NO}_2) \quad (5.15)$$

$[\text{RNO}_{3(ad)}]$ ist die Oberflächendichte von adsorbiertem organischen Nitrat (in cm^{-2}). Die Bildungsrate von $\text{HONO}_{(g)}$, also die gesuchte Quellstärke $Q(\text{HONO})$ (in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), kann durch Berücksichtigung des Henrygleichgewichts ermittelt werden:

$$Q(\text{HONO}) = [\text{RNO}_{3(ad)}] \times k_a \times J(\text{NO}_2) \times L \times V \times \left(\frac{1}{k_H \times R \times T} \right) \quad (5.16)$$

Der Ausdruck enthält die universelle Gaskonstante $R = 0.082057 \text{ atm(MK)}^{-1}$, die Temperatur T in K, den Wassergehalt an der Wandoberfläche, $L = [\text{H}_2\text{O}_{(wand)}] \times \frac{Q}{V}$ (in cm^{-3}) (mit $\frac{Q}{V}$ in cm^{-1}) und das Volumen der Kammer $V = 2.7 \times 10^8 \text{ cm}^3$. Wobei $[\text{H}_2\text{O}_{(wand)}]$ (in cm^{-2}) nach Gleichung (5.11) bestimmt wird, die eine nichtlineare Abhängigkeit von der relativen Feuchte aufweist. Unter Annahme einer zeitlich konstanten Oberflächendichte von $\text{RNO}_{3(ad)}$ (das heißt, die Oberflächendichte der Reservoirsubstanz $\text{RNO}_{3(ad)}$ ist groß gegenüber ihrer zeitliche Änderung) kann ein Faktor A (in K) mit

$$A = [\text{RNO}_{3(ad)}] \times k_a \times V \times \left(\frac{1}{k_H \times R} \right) \quad (5.17)$$

eingeführt werden. Gleichung (5.16) kann dann wie folgt umgeschrieben werden:

$$Q(\text{HONO}) = A \times \omega \quad (5.18)$$

$$\text{mit } \omega = J(\text{NO}_2) \times [\text{H}_2\text{O}_{(wand)}] \times \frac{1}{T} \times \frac{Q}{V}$$

Mit diesem Ausdruck kann die Quellstärke von gasförmiger HONO gemäß Reaktion R 5.2.15 beschrieben werden.

Experimentelle Überprüfung des Mechanismus

Die Kammerquelle für HONO wurde in zahlreichen Experimenten, bei denen synthetische Luft ohne Beimengungen von Spurengasen belichtet wurde, untersucht. Messungen von HONO in SAPHIR zeigten eine Abhängigkeit der HONO-Quelle von der solaren Einstrahlung und von der Luftfeuchte. Es wurden daher Experimente bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Wasserdampf und verschiedenen natürlichen Tagesgängen der Photolysefrequenzen und der Temperatur durchgeführt. Bei einigen Experimenten wurde durch Zugabe von CO mit hohen Mischungsverhältnissen (ca. 500 ppmv) erreicht, dass das in der Photolyse von HONO gebildete OH nahezu vollständig mit CO (R 2.2.4) reagiert. Die Reaktion des OH mit NO (R 5.2.2) ebenso wie die Reaktion mit HONO (R 5.2.3) werden damit in diesen Experimenten unwichtig. Für die Experimente kann eine allgemeine Bilanz für salpetrige Säure erstellt werden:

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} = - (J(\text{HONO}) + k_{verd} + k_{5.2.3}[\text{OH}]) [\text{HONO}] + k_{5.2.2}[\text{OH}][\text{NO}] + Q(\text{HONO}) \quad (5.19)$$

Für den Fall der Zugabe von 500 ppmv CO vereinfacht sich die Bilanzgleichung zu:

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} = - (J(\text{HONO}) + k_{verd}) [\text{HONO}] + Q(\text{HONO}) \quad (5.20)$$

$Q(\text{HONO})$ kann aus Gleichung (5.19) durch Messungen der HONO-Konzentration, der Photolysefrequenz, $J(\text{HONO})$, den Konzentrationen von NO und den OH-Messungen durch das DOAS- oder das LIF-Instrument experimentell bestimmt werden. Durch Umstellung von Gleichung (5.19) erhält man einen Ausdruck für die Quellstärke $Q(\text{HONO})$:

$$Q(\text{HONO}) = \frac{d[\text{HONO}]}{dt} + k_{5.2.2}[\text{OH}][\text{NO}] - (J(\text{HONO}) + k_{verd} + k_{5.2.3}[\text{OH}]) [\text{HONO}] \quad (5.21)$$

Entsprechend gilt für (5.20):

$$Q(\text{HONO}) = \frac{d[\text{HONO}]}{dt} - (J(\text{HONO}) + k_{verd}) [\text{HONO}] \quad (5.22)$$

Die experimentell ermittelte Quellstärke $Q(\text{HONO})$ (nach Gleichung (5.21) oder (5.22)) wurde gegen die in Gleichung (5.18) gegebene Parametrisierung aufgetragen (siehe Abbildung 5.2). Die Konstante A (in K) wird durch Korrelation mit der Volumenquellstärke $Q(\text{HONO})$ mit dem Produkt $\omega = J(\text{NO}_2) \times [\text{H}_2\text{O}_{(wand)}] \times \frac{1}{T} \times \frac{Q}{V}$ in $[\text{K}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$ ermittelt. In Abb. 5.2 ist die experimentell bestimmte Quellstärke als Funktion von ω für die Experimente vom 01. + 02. Juli 2002 und 26. Mai, 27. Mai, 06. Juni, und 16. September 2003 gezeigt. Bei den Experimenten vom Juli 2002, 06. Juni und 16. September 2003 wurden 500 ppmv CO in die Kammerluft gegeben. Werden nur die Experimente vom Juli 2002 (Gruppe (1)) für die Korrelation verwendet, ergibt sich $A(1) = (3.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ K. Für die Experimente von 2003 (Gruppe (2)) ergibt sich $A(2) = (8.12 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ K (siehe

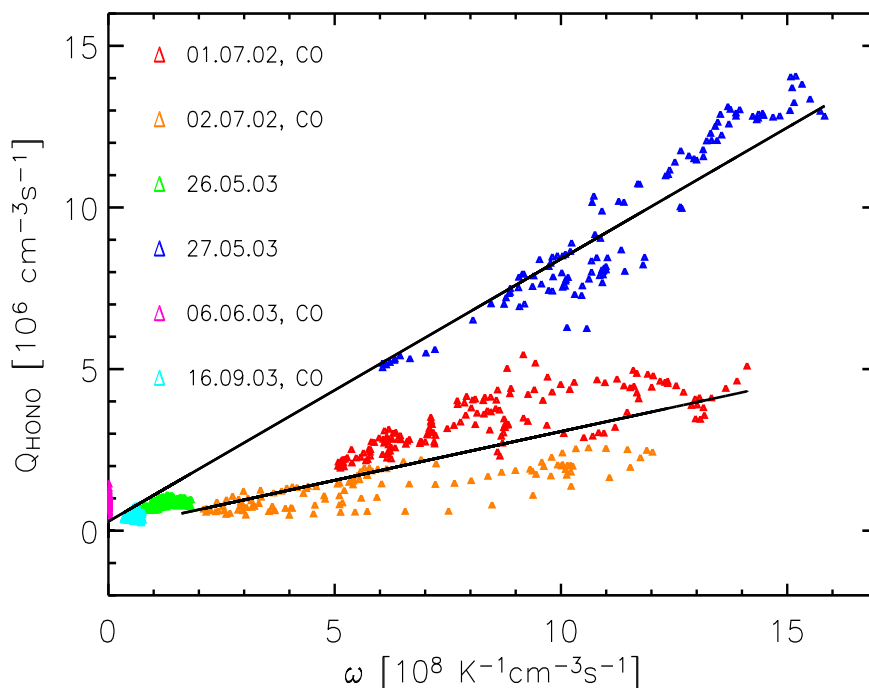


Abbildung 5.2: Korrelation des experimentell bestimmten Terms für die Quellstärke von HONO, $Q(\text{HONO})$, mit ω für die Experimente vom 01.+02.07.2002, 26.+27.05.2003, 06.06.2003 und 16.09.2003. Aus der Steigung wird nach Gl. (5.18) der konstante Proportionalitätsfaktor A für die Quellstärke erhalten. Die Messungen bilden zwei unterschiedliche Gruppen. Eine Korrelation unter Verwendung der Daten des 01. und 02.07.2002 (1) ergibt $A(1) = (3.0 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ K}$ (mit $r^2 = 0.55$), eine Korrelation der Experimente aus 2003 (2) ergibt $A(2) = (8.12 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ K}$ (mit $r^2 = 0.97$).

auch Tab 5.1). Bei den angegebenen Unsicherheiten handelt es sich um die 1σ Standardabweichung der Steigung der Regressionsgerade. Die Quellstärke hat sich folglich innerhalb eines Jahres um den Faktor 2.7 erhöht. Die Gültigkeit des Zusammenhangs in Gl. (5.18) konnte mit den ausgewerteten Experimenten in einem Bereich von 0.5 - 67 % relativer Feuchte und einem Temperaturbereich von 286 - 305 K bestätigt werden.

Vergleich verschiedener Parametrisierungen

Die in Kapitel 4.2 eingeführte Parametrisierung der Quellstärke für HONO aus Gleichung (4.12) wurde in einem Experiment zur Isoprenoxidation mit dem OH-Radikal (Experiment C, Tab. 7.1) mit der in diesem Kapitel experimentell bestimmten Parametrisierung verglichen. Dabei wurde der zeitliche Verlauf der OH-Konzentration in diesem Experiment mit einer Modellrechnung unter Verwendung von $Q(\text{HONO})$ aus Gl. (4.12) (Simulation ISC1, Tab D.5) und eine Rechnung mit dem experimentell bestimmten Ausdruck aus Gleichung (5.18) mit $A = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}$ (Simulation ISC2, Tab D.5) modelliert.

Tabelle 5.1: *Parametrisierung der Kammerquelle von HONO für Experimente von 2002 (1) und 2003 (2).*

Parametrisierung in $[\text{K}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$	Exp.	A in [K]	r^2	y-Achsen- abschnitt ¹
$J(\text{NO}_2) \times [\text{H}_2\text{O}_{(\text{Wand})}] \times \frac{1}{T} \times \frac{Q}{V}$	1	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	0.55	4.68×10^4
	2	$(8.12 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	0.97	2.85×10^5

¹ in $[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$.

Das linke Teilbild von Abbildung 5.3 zeigt die mit dem LIF-Instrument gemessene OH-Konzentration zusammen mit dem modellierten OH aus ISC1 und aus ISC2. Zwischen dem modellierten OH aus Simulation ISC2 und der OH-Messung ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. In Abhängigkeit von der relativen Feuchte zeigen die beiden Parametrisierungen von $Q(\text{HONO})$ ein unterschiedliches Verhalten (Abbildung 5.3, rechtes Teilbild). Vor allem bei niedrigen relativen Feuchten ($< 20\%$) unterscheiden sich die beiden Quellausdrücke. Die Quellstärke nach Gleichung (4.12) ist um etwa Faktor 8 - 10 kleiner als die experimentell bestimmte. Mit $Q(\text{HONO})$ nach Gl. (4.12) wird die experimentelle OH-Konzentration stark unterschätzt.

Von Rohrer (2004) wurde ein empirischer Ausdruck der Quellstärke von HONO (wird hier als $Q(\text{HONO})_R$ bezeichnet) gegeben. Der Ausdruck wurde in SAPHIR aus der Analyse der NO_x -Bilanz ermittelt. Der Ausdruck $Q(\text{HONO})_R$ in $[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$ lautet:

$$Q(\text{HONO})_R = J(\text{NO}_2) \times 3 \times 10^8 \text{cm}^{-3} \times \left(a + \left(b \times \left(\frac{rF}{100} \right)^2 \right) \right) \times F_p \times c \quad (5.23)$$

mit:

$$F_p = \exp \left(\frac{3950}{295} - \frac{3950\text{K}}{T} \right) \quad (5.24)$$

Die relative Feuchte rF ist in [%] einzusetzen, die Konstanten des Ausdrucks sind $a = 0.3$, $b = 17$ und $c = 1.0$ (vor dem 13.08.2002, für spätere Zeiten ist $c = 1.8$). Verglichen mit Gl. (5.18) zeigt der Ausdruck in Gl. (5.23) die selbe Abhängigkeit von $J(\text{NO}_2)$. Die Gleichungen unterscheiden sich jedoch stark in der Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit. Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich der Ausdrücke der Quellstärken von HONO aus Gleichung (5.18) mit $A = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}$ ($Q(\text{HONO})_{(5.18)}$, durchgezogene Linie) und aus Gleichung (5.23) mit $c = 1.0$ ($Q(\text{HONO})_R$, gestrichelte Linie) in einer Auftragung gegen die Temperatur bei $J(\text{NO}_2) = 0.003 \text{ s}^{-1}$. Die relative Feuchte in [%] ist hierbei als eine Funktion der Temperatur ausgedrückt [nach Seinfeld (1986)],

$$rF = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \times 10^5}{\exp \left(21.36469 - \frac{5339.66\text{K}}{T} \right)} \quad (5.25)$$

mit Angabe von $[\text{H}_2\text{O}]$ als Mischungsverhältnis. Bei einem konstanten Mischungsverhältnis des Wasserdampfs von 0.01 (das sind 1 % absolute Feuchte bei 1013.25 mbar), stellen sich für verschiedene Temperaturen nach Gleichung (5.25) bestimmte Werte der relativen Feuchte ein. In einem Gedankenexperiment (siehe Abb. 5.4) steigt die anfängliche Temperatur von 285 K im Verlauf des Experiments graduell auf 305 K an. Die relative Feuchte nimmt gleichzeitig von 73 % auf 21 % ab. Bleibt in dieser Zeit das Mischungsverhältnis von H_2O konstant, kann die Abszisse in Abbildung 5.4 als eine Zeitachse aufgefasst werden. Die gepunktete Linie ist der Quotient $Q(\text{HONO})_{(5.18)}/Q(\text{HONO})_R$. Aus dem Zeitverlauf des Quotienten, der um maximal 10 % schwankt, ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit in diesem Gedankenexperiment von beiden Ausdrücken weitgehend gleich wiedergegeben wird. Allerdings liegt der Verlauf von $Q(\text{HONO})_{(5.18)}$ um einen Faktor von etwa 1.6 über dem von $Q(\text{HONO})_R$. Dieser Unterschied ist erheblich, da er außerhalb der Fehlergrenzen beider Ausdrücke liegt. Die Ursache des quantitativen Unterschiedes konnte bisher nicht geklärt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen der HONO-Bildung in

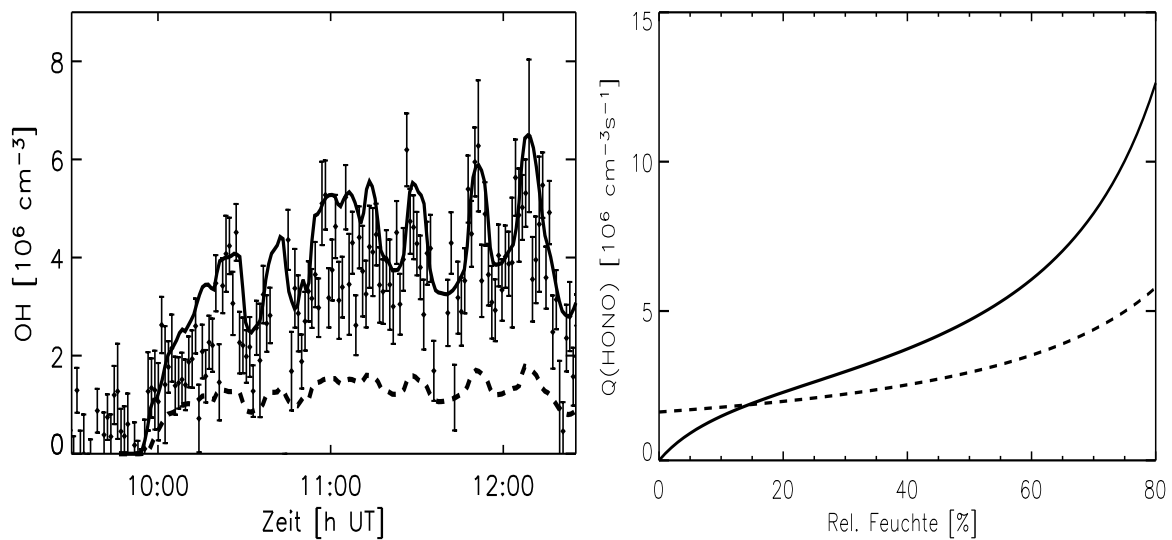


Abbildung 5.3: Links: Vergleich des gemessenen und modellierten Zeitverlaufs der Konzentration von OH in Experiment C. Modellsimulation ISC2 (durchgezogene Linie) befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen OH (LIF, Rauten), während das in ISC1 modellierte OH um Faktor 3 - 4 kleiner ist (Modellrechnungen mit RACM-MIM2). Fehlerbalken kennzeichnen 2σ Standardabweichung der LIF-Messung.

Rechts: Vergleich der Quellstärken von HONO in Abhängigkeit der relativen Feuchte in ISC1 (multipliziert mit Faktor 8, gestrichelte Linie) und ISC2 (Gleichung (5.18) mit $A = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}$, durchgezogene Linie) für 294 K und $J(\text{NO}_2) = 0.003 \text{ s}^{-1}$. Vor allem bei sehr niedrigen relativen Feuchten zeigen die Parametrisierungen ein stark unterschiedliches Verhalten.

SAPHIR bei unterschiedlichen Wassergehalten in der Kammer notwendig. In dieser Arbeit wurde stets die gemessene OH-Konzentration zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und Produktausbeuten verwendet, so dass sich die hier festgestellte Diskrepanz nicht auf die weiteren Ergebnisse der Arbeit auswirkt.

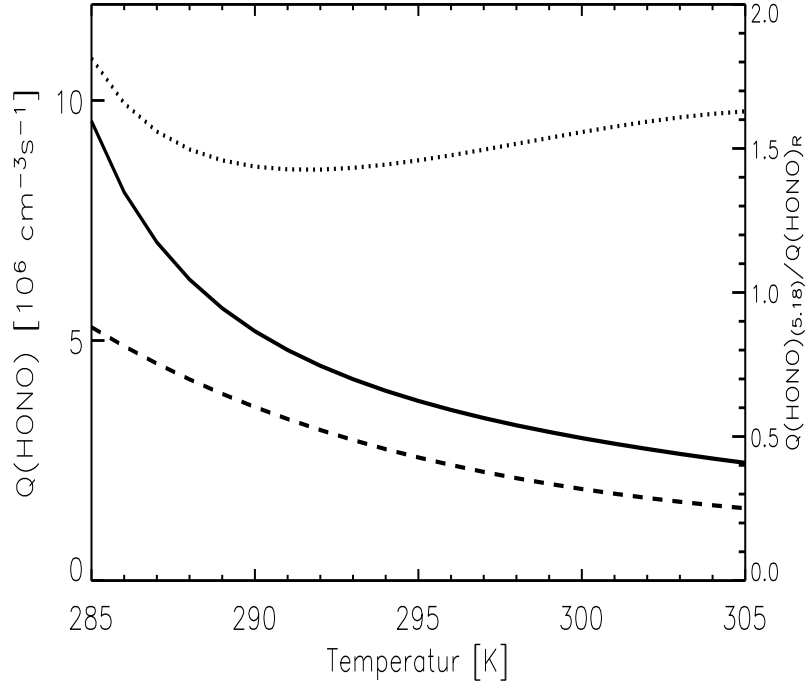


Abbildung 5.4: Vergleich der unterschiedlichen Ausdrücke für die Quellstärke $Q(\text{HONO})$ bei $J(\text{NO}_2) = 0.003 \text{ s}^{-1}$ und $[\text{H}_2\text{O}] = 0.01$. Der Ausdruck aus Gleichung (5.18), $Q(\text{HONO})_{(5.18)}$, mit $A = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}$ (durchgezogene Linie) liegt um Faktor 1.6 über dem von Rohrer (2004) bestimmten Ausdruck $Q(\text{HONO})_R$ mit $c = 1.0$ (gestrichelte Linie). Die Temperaturabhängigkeit der beiden Ausdrücke ist vergleichbar (Quotient $Q(\text{HONO})_{(5.18)}/Q(\text{HONO})_R$ ist nahezu konstant, gepunktete Linie).

Diskussion

Herstellerspezifikationen der in SAPHIR verwendeten Teflonfolie (FEP) machen keine Angaben über ein mögliches Ausgasen von HONO. Gemäß dem hier postulierten Mechanismus werden durch Reaktion der gasförmigen HNO_3 mit einer unbekannten organischen Substanz ($\text{R}_{(ads)}$) der Folie stickstoffhaltige Verbindungen ($\text{RNO}_{3(ads)}$) gebildet. In photochemischen Experimenten in der SAPHIR Kammer entsteht fast immer HNO_3 aus der Reaktion des OH mit NO_2 . Es sollten folglich ausreichend stickstoffhaltige Verbindungen nach Reaktion R 5.2.12 gebildet worden sein, um ein dauerhaftes Reservoir zur Bildung von HONO darzustellen. $\text{RNO}_{3(ads)}$ wird mit der Destruktionsfrequenz $k_a \times J(\text{NO}_2) \times \frac{V}{O}$ (in $[\text{s}^{-1}]$) abgebaut. Bei einer Belegung der Teflonfolie mit einer Monolage adsorbiertem

RNO_3 , die $2 \times 10^{15} \text{ RNO}_{3(\text{ads})} \text{ cm}^{-2}$ entsprechen, ist $k_a = 2 \times 10^{-26} \text{ cm}^{-1}$, berechnet mit $A = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}$ aus Gleichung (5.17). Die Lebensdauer von $\text{RNO}_{3(\text{ads})}$ gegen die Photolyse nach R 5.2.13, τ_{RNO_3} , ist dann:

$$\tau_{\text{RNO}_3} = \frac{1}{k_a \times J(\text{NO}_2) \times \frac{V}{O}} \quad (5.26)$$

Bei $J(\text{NO}_2) = 0.003 \text{ s}^{-1}$ und $\frac{O}{V} = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich τ_{RNO_3} zu $\approx 5 \times 10^{18}$ Jahren. Es kann daher von einem dauerhaften RNO_3 -Reservoir auf der Teflonwand ausgegangen werden.

Die Wasserabhängigkeit der HONO-Quelle legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Photolyse dieser stickstoffhaltigen Verbindungen um einen Photolyseprozess in der wässrigen Phase handelt. Dieser photolytische Prozess kann nicht mit der von *Zhou et al.* (2003) beobachteten direkten Photolyse von an Oberflächen adsorbierter $\text{HNO}_{3(\text{ads})}$ erklärt werden. Die von *Zhou et al.* (2003) gefundene Photolyse von $\text{HNO}_{3(\text{ads})}$ war um Faktor 1 - 2 höher als die gasförmiger HNO_3 . Gasförmige HNO_3 photolysiert bei Wellenlängen von $\approx 190 - 350 \text{ nm}$. Experimente mit Schattenfolie, die Wellenlängen unterhalb von 370 nm abschneidet, zeigten jedoch, dass Photolyseprozesse mit kleineren Wellenlängen als 370 nm nicht signifikant zur HONO-Bildung in SAPHIR beitragen. Es kann ebenfalls ausgeschlossen werden, dass die HONO-Bildung durch Photolyse von Nitrat in wässriger Lösung verursacht wird. Diese Photolysereaktion tritt nur bei einer Wellenlänge von $\approx 300 \text{ nm}$ auf [*Wagner et al.* (1980)]. Teflonfolie (FEP) kann in Abhängigkeit der relativen Feuchte Wassermoleküle in mehreren Monolagen aufnehmen. *Svensson et al.* (1987) beobachteten schon bei 5 % rF die Ausbildung von 2 Monolagen H_2O . In einer aktuellen Untersuchung fanden *Sumner et al.* (2004) bei einem der SAPHIR-Folie ähnlichen Teflonfilm bei 80 % rF 2 Monolagen und bei 100 % rF 6 Monolagen. Diese Wasserbelegung stellt ein Reaktionsmedium für die photolytische Reaktion (R 5.2.13) dar.

Die Messung von HONO erfolgt in der Kammer in einem Abstand von circa 10 cm an der Teflonwand. Damit diese Messung für das gesamte Kammervolumen repräsentativ ist, muss vorausgesetzt werden, dass HONO in der Kammer homogen verteilt ist. Die Lebensdauer von HONO wird bei stationären Bedingungen durch die Lebensdauer gegen die Photolyse, $J(\text{HONO})$ bestimmt. Im Sonnenlicht hat $J(\text{HONO})$ Werte von $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [*Kraus und Hofzumahaus* (1998)]. Die daraus berechnete Lebensdauer τ_J beträgt etwa 10 Minuten. Im Vergleich mit der Lebensdauer von HONO gegenüber dem Transport durch turbulente Diffusion und durch konvektive Vorgänge (τ_T) in der Kammer gilt stets (siehe Kapitel 3):

$$\tau_J \gg \tau_T \quad (5.27)$$

Aufgrund der schnellen Durchmischung der Kammer bei Sonnenlicht ist kein langfristiger Gradient von der Wand ins Kammerinnere zu erwarten. Der postulierte Mechanismus steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen zur HONO-Bildung in der belichteten Kammer.

5.3 Kammerquelle für Formaldehyd

Es wurden 2002 und 2003 immer wieder Experimente mit synthetischer Luft ohne Beimengung anderer Spurengase durchgeführt, in denen bei Belichtung ein messbarer Anstieg von Formaldehyd (HCHO) erfolgte. Diese Experimente sollen für das Auffinden einer Parametrisierung der HCHO-Quelle herangezogen werden. Mit den Experimenten im Zeitraum Mai / Juni 2003 wurde die Photochemie des Formaldehyds untersucht. Während dieser Formaldehyd-Kampagne in SAPHIR wurde am 12.06.2003 ein weiteres Experiment zur Bestimmung der Quellstärke gemacht. Dieses Experiment wurde zur Bestimmung der Quellstärke für HCHO herangezogen, da für die Auswertung der Experimente zum photochemischen Abbaus des Formaldehyd in SAPHIR (Kapitel 6) eine genaue Kenntnis der Quellstärke erforderlich ist. Die Experimente der Formaldehyd-Kampagne fanden in der trockenen Kammer statt. Dazu war eine möglichst zeitnahe Ermittlung der Kammerquelle notwendig, da eine Änderung von Folieneigenschaften stattfinden könnte [siehe zum Beispiel *Killus und Whitten* (1990)], die zu einer Veränderung der Quellstärke der HCHO-Quelle über längere Zeiträume führt. Die Bestimmung der Kammerquelle für HCHO erfolgte für den Fall der belichteten trockenen Kammer ($rF < 1\%$). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es bei einer Befeuchtung der Kammer zu einer Änderung der Quellstärke aufgrund einer möglichen Feuchteabhängigkeit kommt.

Am 12.06.2003 war in der trockenen Kammer mit beginnender Belichtung eine messbare Zunahme der Konzentration von Formaldehyd zu beobachten. Die Messdaten von [HCHO] wurden wie in Kapitel 5.1 beschrieben aufbereitet. Insgesamt wurden so 1776 Messpunkte mit einem mittleren zeitlichen Abstand von circa 7 s erhalten. Zur Ermittlung des Zeitschrittes Δt für die zeitliche Diskretisierung nach (5.1) wurden verschiedene zeitliche Auflösungen untersucht. Dazu wurde die Messreihe von [HCHO] mit einem kubischen Spline in ein äquidistantes Zeitraster mit den zeitlichen Abständen von 1 s, 2 s, 4 s und 8 s interpoliert. Die auf diese Weise erhaltenen Zeitreihen für $d[\text{HCHO}]/dt$ sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Für $\Delta t = 8$ s (schwarze Rauten) ist die Streuung am geringsten. Gleichzeitig ist die zeitliche Auflösung von 8 s ähnlich dem mittleren Zeitabstand der Messung. Bei höheren zeitlichen Auflösungen ist die Zahl der gegebenen Stützpunkte für den kubischen Spline zu klein für eine korrekte Interpolation der Daten.

Für die Parametrisierung der Quellstärke von HCHO in der belichteten trockenen Kammer wurde folgende Hypothese aufgestellt: $Q(\text{HCHO})$ hängt linear von $J(\text{NO}_2)$ ab und besitzt zudem eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur. Der Ausdruck für $Q(\text{HCHO})$ lautet dann wie folgt:

$$Q(\text{HCHO})_2 = BJ(\text{NO}_2)e^{-E_a/RT} \quad (5.28)$$

Hierbei ist B in der Einheit $[\text{cm}^{-3}]$ gegeben. Die Abhängigkeit von $J(\text{NO}_2)$ charakterisiert den unbekannten Photolyseprozess einer Substanz an der Kammerwand der zur Freisetzung von Formaldehyd führt. Es wird vermutet, dass eine Energiebarriere zum Übertritt des Formaldehyds von der Wandoberfläche in die Gasphase überwunden werden muss.

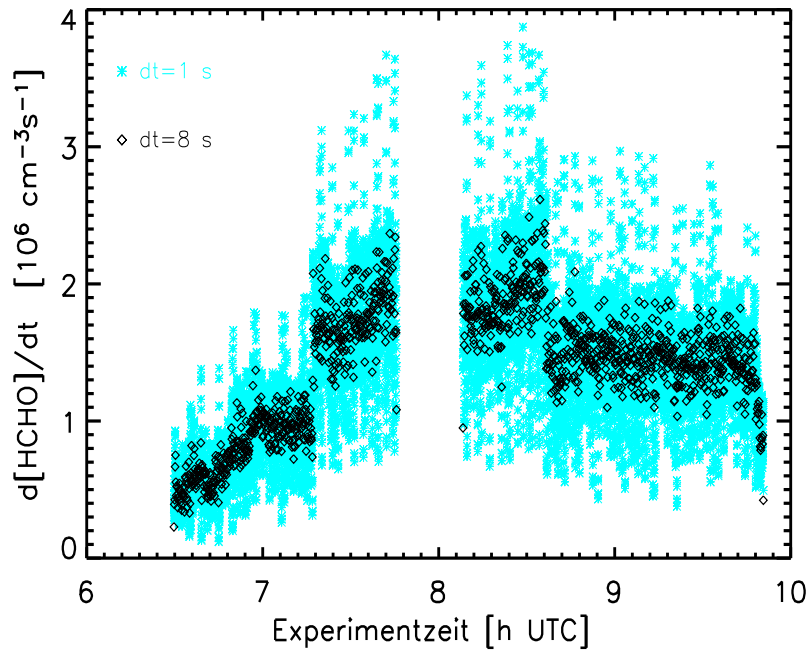


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf von $d[\text{HCHO}]/dt$ am 12.06.2003 aus der zeitlichen Diskretisierung nach Gleichung (5.1) mit verschiedenen zeitlichen Abständen Δt . Dabei zeigt die höchste zeitlichen Auflösung von 1 s (hellblau, *), eine sehr breite Streuung. Bei $\Delta t = 8$ s (schwarz, $\diamond$) ist die Streubreite wesentlich geringer. Die Datenlücke zwischen 07:46 und 08:08 UT resultiert aus einer Nullwertbestimmung des HCHO-Instruments.

Durch Umstellen der Bilanzgleichung des Formaldehyds erhält man:

$$Q(\text{HCHO}) = (J(\text{HCHO}, r) + J(\text{HCHO}, m) + k_{\text{verd}} + k_{1.1.1}[\text{OH}]) [\text{HCHO}] + \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} \quad (5.29)$$

Am 12.06.2003 wurden $J(\text{HCHO}, r)$, $J(\text{HCHO}, m)$, $J(\text{NO}_2)$ mit Spektralradiometer und die OH-Konzentration mit dem DOAS-Instrument gemessen. In der Bilanzgleichung des Formaldehyds auftretende Ratenausdrücke sind bis auf die Quellstärke $Q(\text{HCHO})$ durch Messungen bestimmt. Der Ausdruck $d[\text{HCHO}]/dt$ wird mit $\Delta t = 8$ s nach Gleichung (5.1) aus der Messung der Formaldehydkonzentration bestimmt.

Zur Überprüfung des Erklärungsversuchs der Quellstärke durch Gleichung (5.28) wurde im Experiment vom 12.06.03 zunächst die Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit erfolgte mit Hilfe der in Kapitel 2 gezeigten Gleichung von Arrhenius (Gl. (2.29)), welche die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten beschreibt. Aus der Steigung der Regressionsgeraden wurde E_a/R bestimmt (Abbildung 5.6). Es besteht eine signifikante Temperaturabhängigkeit von $Q(\text{HCHO})$ mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 51 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Quellstärke nimmt folglich mit

steigender Temperatur zu, ungefähr um einen Faktor 2 zwischen 295 K und 305 K. Diese starke Temperaturabhängigkeit der Quellstärke kann durch die Existenz eines thermischen Adsorptionsgleichgewichts zwischen gasförmigem und an die Teflonwand adsorbiertem Formaldehyd erklärt werden. Die hohe positive Aktivierungsenergie kann mit einer Energiebarriere beim Übergang von adsorbiertem Formaldehyd in die Gasphase erklärt werden.

Mit der so bestimmten Temperaturabhängigkeit lautet $Q(\text{HCHO})$ aus Gleichung (5.28) wie folgt:

$$Q(\text{HCHO}) = BJ(\text{NO}_2)e^{(-\frac{6142\text{K}}{T})} \quad (5.30)$$

Die Auftragung von $Q(\text{HCHO})$ gegen $J(\text{NO}_2)e^{(-6142\text{K}/T)}$ erlaubt die Bestimmung von B aus der Steigung der Regressionsgeraden. Eine sehr gute Korrelation mit $r^2 = 0.91$ besteht zwischen beiden Termen (Abb. 5.7). Die Steigung ergibt $B = 3.29 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und der

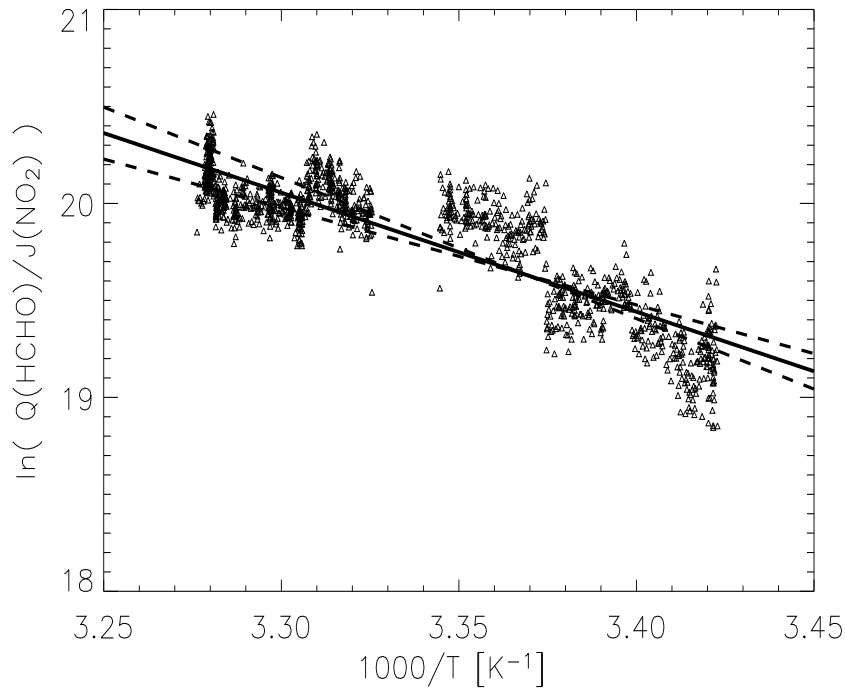


Abbildung 5.6: Arrheniusdarstellung von $\ln(Q(\text{HCHO})/J(\text{NO}_2))$ gegen $1000/T$ zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von $Q(\text{HCHO})$ am 12.06.2003. Aus der Steigung ergibt sich $E_a/R = 6142 \pm 1128 \text{ K}$, damit ist die Aktivierungsenergie $E_a = 51 \pm 9 \text{ KJmol}^{-1}$. Die Korrelation ($r^2 = 0.77$) wurde mit dem abgeschätzten proportionalen Fehler der Quellstärke von 10 % gewichtet. Gestrichelte Linien stellen die 1σ Standardabweichung aus Steigung und Achsenabschnitt dar (gewichtet mit den relativen Fehlern der Datenpunkte von 10 %).

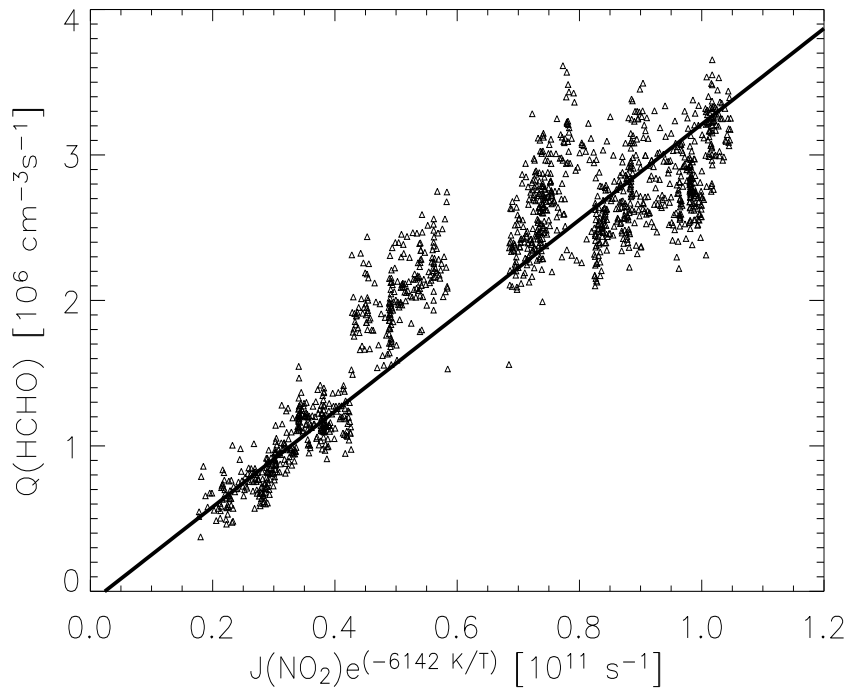


Abbildung 5.7: Korrelation zwischen $Q(\text{HCHO})$ und $J(\text{NO}_2)e^{-6142K/T}$ am 12.06.2003. Aus der Steigung ergibt sich $B = 3.29 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Achsenabschnitt ist $-8 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Das χ^2 der Regression beträgt 3214 und ist damit nur um einen Faktor 2.4 höher als die Zahl der Datenpunkte ($N = 1339$). Aufgrund der sehr guten Korrelation und dem relativ niedrigen χ^2 ist kein weiterer Prozess zur Erklärung der Quellstärke erforderlich. Der Ausdruck für $Q(\text{HCHO})$ lautet somit,

$$Q(\text{HCHO}) = 3.29 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} J(\text{NO}_2) e^{\left(-\frac{6142\text{K}}{T}\right)} \quad (5.31)$$

mit $Q(\text{HCHO})$ in der Einheit $[\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$.

Untersuchung des Langzeitverhaltens der Quelle

Die Bildung von Formaldehyd in Experimenten aus 2002 und 2003 wurde mit den beiden Ausdrücken für die Quellstärke untersucht. Dabei sollte das Verhalten der Quellstärke über längere Zeiträume hinweg untersucht werden. Der experimentell bestimmte zeitliche Verlauf der Konzentration von HCHO wurde im Rahmen des Messfehlers durch die χ^2 -Minimierung angepasst (siehe Kap. 5.1). Dazu wurde die Skalierungsfaktoren $f_{Q(\text{HCHO})}$ für $Q(\text{HCHO})$ an die Messreihe der Formaldehydkonzentration im Rahmen ihrer Standardabweichung angepasst. Die Anpassung erfolgte durch Variation der Skalierungsfaktoren $f_{Q(\text{HCHO})}$ innerhalb von 1.0 ± 0.3 iterativ mit einer Schrittweite von 0.05. Das Ergebnis der χ^2 -Minimierung der Experimente zur Kammerquelle von Formaldehyd in der trockenen belichteten Kammer ist in Tabelle 5.2 gezeigt.

Tabelle 5.2: Skalierungsfaktoren aus der χ^2 -Anpassung des Quellterms $Q(\text{HCHO})$ nach Gleichung (5.31) ($f_{Q(\text{HCHO})}$) an die gemessene Formaldehydkonzentration in Experimenten von 2002 und 2003.

Experiment	Name (Tab. D.2)	$f_{Q(\text{HCHO})}$	χ^2 - Min.	N ¹
15.08.2002 ²	QF1	1.05	1752	2163
30.09.2002 ³	QF2	1.10	2024	1606
26.05.2003 ^{4,5}	QF3	2.50	10681	2580
12.06.2003 ⁴	QF4	1.00	1012	1339
16.09.2003 ⁶	QF5	0.55	6046	2799

¹ Anzahl der Datenpunkte in der χ^2 -Minimierung.

² Zugabe von 420 ppmv CO.

³ OH-Messung des LIF-Instruments verwendet.

⁴ OH-Messung des DOAS-Instruments verwendet.

⁵ Laschenspülung ausgefallen.

⁶ Zugabe von 500 ppmv CO.

Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse für einige Experimente in der trockenen belichteten Kammer gezeigt. Mit Ausnahme des 26.05.2003 kann mit $Q(\text{HCHO})$ die Formaldehydkonzentration in allen Experimenten im Rahmen der Messgenauigkeit in gute Übereinstimmung mit der Messung gebracht werden. Am 26.05.2003 wurden die Laschen, die bei der Befestigung der Teflonfolie am Stahlrahmen der Kammer entstanden sind, nicht gespült. Es ist daher anzunehmen, dass aus dem Volumen, das durch diese Laschen eingeschlossen wird, Formaldehyd in die Kammer eingaste. Die abgeschätzte Oberfläche dieser Laschen beträgt circa 60 m² und somit etwa ein Fünftel der Gesamtoberfläche des Teflonsackes. Dieses Experiment wird daher in der folgenden Diskussion als Ausreißer behandelt. Die relative Konstanz von $f_{Q(\text{HCHO})}$ während eines Jahres deutet auf eine geringe Variabilität der Quellstärke von Formaldehyd über lange Zeiträume hin. Erst das Experiment vom 16.09.2003 zeigt eine um circa Faktor 2 verringerte Quellstärke. Vermutlich hat die nach dem 26.05.2003 begonnene Evakuierung der Laschen die Quellstärke reduziert. In den Experimentauswertungen der Formaldehyd-Kampagne (Kapitel 6) wird $Q(\text{HCHO})$ als Parametrisierung der Kammerquelle für HCHO in der trockenen belichteten Kammer verwendet. Aus der Variabilität von $f_{Q(\text{HCHO})}$ in den Experimenten 15.08.2002, 30.09.2002 und 12.06.2003 (Unter- und Obergrenze, siehe Tab. 5.2) wird der Fehler des Quellterms mit 10 % abgeschätzt.

Photolytische Quellen von Formaldehyd wurden auch bei Feldexperimenten beobachtet.

In der Arktis wurden während des polaren Sommers Hinweise gefunden, dass Schnee- und Eismasse eine bedeutsame Quelle von Formaldehyd darstellen [*Hutterli et al.* (1999) und *Sumner und Shepson* (1999)]. Die von [*Hutterli et al.* (1999)] mit einem photochemischen Modell berechneten atmosphärischen HCHO-Konzentrationen liegen um die Hälfte niedriger als die mittleren gemessenen Werte von 0.23 ppbv. Sie nahmen die Existenz eines temperaturabhängigen Adsorptionsgleichgewichts für HCHO zwischen der Schneeoberfläche und der Atmosphäre an. *Sumner et al.* (2002) dagegen vermuten die photochemische Oxidation eines unbekannten organischen Substrats (gelöstes organisches Material), das sich an der Schneeoberfläche befindet. Durch UV-Bestrahlung eines Schneepakets mit einer Xenonlampe erreichten sie um Faktor 7 höhere HCHO-Konzentrationen in der Umgebungsluft als durch eine Infrarotlampe. Dies spricht für eine photochemische Quelle von Formaldehyd in der Arktis.

Die in SAPHIR gefundene HCHO-Quelle besitzt eine Abhängigkeit von der Temperatur und von der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$. In der dunklen Kammer wurde in synthetischer Luft kein Anstieg von HCHO beobachtet. Über den Mechanismus der in der belichteten Kammer auftretende HCHO-Quelle ist bisher nur wenig bekannt. Vermutlich wird bei Belichtung der Kammer eine unbekannten organischen Substanz, die an der Oberfläche der Folie haftet, photolytisch gespalten. Diese Substanz absorbiert Licht in einem ähnlichen Wellenlängenspektrum wie NO_2 . Bei der Fragmentierung entsteht HCHO, welches aufgrund seines Dampfdrucks in die Kammer ausgasen kann. Die starke Temperaturabhängigkeit der Quellstärke zwischen 295 K und 305 K deutet auf ein thermisches Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem gebildeten Formaldehyd, das zunächst an der Folie adsorbiert ist, und gasförmigen Formaldehyd hin.

Eine Beteiligung von OH-Radikalen an der Bildung von Formaldehyd durch Oxidation nicht gemessener oder identifizierter Kohlenwasserstoffe kann ausgeschlossen werden, da sich nach Zugabe von 500 ppmv CO (das OH quantitativ abfängt) die Quellstärke von Formaldehyd nicht veränderte.

Kapitel 6

Photochemie des Formaldehyds

6.1 Konzept für Experimente

Neben der Photolyse ist die Oxidation durch Hydroxylradikale der wichtigste photochemische Abbaupfad von Formaldehyd. Nach der Empfehlung von *DeMore et al.* (1997), beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Hydroxylradikals mit Formaldehyd, $k_{1.1.1}$, bei 298 K $1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist der Mittelwert aus vier kinetischen Bestimmungen [*Atkinson und Pitts* (1978), *Stief et al.* (1980), *Temps und Wagner* (1984) und *Zabarnick et al.* (1988)]. Die Empfehlung von *DeMore et al.* (1997) legt nahe, dass $k_{1.1.1}$ in einem Temperaturbereich von 228 - 362 K nicht temperaturabhängig ist. Die angeführte Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstanten beträgt 25 %. In einer Arbeit von *Morris und Niki* (1971) wurde ein Wert für $k_{1.1.1}$ gefunden, der 40 % über dem von *DeMore et al.* (1997) empfohlenen Wert liegt. Die Autoren geben für diesen Wert eine Unsicherheit von 25 % an. In dieser Studie wurde der Formaldehydabbau in der Anwesenheit von OH im Konzentrationsbereich von 4×10^{12} - $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ verfolgt. Im Vergleich zu atmosphärischen OH-Konzentrationen liegen die in dieser Arbeit verwendeten um 6 Größenordnungen höher. Alle erwähnten Studien wurden bei sehr hohen Konzentrationen der Reaktanten durchgeführt. Eine Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten bei atmosphärischen OH-Konzentrationen ist bisher noch nicht durchgeführt worden.

Der photochemische Abbau von Formaldehyd nach R 1.1.1 - R 1.1.3 sollte mit Experimenten in SAPHIR überprüft werden. Ziel dieser Experimente war die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante mit dem OH-Radikal ($k_{1.1.1}$) mit einer Unsicherheit $< 25 \%$ sowie der Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$, die sich aus den Photolysefrequenzen ($J(\text{HCHO}, r)$) und ($J(\text{HCHO}, m)$), zusammensetzt.

Die Untersuchung der Abbauprozesse des Formaldehyds in SAPHIR erfordert die Berücksichtigung kammerspezifischer Prozesse. Zum einen ist dies die kontinuierliche Verdünnung der Reaktanten durch das Nachfüllen synthetischer Luft zur Erhaltung des Kammerdrucks. Zum anderen gibt es in der sonnenbeschienenen Kammer eine Quelle für HCHO (siehe Kapitel 5.3). Bei vollständiger Beachtung aller Kammerprozesse, lautet die Bilanz-

gleichung für HCHO in Kammerexperimenten wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = & - (J(\text{HCHO}, r) + J(\text{HCHO}, m) + k_{\text{verd}}) [\text{HCHO}] \\ & - k_{1.1.1} [\text{OH}] [\text{HCHO}] + Q(\text{HCHO}) \end{aligned} \quad (6.1)$$

6.2 Planung und Durchführung der Experimente

Für die Planung der Experimente wurde eine Vorabmodellierung mit dem Photolysetagsgang von Szenario „August“ (Anhang C) und konstanter Temperatur von 298 K bei trockenen Bedingungen (Mischungsverhältnis $[\text{H}_2\text{O}] = 31 \text{ ppmv}$) für die geplanten Experimente durchgeführt. Folgende Fragestellungen sollen durch Experimente der Formaldehyd-Kampagne beantwortet werden:

1. Gesamtphotolysefrequenz des Formaldehyds
2. Photolysefrequenz des radikalischen Kanals
3. Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ($\text{OH} + \text{HCHO}$)

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1.1.1}$ und der Photolysefrequenzen des HCHO kann nicht unabhängig von $Q(\text{HCHO})$ erfolgen. Für die in der Formaldehyd-Kampagne geplanten Experimente muss daher der Einfluss der Quellstärke, $Q(\text{HCHO})$, auf das Mischungsverhältnis von HCHO in der Kammer untersucht werden. Zur einfacheren Handhabung wurde für eine Quantifizierung des Einflusses bei der Experimentplanung eine konstante Kammerquelle von 0.5 ppbv h^{-1} verwendet. In den folgenden Kapitel wird eine Vorabmodellierung der drei geplanten Experimente dieser Kampagne vorgestellt. Alle gezeigten Modellsimulationen wurden mit dem Basismechanismus durchgeführt.

6.2.1 Experiment zur Gesamtphotolysefrequenz

In diesem Experiment soll die Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$ ($J(\text{HCHO}, g) = J(\text{HCHO}, m) + J(\text{HCHO}, r)$) bestimmt werden. Dies soll durch Messung des zeitlichen Verlaufs der Konzentration von HCHO in der belichteten Kammer erfolgen. Wie in der Einleitung gezeigt, sind die Abbaureaktionen des Formaldehyds in der Gasphase wie folgt:



Durch die Zugabe von CO im Überschuss (500 ppmv) kann die störende Oxidation von HCHO durch OH-Radikale nach Reaktion R 1.1.1 verhindert werden. Es wurde eine Simulation mit einem anfänglichen Mischungsverhältnis von 29 ppbv HCHO durchgeführt

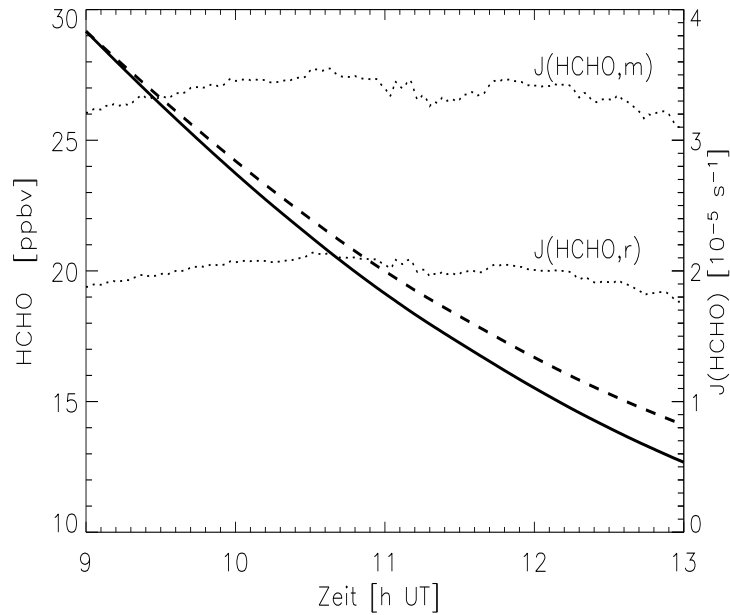


Abbildung 6.1: Zeitlicher Verlauf der Formaldehydkonzentration (durchgezogene Linie) im Simulationsexperiment (Szenario FP2, Tabelle C.1, Anhang C) zur Bestimmung der Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$ (Modellierung mit Basismechanismus). Dünne gepunktete Linien: Zeitverläufe von $J(\text{HCHO}, m)$ (oben) und $J(\text{HCHO}, r)$ (unten) (aus Szenario „August“, Anhang C) zeigen eine geringe Varianz, da es sich um einen bewölkten Tag handelt. Gestrichelte Linie: $[\text{HCHO}](t)$ mit konstanter Kammerquelle $Q(\text{HCHO}) = 0.5 \text{ ppbv h}^{-1}$.

(Experimententwurf FP2, Tabelle C.1, Anhang C). In Abbildung 6.1 ist der zeitliche Verlauf der Konzentration von HCHO in der Zeit von 9 bis 13 Uhr UTC in der Modellsimulation des Experiments gezeigt. Die modellierte $[\text{HCHO}](t)$ fällt im Verlauf der Simulation von anfänglich 29 ppbv auf 13 ppbv ab. Die Bilanzgleichung für HCHO ist in diesem System:

$$\frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = -J(\text{HCHO}, g)[\text{HCHO}] + Q(\text{HCHO}) \quad (6.2)$$

Wie in Abbildung 6.1 deutlich zu sehen ist, kann der Einfluss von $Q(\text{HCHO})$ auf den zeitlichen Verlauf der HCHO-Konzentration nicht vernachlässigt werden (gestrichelte Linie). Bei Verwendung der konstanten Quelle im Modell wurde am Ende der Simulationszeit ein um 12 % höhere HCHO-Konzentration gefunden, als im Modell ohne Quelle.

Zur Überprüfung, ob eine Änderung von $J(\text{HCHO}, g)$ um 20 % im zeitlichen Verlauf der gemessenen Konzentration des HCHO innerhalb des Fehlers des Messinstruments erkannt werden kann, wurden die modellierten Werte von $[\text{HCHO}](t)$ mit dem experimentellen Fehler der Formaldehydmessung verwechselt. Die so erhaltenen Daten werden im Folgen-

den als pseudoexperimentelle Daten bezeichnet ($[\text{HCHO}](t)^x$). Die pseudoexperimentelle Konzentration einer Substanz X ist wie folgt definiert,

$$[\text{X}]^x = [\text{X}]^m + Z \times e \quad (6.3)$$

mit

$$\langle (Z \times e)^2 \rangle = \sigma^2 \quad (6.4)$$

wobei Z eine normalverteilte Zufallsvariable $N(\mu, \sigma)$ mit Mittelwert $\mu = 0$ und der Streuung $\sigma = 1$ ist. Für die Messung von HCHO ist der mittlere zufällige Fehler $e = 2\%$. In Abbildung 6.2 ist gezeigt, dass eine Variation von $J(\text{HCHO}, g)$ um 20 % deutlich größer als der relative Fehler der Messung ist. Die Fehlerbalken der pseudoexperimentellen $[\text{HCHO}](t)^x$ liegen nach 2 h Dauer der Simulation innerhalb des durch gestrichelte Linien dargestellten Bereichs der durch Variation von $J(\text{HCHO}, g)$ um 20 % erhaltenen $[\text{HCHO}](t)$. Das geplante Experiment ist folglich geeignet, die Gesamtphotolysefrequenz von Formaldehyd zu bestimmen.

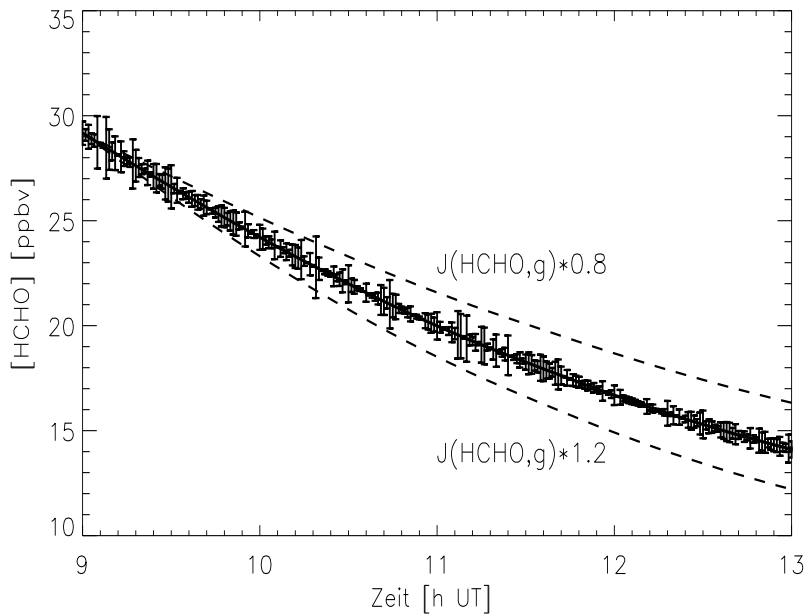
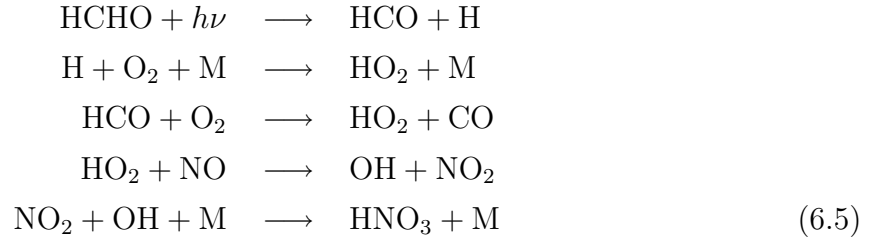


Abbildung 6.2: Zeitlicher Verlauf der modellierten Formaldehydkonzentration bei Variation der Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$ (Szenario FP2, Tabelle C.1, Rechnung mit Basismechanismus). Variation von $J(\text{HCHO}, g)$ um $\pm 20\%$ ($[\text{HCHO}]_t^m$, dargestellt als gestrichelte Linien). Die normalverteilten relativen Fehler von $[\text{HCHO}](t)^x$ sind als Fehlerbalken angezeigt.

6.2.2 Experiment zum radikalischen Kanal der Photolyse

Die Photolyse von Formaldehyd findet bei Wellenlängen unterhalb von 370 nm statt. Die empfohlenen Werte für die Quantenausbeuten von *DeMore et al.* (1997) zeigen, dass die Bedeutung des radikalischen Kanals bei Wellenlängen unterhalb von 340 nm gegenüber dem molekularen Kanal zunimmt und ab Wellenlängen kleiner 320 nm dominiert. In einem belichteten System mit einer Gasmischung aus HCHO und relativ hohen Mischungsverhältnissen von NO_x (≈ 50 ppbv) läuft folgende Reaktionssequenz ab:



Die aus der Photolyse eines Moleküls HCHO im radikalischen Kanal entstehenden HO₂-Radikale werden schnell mit NO in OH überführt. Aufgrund der hohen Mischungsverhältnisse von NO₂ wird das gebildete OH überwiegend unter Bildung der stabilen Salpetersäure (HNO₃) aus dem Reaktionssystem entfernt.

Es wurde eine Modellrechnung mit anfänglich 23 ppbv HCHO und 50 ppbv NO_x durchgeführt (Experimententwurf FP3, Tabelle C.1, Anhang C). Die HO_x-Bilanz, welche keine Terme der Rezyklisierung von OH zu HO₂ enthält, ergibt sich für diesen Experimententwurf zu:

$$\frac{d[\text{HO}_x]}{dt} = 2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}] - k_{4.2.3}[\text{NO}_2][\text{OH}] \tag{6.6}$$

In der Modellierung wurde eine mittlere OH-Konzentration von ungefähr $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ gefunden. Die Rate der radikalische Photolyse des HCHO ergab sich zu $1.3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, die der Reaktion des NO₂ mit OH zu $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Im Vergleich war die Rate der Selbstreaktion des HO₂-Radikals, die zur Entfernung von HO₂-Radikalen führt, mit $200 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ vernachlässigbar gering. Unter der berechtigten Annahme von „steady-state“-Bedingungen für HO_x-Radikale ($\frac{d[\text{HO}_x]}{dt} = 0$) kann die Konzentration des OH-Radikals nach Umformung von Gl. (6.6) wie folgt abgeschätzt werden:

$$[\text{OH}] \approx \frac{2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}]}{k_{4.2.3}[\text{NO}_2]} \tag{6.7}$$

Für OH und HO₂ sind im vorgestellten Experiment „steady-state“-Bedingungen nach 1 min erreicht.

Die Bildung der stabilen Salpetersäure HNO₃ in der Reaktion des NO₂ mit OH (R 4.2.3) führt zu einem Verlust von NO_x während des Experiments. Die zeitliche Änderung der NO_x-Konzentration kann aus der Bilanz wie folgt erhalten werden:

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = Q(\text{HONO}) - k_{4.2.3}[\text{NO}_2][\text{OH}] \tag{6.8}$$

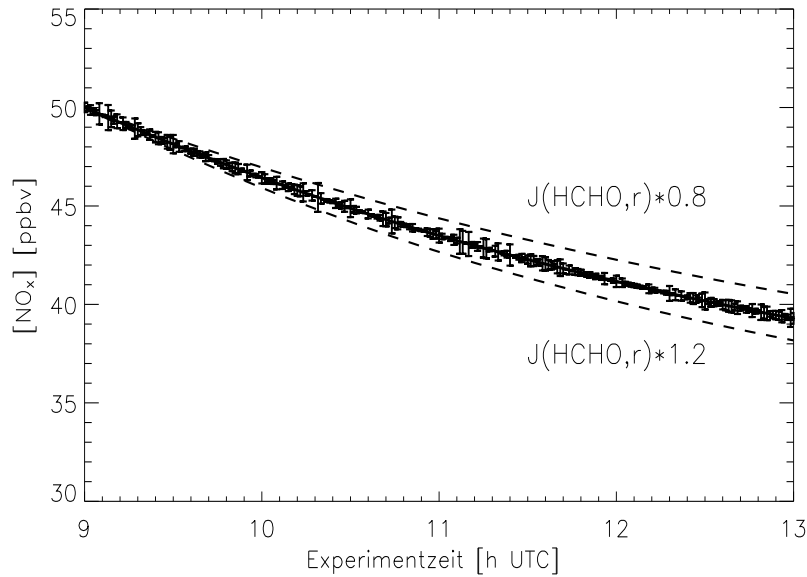


Abbildung 6.3: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von NO_x im Experimentvorschlag zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd (Szenario FP3, Tabelle C.1, Anhang C). Gestrichelte Linien: Variation von $J(\text{HCHO}, r)$ um $\pm 20\%$. Die normalverteilten relativen Fehler von $[\text{NO}_x](t)^x$ sind als Fehlerbalken angezeigt.

Der einzige NO_x -Verlust ist die Reaktion des NO_2 mit OH . Die NO_x -Bilanz enthält zudem noch einen Produktionsterm aus der Kammerquelle von HONO , $Q(\text{HONO})$. Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen (6.6) und (6.8) ist die Einhaltung der „steady-state“-Bedingung für HONO . Diese ist in der belichteten Kammer innerhalb von 10 - 30 min erreicht, wenn die charakteristische Zeit für die zenithwinkelabhängige Variation von $J(\text{HONO})$ groß ist gegen $(J(\text{HONO}))^{-1}$. Für das in der trockenen Kammer geplante Experiment gilt zudem, dass die HONO -Quellstärke (etwa $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) klein gegen die Raten $k_{4.2.3}[\text{NO}_2][\text{OH}]$ und $2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}]$ ist.

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, wurden zur Abschätzung der Messbarkeit einer möglichen Änderung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals um 20 % pseudoexperimentelle Daten erzeugt. Diese wurden ausgehend von einer mittleren Standardabweichung der NO_x -Messung von 0.5 % bestimmt. Die Fehlerbalken der pseudoexperimentellen NO_x -Konzentration ($[\text{NO}_x]^x$) liegen nach 2 h der Modellsimulation innerhalb des durch gestrichelte Linien dargestellten Bereichs von $[\text{NO}_x](t)^m$, der durch eine Änderung von $J(\text{HCHO}, r)$ um $\pm 20\%$ begrenzt ist (Abb. 6.3). Das heißt, eine Abweichung von $J(\text{HCHO}, r)$ gegenüber dem Literaturwert (von Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute) um 20 % kann mit der NO_x -Messung bestimmt werden, eine Abweichung von nur 10 % kann dagegen nicht vom Rauschen der Messdaten unterschieden werden. Durch

Anpassung des modellierten zeitlichen NO_x -Verlustes an die Messung von NO_x kann indirekt die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals ($J(\text{HCHO}, r)$) mit hoher Präzision bestimmt werden.

Kenntnis der Kammerquelle von HONO ist zur Durchführung des Experiments notwendig. Die Bestimmung von $Q(\text{HONO})$ ist in Kapitel 5.2 gezeigt. Durch Anpassung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs von NO_x aufgrund der hier vorgestellten Gleichungen (6.7) und (6.8) wird eine Bestimmung von $J(\text{HCHO}, r)$ ermöglicht. Durch Einsetzen des Ausdrucks für die „steady-state“-Konzentration des OH (Gl. (6.7)) in die Bilanzgleichung des NO_x (Gl. (6.8)), gilt unter Voraussetzung eines „steady-state“-Konzentration von HONO:

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = Q(\text{HONO}) - 2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}] \quad (6.9)$$

Die Gleichung verdeutlicht den Zusammenhang der zeitabhängigen NO_x -Konzentration mit dem radikalischen Kanal der Formaldehyd-Photolyse.

6.2.3 Experiment zur Reaktion mit dem OH-Radikal

Mit dem Programm SER zur Sensitivitätsanalyse aus Kapitel 4.3 wurde eine Monte Carlo Analyse für trockene Bedingungen in der Kammer ($[\text{H}_2\text{O}] = 7.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) und einer Variation von $[\text{HCHO}](0)$ und $[\text{NO}_x](0)$ in den in Tabelle 6.1 gegebenen Intervallen durchgeführt. Aus insgesamt 800 Modellrechnungen wurde ein Experimententwurf ermittelt, für den der logarithmische Sensitivitätskoeffizient des OH-Radikals in der Reaktion mit HCHO, $s(\text{OH} \mid k_{1.1.1})$ (definiert nach Gleichung (4.13)), einen maximalen Wert im stationären Zustand erreicht, während gleichzeitig alle anderen Sensitivitäten für die stationäre OH-Konzentration < 0.3 sind. Außerdem wurde bei der Filterung der Modellergebnisse eine hohe OH-Konzentration ($> 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) im Experiment angestrebt. Die hohe OH-Konzentration ermöglicht eine OH-Messung mit hoher Präzision. Der ausgewählte Experimententwurf zeigt einen sehr hohen Sensitivitätskoeffizienten für OH hinsichtlich

Tabelle 6.1: Experimententwurf mit SER aus der Sensitivitätsanalyse für das Experiment zur Bestimmung von $k_{1.1.1}$. Untersucher Parameterbereich und gefundene Anfangsbedingungen.

Eingabegröße	Bereich	Ergebnis
$[\text{HCHO}](0)$ [ppbv]	10 - 30 ¹	29
$[\text{O}_3](0)$ [ppbv]	10 - 15	11
$[\text{NO}_2](0)$ [ppbv]	0.1 - 10	0.8
$[\text{NO}_x](0)$ [ppbv]	-	2.0
φ [°]	30 - 80	41

¹ Die Obergrenze von 30 ppbv ist durch die Messgenauigkeit des HCHO-Instruments bedingt.

der Reaktion R 1.1.1 ($s(\text{OH} \mid k_{1.1.1}) = -0.9$) Der mit dem Programm SER gefundene Experimententwurf und der untersuchte Parameterbereich sind in Tabelle 6.1 gegeben. Der Experimententwurf wird für ein kinetisches Experiment verwendet, bei dem die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante aus der Messung der zeitlichen Abnahme von HCHO erfolgen soll. Die Lebensdauer von HCHO gegenüber Reaktion R 1.1.1 wird mit 5.6 h (bei einer OH-Konzentration von $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) abgeschätzt. Aufgrund dieser kurzen Lebensdauer ist es möglich, $k_{1.1.1}$ direkt aus der gemessenen Abnahme von $[\text{HCHO}]$ als Funktion der Zeit zu bestimmen.

Unter Berücksichtigung der Kammerprozesse kann die Geschwindigkeitskonstante $k_{1.1.1}$ Mithilfe der Bilanzgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = & - (J(\text{HCHO}, g) + k_{\text{verd}}) [\text{HCHO}] \\ & - k_{1.1.1} [\text{OH}][\text{HCHO}] + Q(\text{HCHO}) \end{aligned} \quad (6.10)$$

aus dem gemessenen zeitlichen Verlauf der Gesamtphotolysefrequenz, dem gemessenen Experimentfluss, den Messungen von OH und HCHO sowie der Parametrisierung für $Q(\text{HCHO})$ (Kapitel 5.3) in Kammerexperimenten bestimmt werden.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Photolyse von Formaldehyd

Zur Durchführung des Experiments wurden ≈ 30 ppbv HCHO in der mit 500 ppmv CO und synthetischer Luft befüllten trockenen Kammer für circa 4.5 h belichtet. Die Bestimmung der Gesamtphotolysefrequenz von Formaldehyd, $J(\text{HCHO}, g)$, erfolgte durch Anpassung des Modells an den gemessenen Konzentrationsverlauf von HCHO. Die zeitabhängige Konzentration von Formaldehyd hängt nach Gl. (6.2) von 2 Parametern ($J(\text{HCHO}, g)$ und $Q(\text{HCHO})$) ab. Das Verfahren der χ^2 -Minimierung ist geeignet, um die „best-fit“ Parameter aus Anpassung an eine experimentelle Datenreihe $[\text{HCHO}](t)$ zu bestimmen. Für die Durchführung der χ^2 -Minimierung wurden die gemessenen Zeitverläufe der Konzentrationen von O_3 , NO, NO_2 , HONO, HO_2 und der Anfangswert der Formaldehyd-Konzentration ($[\text{HCHO}](0) = 30$ ppbv) sowie die mit dem Spektralradiometer gemessenen Photolysefrequenzen zusammen mit den meteorologischen Parametern Temperatur, Feuchte und Druck für den Modelllauf als Eingabedaten vorgegeben (Simulation FE1, Tabelle D.3, Anhang D). Das photochemische Modell errechnet aus diesen Vorgaben den Zeitverlauf der Formaldehyd-Konzentration. Im Modell ist die Quellstärke der HCHO-Quelle, $Q(\text{HCHO})$, mit der Parametrisierung aus Gleichung (5.31) enthalten. Die Skalierungsfaktoren $f_{J(\text{HCHO}, g)}$ und $f_{Q(\text{HCHO})}$ für $J(\text{HCHO}, g)$ und $Q(\text{HCHO})$ wurden innerhalb von 1.0 ± 0.3 iterativ mit einer Schrittweite von 0.05 variiert. Bei der Durchführung der χ^2 -Minimierung angelehnt an Gleichung (5.4) mit

$$\chi^2(\mathbf{X}) \equiv \sum_{l=1}^N \left(\frac{[X_l]^m - [X_l(f_{J(\text{HCHO},g)}, f_{Q(\text{HCHO})})]^e}{\sigma_l} \right)^2 \quad (6.11)$$

wurde die experimentell ermittelte Standardabweichung der HCHO-Konzentration verwendet. Für die einfachere Interpretation der Ergebnisse der χ^2 -Minimierung wird χ^2 mit der Anzahl der Messpunkte N normiert und man erhält $\chi_N^2(\mathbf{X})$ für die Substanz X:

$$\chi_N^2(\mathbf{X}) = \frac{\chi^2(\mathbf{X})}{N} \quad (6.12)$$

Wenn es eine Übereinstimmung zwischen der modellierten und der gemessenen Zeitreihe der Konzentration von X gibt und die Standardabweichung der Messung richtig ermittelt wurde, sollte das Minimum von χ_N^2 im statistischen Mittel bei 1 liegen.

Das Isolinien-Diagramm in Abbildung 6.4 zeigt einen parallelen Verlauf der Isolinien von $\chi_N^2(\text{HCHO})$ mit einem sehr schwachen Anstieg bei zunehmendem $f_{Q(\text{HCHO})}$. Daraus kann

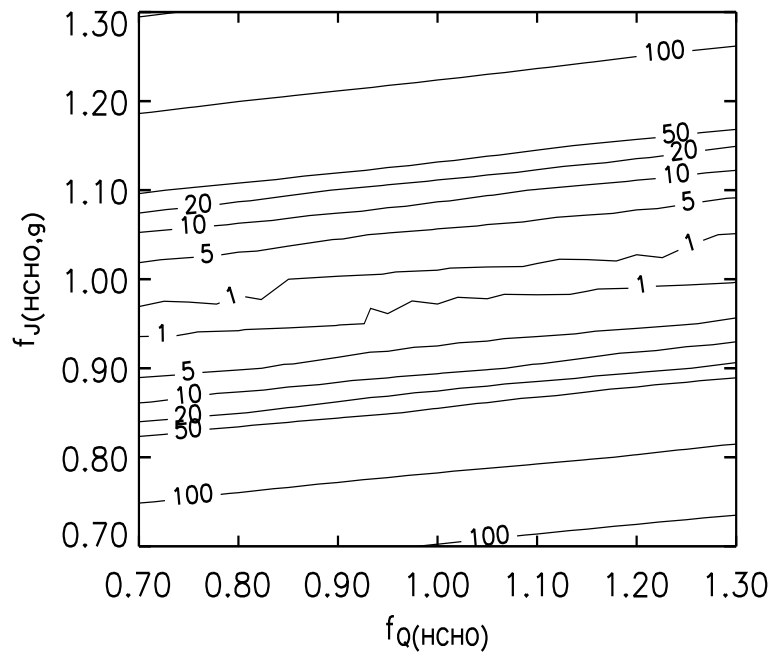


Abbildung 6.4: Isoliniendiagramm von $\chi_N^2(\text{HCHO})$ aus der χ^2 -Minimierung für das Experiment zur Bestimmung von $J(\text{HCHO}, g)$ (Simulation FE1, Tabelle D.3, Basismechanismus). Variation von $J(\text{HCHO}, g)$ und $Q(\text{HCHO})$ um 30 %. Abweichungen vom parallelen Verlauf der Isolinien sind auf numerische Artefakte zurückzuführen. Für die Bestimmung der Photolysefrequenz wurde der im Modell verwendete Parameter p_j^m (entspricht der aktuellen Literaturempfehlung, hier $J(\text{HCHO}, g)^m$) mit einem Faktor f_j so an den experimentell ermittelten Wert von p_j angepasst, dass gilt: $p_j = f_j p_j^m$.

gefolgert werden, dass die Bestimmung von $J(\text{HCHO}, g)$ unabhängig von $Q(\text{HCHO})$ erfolgen kann. Da in Abb. 6.4 ersichtlich ist, dass $\chi_N^2 \approx 1$, kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Prozesse, Gesamtphotolyse und HCHO-Quelle, die Konzentrationsabnahme von HCHO erklären. Der Fehler bei der Bestimmung von $J(\text{HCHO}, g)$ wird mit 7 % abgeschätzt. Für einen Unsicherheitsbereich der Kammerquelle von 30 % ergibt sich für die Gesamtphotolysefrequenz der Skalierungsfaktor $f_{J(\text{HCHO}, g)} = 1.00 \pm 0.07$. Dieser Fehler ergibt sich aus der Steigung der Isolinien, die den Bereich von $\chi_N^2 = 1$ eingrenzen. In diesem Bereich fällt χ_N^2 unter 1 und erreicht Werte von 0.16. Die Standardabweichung der HCHO-Konzentration überschätzt folglich den wahren zufälligen Fehler der Messung um einen Faktor von 2.5. Die HCHO-Messung ist folglich eine sehr präzise Messgröße zur Bestimmung der Photolysefrequenz. Die aus den gemessenen Daten des spektralradiometrisch bestimmten aktinischen Flusses und den Absorptionsquerschnitten sowie Quantenausbeuten nach Gleichung (B.1) ermittelte experimentelle Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$ stimmt sehr gut mit dem beobachteten photochemischen Abbau von Formaldehyd in der SAPHIR Kammer überein (siehe Abb. 6.5). Der zeitliche Verlauf des Residuums der aus

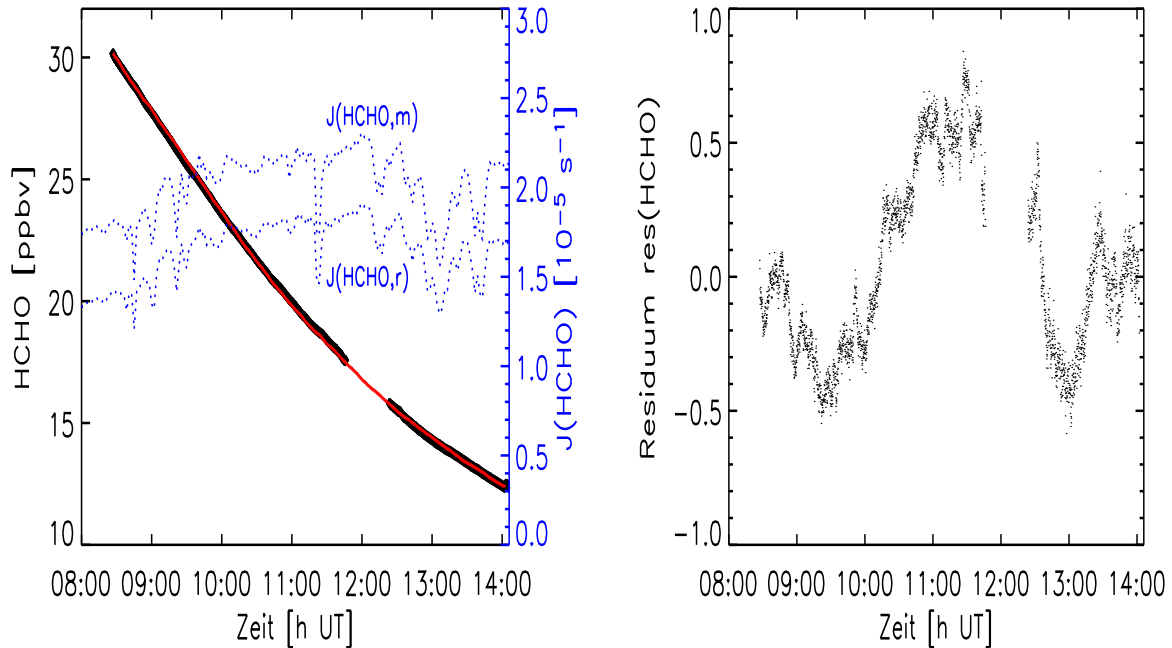


Abbildung 6.5: Links: Zeitverlauf des Mischungsverhältnisses von Formaldehyd: Messung (schwarze Punkte) und Modell (rote Linie). Die gemessenen Photolysefrequenzen $J(\text{HCHO}, m)$ und $J(\text{HCHO}, r)$ sind als gepunktete blaue Linien eingezeichnet (rechte y-Achse). Die Datenlücke der Messung entstand durch eine Nullpunktbestimmung des Messgeräts. Modellrechnung aus Simulation FE1 (Tabelle D.3) mit Basismechanismus. Es wurde $Q(\text{HCHO})$ nach Gleichung 5.31 mit $f_{Q(\text{HCHO})} = 1.1$ und $J(\text{HCHO}, g)$ mit $f_{J(\text{HCHO})} = 1.0$ verwendet. Rechts: Zeitverlauf des Residuums von HCHO.

der Modellrechnung mit $f_{J(\text{HCHO},g)} = 1.00$ und $f_{Q(\text{HCHO})} = 1.1$ erhaltenen Formaldehydkonzentration dient zur Beurteilung der Güte der Anpassung. Das Residuum $res(X)$ einer Substanz X ist wie folgt definiert,

$$res(X) = \frac{[X]^e - [X(f_{J(\text{HCHO},g)}, f_{Q(\text{HCHO})})]^m}{\sigma^e} \quad (6.13)$$

wobei $[X(f_j)]^m$ der aus der Anpassung mit f_j modellierten Konzentration entspricht. Der Betrag des ermittelten Residuums ist ≤ 0.8 (siehe Abbildung 6.5, rechtes Teilbild). Wie oben erläutert, überschätzt die gegebene Standardabweichung σ^e den durch die χ^2 -Minimierung ermittelten zufälligen Fehler der Konzentrationsmessung von HCHO. Der gefundene Skalierungsfaktor für $J(\text{HCHO}, g)$ beschreibt den zeitlichen Verlauf von HCHO sehr gut. Bei der Bestimmung der Photolysefrequenz nach Gleichung (B.1) wurden die Daten von *Meller und Moortgat* (2000) für den Absorptionsquerschnitt und die Daten der Empfehlung von *Atkinson et al.* (2003) für die Quantenausbeuten des radikalischen und molekularen Kanals verwendet. Die experimentell bestimmte Gesamtphotolysefrequenz ist in sehr guter Übereinstimmung mit der direkten Messung mit dem Spektralradiometer und den verwendeten Literaturwerten der Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten.

6.3.2 Untersuchung des radikalischen Photolysekanals

Die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd ($J(\text{HCHO}, r)$) sollte durch Anpassung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs von NO_x bestimmt werden (siehe Kapitel 6.2.2). Zur Durchführung des Experiments wurden 55 ppbv NO_2 und 25 ppbv HCHO in die trockene, gespülte (ozonfreie) Kammer gefüllt und für 6 h belichtet. Zur Simulation des Experiments wurde ein Modelllauf mit Vorgabe von gemessenen Konzentrationsverläufen des Formaldehyds und den gemessenen Photolysefrequenzen, Temperatur und von $Q(\text{HONO})$ aus Gleichung (5.18) mit $A(2) = 8.1 \times 10^{-3} \text{ K}$ (siehe Kap. 5.2.3) durchgeführt (Simulation FE2, Tabelle D.3, Anhang D). Im Folgenden werden zwei verschiedene Herangehensweisen, die Untersuchung der NO_x -Bilanz beziehungsweise der HO_x -Bilanz, zur Interpretation des Experiments gezeigt.

Untersuchung der NO_x -Bilanz

Abbildung 6.6 zeigt den gemessenen Zeitverlauf des Mischungsverhältnisses von NO_x (schwarze Rauten). Dieser wird vom Modell (durchgezogene Linie) weit unterschätzt. Die Bilanz des NO_x ist nach Gl. (6.9) unter Berücksichtigung der Verdünnung:

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = Q(\text{HONO}) - 2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}] - k_{verd}[\text{NO}_x] \quad (6.14)$$

In der Modellsimulation ist der Beitrag von $Q(\text{HONO})$ (mittlere Rate $\approx 9 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) zur NO_x -Bilanz verglichen mit der NO_x -Destruktionsrate durch den radikalischen Kanal

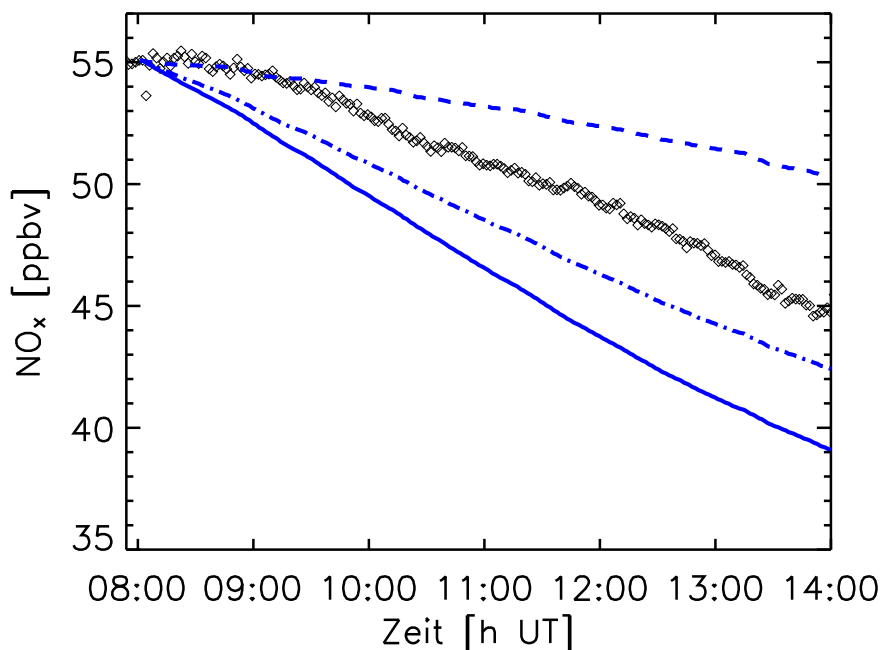


Abbildung 6.6: Zeitlicher Verlauf des Mischungsverhältnisses von NO_x im Experiment zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd. Nach 6 h liegt das modellierte Mischungsverhältnis (Simulation FE2 mit Basismechanismus, durchgezogene Linie) um 18 % niedriger als die NO_x Messung (schwarze Rauten). Eine Verringerung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals, $J(\text{HCHO}, r)$, um 30 % führt zu einer Erhöhung des modellierten NO_x -Mischungsverhältnisses (Linie aus Strichpunkten); das Abschalten der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals im Modell hat eine geringe Abnahme von NO_x zur Folge (gestrichelte Linie), da die Verdünnungsrate von NO_x in der Bilanzgl. (6.14) größer als $Q(\text{HONO})$ ist.

der Photolyse des Formaldehyds (etwa $1.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) gering.

Es gilt daher: $Q(\text{HONO}) \ll 2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}]$. Damit ergeben sich zwei Möglichkeiten, warum Modell und Messung nicht übereinstimmen:

1. Die Destruktionsrate durch den radikalischen Kanal der Photolyse des Formaldehyds ($2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}]$) ist im Modell nicht richtig.
2. Es fehlt ein Produktionsterm in Gl. (6.14).

Zur Untersuchung der ersten Möglichkeit wurde die gemessene Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von HCHO, $J(\text{HCHO}, r)$, im Modell auf 0 gesetzt. Damit wird der radikalische Photolysekanal, Reaktion R 1.1.3, unterbunden. Der resultierende Verlauf des Mischungsverhältnisses von NO_x ist in Abb. 6.6 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Es ist eine schwache Abnahme um 5 ppbv während der Experimentzeit zu erkennen. Die Abnahme kann darauf zurückgeführt werden, dass der NO_x -Produktionsterm

$Q(\text{HONO})$ kleiner als die Verdünnungsrate von NO_x (im Mittel $3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) ist. Die Unsicherheit der Quantenausbeute des radikalischen Kanals der Photolyse kann in Abhängigkeit des Zenithwinkels bis zu 21 % betragen [Atkinson *et al.* (2003)]. In einem weiteren Modelllauf wurde daher $J(\text{HCHO}, r)$ um 30 % reduziert. Das erhaltene modellierte NO_x -Mischungsverhältnis ist während der gesamten Experimentzeit um circa 8 % kleiner als das gemessene. Die immer noch deutliche Abweichung des modellierten NO_x -Mischungsverhältnisses deutet auf einen fehlenden Produktionsterm von NO_x in der Bilanz (6.14) hin. Mit dieser Überlegung kann die NO_x -Bilanz wie folgt ergänzt werden:

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = -2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}] - k_{\text{verd}}[\text{NO}_x] + Q(\text{HONO}) + Q(\text{NO}_x) \quad (6.15)$$

Um abzuschätzen, wie groß diese NO_x -Quelle sein müsste, wurde aus den geglätteten Messdaten von $[\text{NO}_x]$ in zeitlichen Abständen von 10 s für das experimentelle Messintervall die zeitliche Änderung $d[\text{NO}_x]/dt$ bestimmt. Die Bestimmung von $Q(\text{NO}_x)$ erfolgte aus der Umstellung von Gleichung (6.15):

$$Q(\text{NO}_x) = \frac{d[\text{NO}_x]}{dt} + 2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}] + k_{\text{verd}}[\text{NO}_x] - Q(\text{HONO}) \quad (6.16)$$

Aus den Messungen von $[\text{HCHO}]$, $J(\text{HCHO}, r)$ und der modellierten $Q(\text{HONO})$ wurde eine Zeitreihe für $Q(\text{NO}_x)$ erhalten. Der zeitliche Verlauf der NO_x -Quellstärke ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Nach einem zunächst zeitlich konstanten Verlauf (bis circa 12:00 UT) nimmt die Quellstärke von NO_x im weiteren Verlauf des Experiments ab. Die hier bestimmte mittlere NO_x -Quellstärke beträgt $(1.8 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und stellt einen beträchtlichen Beitrag der NO_x -Bilanz dar. Es wurde keine Korrelation der Quellstärke mit der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ beziehungsweise mit der OH-Konzentration gefunden. Es konnte mit diesem Experiment nicht geklärt werden, ob es sich um eine Kammerquelle oder um eine im Modell (Basismechanismus) nicht implementierte Bildungsreaktion von NO_x handelt. Eine Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von HCHO ist aus der Analyse der NO_x -Bilanz nicht möglich.

Untersuchung der HO_x -Bilanz

Mit der HO_x -Bilanz aus Gleichung (6.6),

$$\frac{d[\text{HO}_x]}{dt} = 2 J(\text{HCHO}, r)[\text{HCHO}] - k_{4.2.3}[\text{NO}_2][\text{OH}] \quad (6.17)$$

liegt ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals vor. Die mit dem LIF-Instrument gemessenen HO_2 -Konzentrationen lagen im Bereich von $0.5 - 2.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ und die gemessenen OH-Konzentrationen waren $1 - 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Wie in Kapitel 6.2.2 dargestellt, geht die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals in die Bilanzgleichung der HO_x -Radikale ein (Gleichung (6.6)). Durch Anpassung der zeitabhängigen HO_x -Konzentration (Summe der OH- und HO_2 -Konzentration) durch Variation der

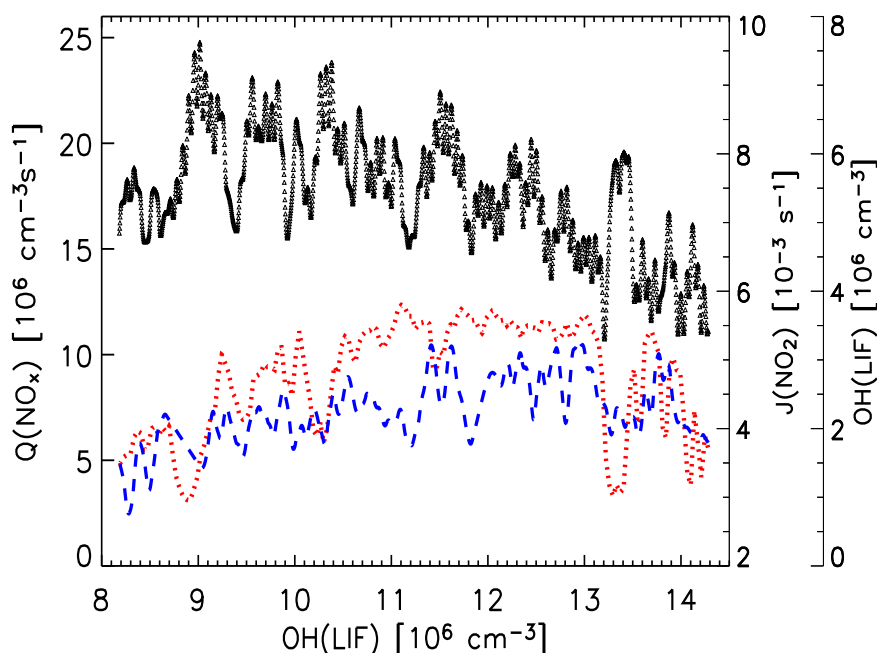


Abbildung 6.7: Zeitverlauf der Quellstärke von NO_x ($Q(\text{NO}_x)$) im Experiment zum radikalischen Photolysekanal von HCHO (schwarze Dreiecke). Der Zeitverlauf folgt weder dem Konzentrationsverlauf des gemessenen OH (geglättete LIF-Daten, gestrichelte Linie, blau) noch der Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ (gepunktet, rot).

bestimmenden Parameter, $J(\text{HCHO}, r)$ und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH mit NO_2 ($k_{4.2.3}$), kann die Photolysefrequenz des radikalischen Kanals innerhalb der kombinierten Unsicherheit von $k_{4.2.3}$ und dem gemessenen HO_x ermittelt werden. Für die erste Stunde des Experiments (08:00 - 09:00 UT) wurde eine χ^2 -Minimierung bei gleichzeitiger Änderung der Skalierungsfaktoren $f_{J(\text{HCHO}, r)}$ und $f_{4.2.3}$ durchgeführt. Dazu wurden dem Modell die gemessenen Konzentrationsverläufe von HCHO , O_3 , NO_2 , NO und HONO sowie die gemessenen Photolysefrequenzen, Temperatur und Druck aufgeprägt (Simulation FE3, Tabelle D.3, Anhang D). Die in *DeMore et al.* (1997) angegebenen Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des NO_2 mit OH ($k_{4.2.3}$) ist 12 %. Innerhalb einer Variation von $k_{4.2.3}$ um ± 12 % kann die Bestimmung von $J(\text{HCHO}, r)$ unabhängig vom Fehler der Geschwindigkeitskonstante $k_{4.2.3}$ erfolgen. Die χ^2 -Minimierung ergibt ein Minimum bei $f_{J(\text{HCHO}, r)} = 0.80$ und $f_{4.2.3} = 1.00$. Die in diesem Experiment bestimmte Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd $J(\text{HCHO}, r)$ ist um 20 % niedriger als die Literaturempfehlung.

Diskussion

Im Experiment zur Bestimmung der Photolysefrequenz des radikalischen Kanals von Formaldehyd konnte die NO_x -Bilanz nicht ausgeglichen werden. Zum Ausgleich der NO_x -

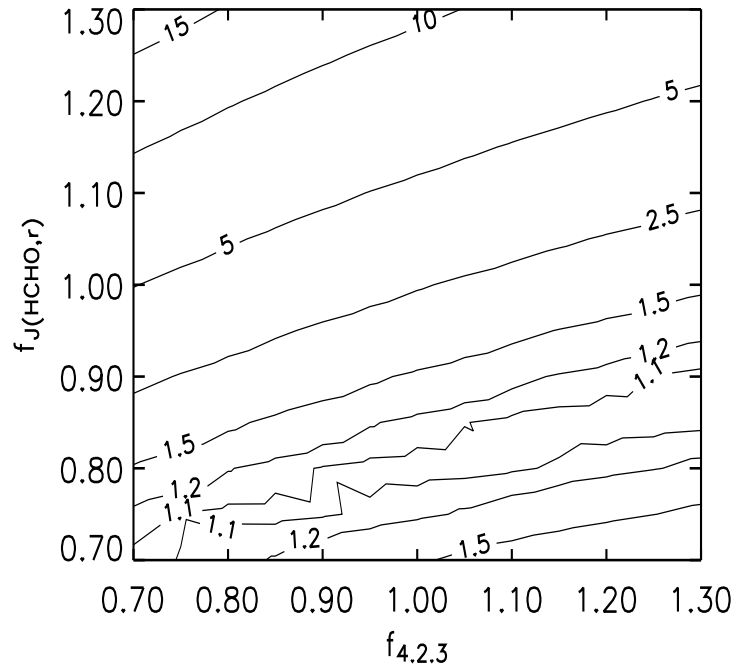


Abbildung 6.8: Isoliniendiagramm von $\chi_N^2(\text{HO}_x)$ aus der χ^2 -Minimierung für das Experiment zur Bestimmung von $J(\text{HCHO}, r)$. Die Skalierungsfaktoren $f_{J(\text{HCHO}, r)}$ und $f_{4.2.3}$ wurden innerhalb von 1.0 ± 0.3 iterativ mit einer Schrittweite von 0.05 variiert. Abweichungen vom parallelen Verlauf der Isolinien sind auf numerische Artefakte zurückzuführen.

Bilanz war eine NO_x -Quelle mit einer Quellstärke von $(1.8 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ erforderlich. Eine vergleichbare NO_x -Quelle wurde bisher in keinem anderen Kammerexperiment gefunden [Rohrer (2004)]. Eine weitergehende Untersuchung der NO_x -Quelle war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Die im Experiment durch Anpassung an die gemessene HO_x -Konzentration gefundene $J(\text{HCHO}, r)$ ist um 20 % kleiner als der mit dem Literaturwert der Quantenausbeute des radikalischen Kanals in Atkinson *et al.* (2003) und der spektralradiometrischen Messung des aktinischen Flusses bestimmte Wert. Der Fehler der Bestimmung dieser Arbeit entspricht dem kombinierten Fehler der OH-Messung und der HO_2 -Messung mit LIF und beträgt 15 %.

Da das Ergebnis aus der Bestimmung für die Gesamtphotolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$ in dieser Arbeit (Kapitel 6.3.1) mit der spektralradiometrisch bestimmten Photolysefrequenz (mit dem von Meller und Moortgat (2000) gegebenen Absorptionsquerschnitt) übereinstimmt, kann gefolgert werden, dass die hier gefundene 20 % niedrigere Photolysefrequenz des radikalischen Kanals gleichzeitig eine entsprechend höhere Photolysefrequenz für den molekularen Kanal der Photolyse von Formaldehyd ($J(\text{HCHO}, m)$) zur Folge hat. Dieses weitere Ergebnis ist konsistent mit dem von Mölders (2002) gefundenen Ergebnis für

den molekularen Kanal. Von Mölders (2002) wurde ein Verhältnis von 1.22 (für Zenithwinkel von 22° bis 55°) zwischen der durch Chemische Aktinometrie und der durch die spektralradiometrische Methode (mit dem Absorptionsquerschnitt von Meller und Moortgat (2000)) bestimmten Photolysefrequenz des molekularen Kanals von Formaldehyd gefunden.

Die troposphärische Relevanz dieses Ergebnis ist die damit verbundene Reduzierung der HO_x -Produktionsrate aus der Photolyse von Formaldehyd, die in der planetaren Grenzschicht bis zu 40 % zur gesamten HO_x -Produktionsrate (neben P_{OH} aus der Ozonphotolyse und P_{OH} aus der Photolyse von HONO) beitragen kann [Cantrell et al. (1993), Fried et al. (1996)].

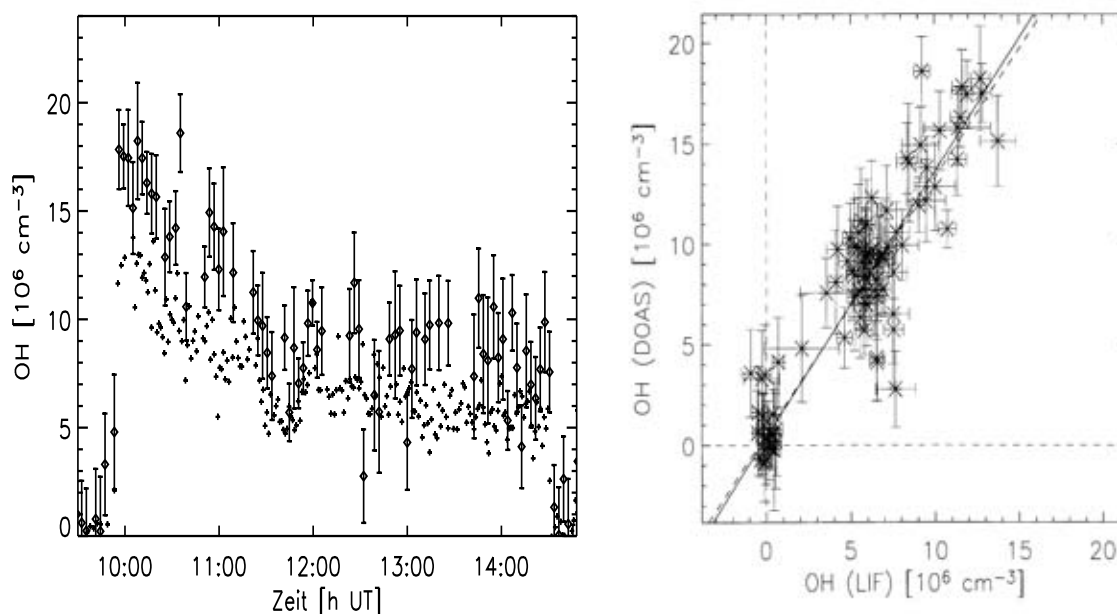


Abbildung 6.9: Links: Zeitverlauf der OH-Konzentration während des Experiments zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1.1.1}$. Messung mit DOAS Instrument (Rauten) und LIF-Instrument (Kreuze). Fehlerbalken der DOAS-Messung kennzeichnen den zufälligen Fehler (1σ Standardabweichung). Während der belichteten Zeit liegen die OH-Daten von DOAS im Mittel 31 % über den von LIF bestimmten Werten. Maximale OH-Konzentration: $1.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (DOAS) und $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (LIF). Rechts: Korrelation der OH-Konzentrationen des DOAS-Instruments mit der des LIF-Instruments mit Wichtung der jeweiligen Standardabweichungen ($r = 0.91$). Die Steigung beträgt 1.31 ± 0.05 .

6.3.3 Reaktion des OH-Radikal mit Formaldehyd

Zur Durchführung des Experiments zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen dem OH Radikal und HCHO ($k_{1.1.1}$) wurde eine Gasmischung aus circa 33 ppbv HCHO, 12 ppbv O₃ und 2.5 ppbv NO₂ in synthetischer Luft in der trockenen Kammer für 4.5 h dem Sonnenlicht ausgesetzt. Im Experiment wurden OH-Konzentrationen von durchschnittlich $6.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ mit dem DOAS-Instrument und dem LIF-Instrument während der belichteten Experimentzeit (09:54 - 14:30 UTC) gemessen. Während des Experiments wurden maximale OH-Konzentration von $1.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ mit DOAS beziehungsweise $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ mit LIF gemessen (Abb. 6.9, linkes Teilbild). Für das Experiment wurde eine Korrelation der OH-Konzentrationen der beiden Instrumente mit Wichtung der jeweiligen Standardabweichungen durchgeführt. Die beiden Messreihen korrelieren sehr gut miteinander ($r = 0.91$) (siehe Abb. 6.9, rechtes Teilbild). Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt 1.31.

Es wurde eine Modellsimulation des Experiments durchgeführt bei der die im Modell verwendete OH-Konzentration wahlweise aus der Zeitreihe der OH-Konzentration des DOAS-Instruments oder die des LIF-Instruments verwendet wurde. Die gemessenen Zeitverläufe der Konzentration von O₃, NO, NO₂, HONO, HO₂, sowie der Photolysefrequen-

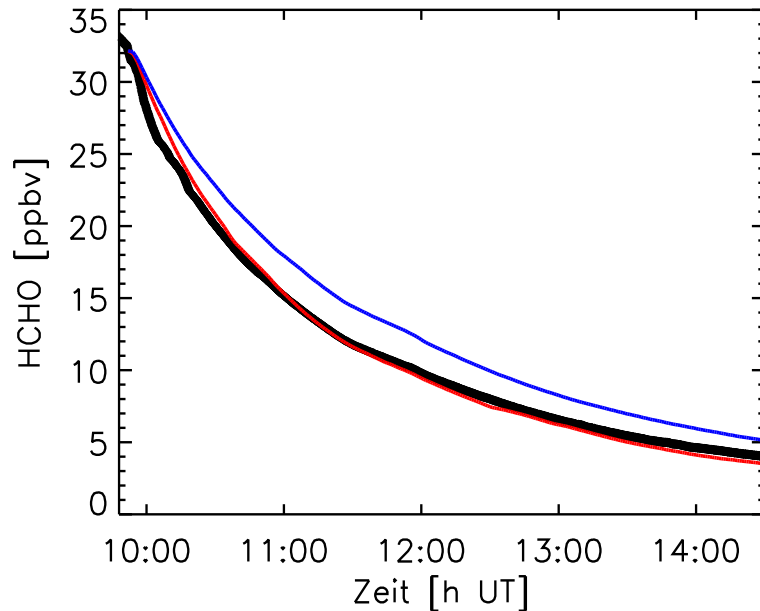


Abbildung 6.10: Zeitverlauf des HCHO-Mischungsverhältnisses während des Experiments zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1.1.1}$: Messung (schwarze Linie) und Modellsimulation (FE4, mit Basismechanismus) mit aufgeprägten OH-Daten von LIF (blaue Linie) und DOAS (rote Linie). Bei Verwendung der DOAS OH-Werte zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen modellierter und gemessener $[\text{HCHO}](t)$.

zen, Temperatur, Feuchte und Druck wurden dem Modell als Eingabedaten vorgegeben (Simulation FE4, Tabelle D.3, Anhang D). Das Modell enthielt $Q(\text{HCHO})$ wie in Gleichung (5.31) und $f_{J(\text{HCHO},g)} = 1.0$. Vom Modell wurde der Zeitverlauf $[\text{HCHO}](t)$ beginnend mit der experimentellen Anfangskonzentration $[\text{HCHO}](0) = 32$ ppbv berechnet. Die Verwendung der DOAS OH-Werte führte zu einer guten Übereinstimmung zwischen modelliertem und gemessenem Zeitverlauf der Formaldehydkonzentration. Die Verwendung der OH-Konzentrationen von LIF führt hingegen zu einer Überschätzung der gemessenen Konzentration von HCHO um circa 30 % durch das Modell (Abb. 6.10). Bei der OH-Messung durch DOAS handelt es sich um eine absolute Messmethode. Der absolute Fehler des OH wird durch den Fehler der Messung des Adsorptionsquerschnitts des OH-Radikals bestimmt und beträgt 6 %. Eine mögliche Interferenz des DOAS-Instruments ist die Selbstproduktion von OH bei hohen Konzentrationen von O_3 durch die Laserphotolyse des O_3 . Im Experiment wurden zu Beginn ≈ 10 ppbv O_3 vorgelegt. Während des Experiments stieg die Ozonkonzentration auf max. 30 ppbv (um 13:00 UT) an. Aufgrund der Anwesenheit des Ozons wurde die Laserleistung auf Werte < 1 mW reduziert und damit die Ozoninterferenz weit unter die Nachweisgrenze für OH gebracht [Dorn (2003)]. Es kann bei diesem Experiment folglich davon ausgegangen werden, dass die OH-Werte von DOAS unverfälscht sind. LIF-Daten besitzen eine hohe zeitliche Auflösung (≈ 1 min), während DOAS-Daten einen zeitlichen Abstand von etwa 3 min haben. Die Lebensdauer des HCHO gegenüber seiner Reaktion mit dem OH-Radikal liegt in diesem Experiment bei circa 2 min. Die Modellierung des Verlaufs der HCHO-Konzentration erfordert daher die Interpolation der gemessenen OH-Daten auf ein Zeitraster von 1 min. Um den Vorteil der hohen zeitlichen Auflösung der LIF-Daten für die Modellierung zu erhalten, wurde für die folgenden Modellrechnungen ein Kalbrierungsfaktor $f_D = 1.31$ für die Berechnung der OH-Konzentration aus den gemessenen LIF-Daten verwendet. Durch Anpassung des modellierten Zeitverlaufs der Konzentration von HCHO mit den kalibrierten OH-Konzentrationen an den gemessenen Zeitverlauf von $[\text{HCHO}]$ durch χ^2 -Minimierung ergibt sich bei Verwendung von $f_{J(\text{HCHO},g)} = 1.0$ für die Quellstärke von HCHO $f_{Q(\text{HCHO})} = 1.1$ und für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Formaldehyd ein Skalierungsfaktor $f_{1.1.1} = 1.0$ (siehe Abbildung D.1, linkes Teilbild, im Anhang D). Das aus der Anpassung mit diesen Werten der Skalierungsfaktoren erhaltene Residuum (berechnet in Analogie zu Gl. (6.13)) ist in Abbildung D.1, rechtes Teilbild, gezeigt. Die Auswirkung des kombinierten Fehlers der Gesamtphotolysefrequenz, der Quellstärke und der OH-Messung auf den so bestimmten Wert der Geschwindigkeitskonstante $k_{1.1.1}$ wurde in einer Monte Carlo Studie untersucht.

Fehlerdiskussion: Monte Carlo Studie

Der Fehler der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante des OH mit Formaldehyd, $k_{1.1.1}$, hängt von der im Experiment zur Photolyse (Kapitel 6.3.1) bestimmten Photolysefrequenz $J(\text{HCHO}, g)$, der Kammerquelle $Q(\text{HCHO})$ und der OH-Messung ab. In einer Monte Carlo Studie wurde der Einfluss der Fehler dieser Parameter auf die Auswertung der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{1.1.1}$ untersucht. Der Fehler der

Geschwindigkeitskonstante wurde aus der simultanen Variation der Fehler der genannten Parameter mit Monte Carlo Simulationen anhand des modellierten zeitlichen Konzentrationsverlaufs von Formaldehyd ermittelt. Es wurden normalverteilte Fehler σ_j für den jeweiligen Parameter ermittelt. Die Skalierungsfaktoren f_j für $J(\text{HCHO}, g)$, Q_{HCHO} und $\text{OH}(\text{LIF})$ wurde für jeden Simulationslauf wie folgt berechnet,

$$f_j = f_0 + Z \times e_j \quad (6.18)$$

mit dem Skalierungsfaktor $f_0 = 1.0$ für den experimentell bestimmten Wert und:

$$\langle (Z \times e_j)^2 \rangle = \sigma_j^2 \quad (6.19)$$

wobei Z eine normalverteilte Zufallsvariable $N(\mu, \sigma)$ mit Mittelwert $\mu = 0$ und der Streuung $\sigma = 1$ ist. Der Skalierungsfaktor f_j wurde anschließend benutzt, um die Parameter $J(\text{HCHO}, g)$, Q_{HCHO} und $\text{OH}(\text{LIF})$ in den erzeugten Simulationen im Bereich der Grenzen

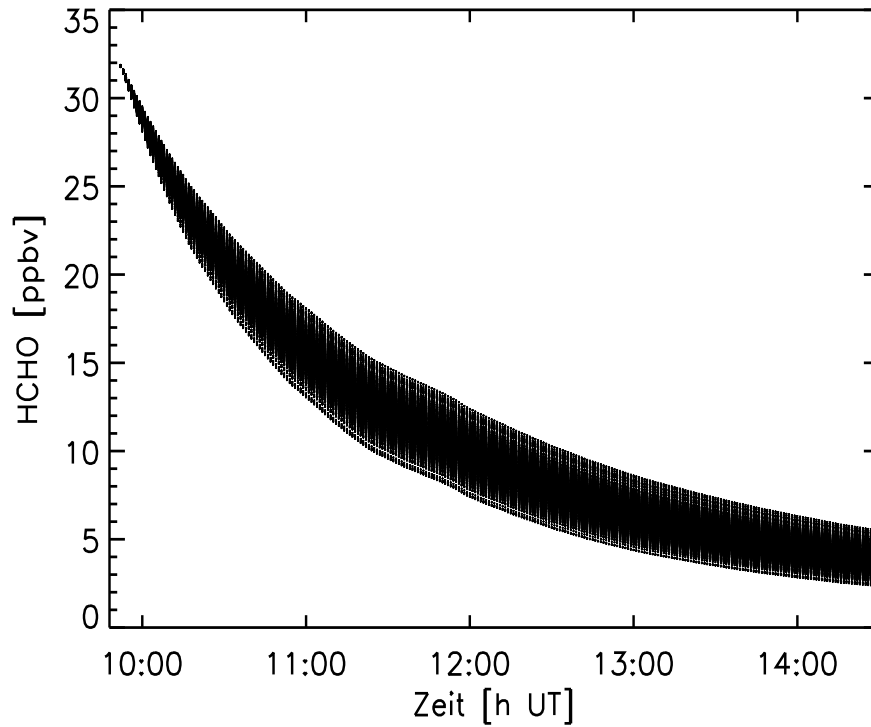


Abbildung 6.11: Bestimmung des Fehlers der Geschwindigkeitskonstante von Formaldehyd mit OH. Streuband: Modellerte Werte für $[\text{HCHO}](t)$ bei gleichzeitiger Variation von $J(\text{HCHO}, m)$, $J(\text{HCHO}, r)$ und Q_{HCHO} mit normalverteilten Abweichungen der f_j vom Modellwert mit $f_j = 1.0$, aus insgesamt 1000 Modellläufen (Basismechanismus). Der Bereich der modellierten $[\text{HCHO}](t)$, der durch Variation von $k_{1.1.1}$ um 22 % erhalten wird, enthält 95.9 % der berechneten Datenreihen.

ihrer experimentellen Fehler zu variieren. In Tabelle 6.2 sind die Intervalle der Skalierungsfaktoren (entspricht dem Fehlerbereich) für die einzelnen Parameter angegeben.

Tabelle 6.2: Monte Carlo Studie zum Fehlerbereich des modellierten $[HCHO](t)$ im Experiment zur Bestimmung von $k_{1.1.1}$. Fehler der kinetischen Parameter und Bereiche der Skalierungsfaktoren.

Modellparameter p_j	Abgeschätzte e_j in [%]	Basiswert f_0	Intervall von f_j
$J(HCHO, g)$	7	1.0	[0.93, ..., 1.07]
$Q(HCHO)$	10	1.0	[0.90, ..., 1.10]
$OH(LIF)^1$	10	1.0	[0.90, ..., 1.10]

¹ Mit Kalibrierungsfaktor $f_D = 1.31$ aus den OH-Daten von LIF berechnet.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde in der Studie mit dem zuvor bestimmten Skalierungsfaktor $f_{1.1.1} = 1.0$ belegt. Zeitverläufe von Formaldehyd wurden in $N = 1000$ Monte Carlo Simulationen vom Modell berechnet. Die berechneten Verläufe sind in Abbildung 6.11 als Streuband eingezeichnet. Der Bereich der modellierten $[HCHO](t)$, der durch Variation von $k_{1.1.1}$ um 22 % erhalten wird, enthält 95.9 % der berechneten Datenreihen. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1.1.1}$ kann folglich mit einer 2σ Standardabweichung von 22 % erfolgen. Der Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Formaldehyd ist in diesem Experiment $k_{1.1.1} = (1.00 \pm 0.22) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei einer mittleren Temperatur von $299 \pm 1 \text{ K}$. Der in dieser Arbeit gefundene Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Empfehlung von *DeMore et al.* (1997). Im Gegensatz zu den bisherigen Veröffentlichungen wurde die Geschwindigkeitskonstante bei troposphärischen OH-Konzentrationen ermittelt.

Kapitel 7

Abbau des Isoprens

7.1 Planung und Durchführung der Experimente

Ziel von Experimenten in der Atmosphären-Simulationskammer war die Untersuchung der Oxidation des Isoprens durch OH und O₃. Folgende Aufgabenstellungen wurden in Kammerexperimenten untersucht:

1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des OH und des O₃ mit dem Isopren bei troposphärischen Mischungsverhältnissen.
2. Bestimmung der Produktausbeuten des Methacroleins (MACR) und des Methylvinylketons (MVK) bei der Oxidation des Isoprens durch OH-Radikale.
3. Überprüfung der Radikalbilanz des OH in der Kammer.

Ein Teil der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden bereits bei *Karl et al.* (2004) veröffentlicht.

Zur Ermittlung experimenteller Bedingungen, die zur Untersuchung der OH-induzierten Oxidation des Isopren geeignet sind, wurde eine ausführliche Monte Carlo Analyse durchgeführt. Durch Variation der Mischungsverhältnisse von NO_x in numerischen Simulationsexperimenten wurde untersucht, welche Abhängigkeiten für die OH-Konzentration und das Verhältnis MVK/MACR im Modell zu erwarten sind.

7.1.1 Experimente zur OH-induzierten Oxidation von Isopren

Für die Planung eines kinetischen Experiments zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.1}$ der Reaktion des OH mit Isopren sollten Experimentbedingungen mit maximalen OH-Konzentrationen erreicht werden. Zudem sollte ein Bereich experimenteller Bedingungen gefunden werden, in dem das Verhältnis MVK/MACR und die jeweiligen Produktausbeuten der Reaktion des Isoprenperoxiradikals mit NO bestimmt werden können. Wie in Kapitel 4.3 gezeigt wurde, kann das Verfahren der Monte Carlo Analyse dazu genutzt werden, optimale Bedingungen für ein experimentelles Design aufzufinden.

Die folgenden Monte Carlo Studien wurden mit zufälliger Stichprobenauswahl unter Verwendung uniformer (gleichverteilter) Verteilungsfunktionen für alle relevanten Eingabeparameter durchgeführt. Es wurden je 2000 Modellläufe für ein numerisches Simulationsexperiment gerechnet. In den Simulationen wurden die am 02.02.2002 in SAPHIR gemessenen Zeitverläufe der Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{HCHO}, m)$ und $J(\text{HCHO}, r)$ und der Temperatur (Abb. C.2 im Anhang C) verwendet. Die Konzentration des Wasserdampfes betrug $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Alle Modellläufe simulierten einen Experimentzeitraum von 4.5 h, beginnend um 10:33 UT (Szenarien IP1 und IP2, Tabelle C.4, Anhang C). Für die Modellierung wurde das photochemische Boxmodell mit RACM-MIM2 (Kapitel 2.4) benutzt. Die Kammerquelle $Q(\text{HONO})$ wurde in der Form von Gleichung (4.12) verwendet (Kapitel 4.3).

NO_x -Abhängigkeit der OH Konzentration

Die Bilanz des Isoprens in den Experimenten in SAPHIR ist:

$$-\frac{d[\text{ISO}]}{dt} = (k_{2.3.5}[\text{O}_3] + k_{2.3.1}[\text{OH}] + k_{\text{verd}})[\text{ISO}] \quad (7.1)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.1}$ und der Produktausbeuten von MACR und MVK muss sichergestellt werden, dass die Reaktion des Isoprens mit OH der alleinige Abbaupfad des Isoprens ist. Eine weitere Voraussetzung ist, dass die OH-Konzentration weit über den Nachweisgrenzen der Messinstrumente LIF und DOAS liegen. Daraus ergibt sich für die OH-Konzentration im Experiment ein unterer Schwellenwert der OH-Konzentration von $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ OH}$ ($\approx 5 \times \text{OH-Nachweisgrenze(LIF)}$).

Im Experiment soll eine Gasmischung aus Ozon, Isopren, NO und Wasserdampf in synthetischer Luft dem Tageslicht ausgesetzt werden. OH-Radikale werden durch die Photolyse des Ozons im UV ($\lambda < 345 \text{ nm}$) und die anschließende Reaktion des angeregten O^1D Atoms mit Wasserdampf erzeugt. Weiteres OH wird aus der Photolyse von HONO ($\lambda < 400 \text{ nm}$), welches aus den Teflonwänden in die Kammer ausgast, erzeugt. Die bekannte OH- NO_x -Abhängigkeit (Kapitel 2.2) wird für dieses Tageslichtexperiment zur Isoprenoxidation mit einer Monte Carlo Analyse untersucht. In der Monte Carlo Analyse wurde die Anfangskonzentration von NO_x im Bereich von 10 pptv bis 6 ppbv variiert. Der Tagesgang aller gemessenen Photolysefrequenzen wurde im Experimentzeitraum in jeder Simulation von 0.1 - 2.0 skaliert.

Numerische Simulationsexperimente wurden mit anfänglichen Mischungsverhältnissen von 3 ppbv Isopren und 40 ppbv Ozon gerechnet (Szenario IP1, Tabelle C.4, Anhang C). Das Maximum der Konzentration-Zeit-Verläufe des OH ($[\text{OH}]_{\text{max}}$) wurde aus jeder der 2000 Modellrechnungen bestimmt. Das anfängliche Mischungsverhältnis von NO_x blieb während der Simulationszeit nahezu unverändert. Abbildung 7.1 zeigt die Abhängigkeit der maximalen OH-Konzentration vom anfänglichen Mischungsverhältnis des NO_x bei gleichzeitiger Variation der Zeitverläufe der Photolysefrequenzen. Ein große Bandbreite des $[\text{OH}]_{\text{max}}$ mit einem Maximum bei $[\text{NO}_x](0) \approx 2 \text{ ppbv}$ ist zu erkennen. Das Experiment

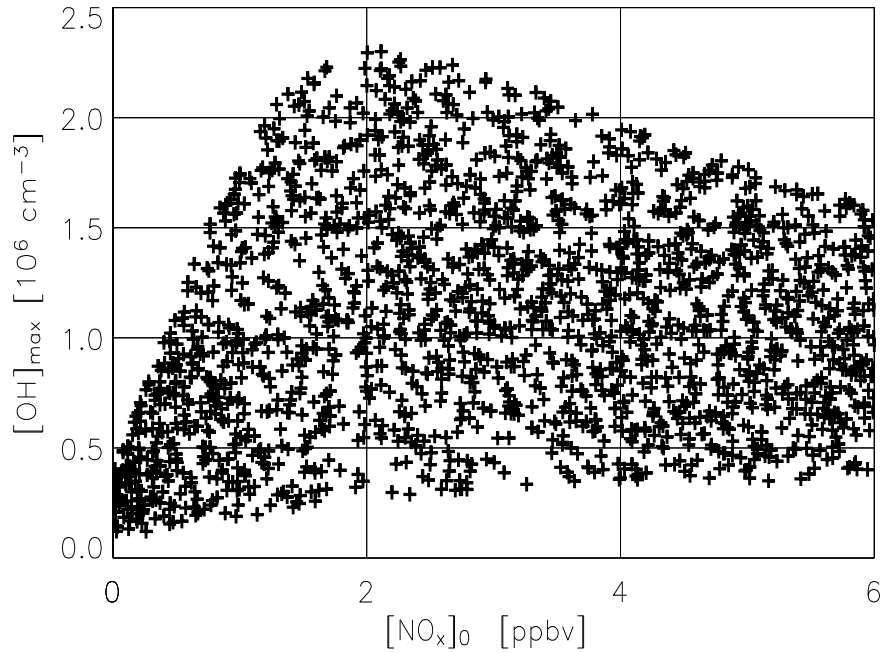
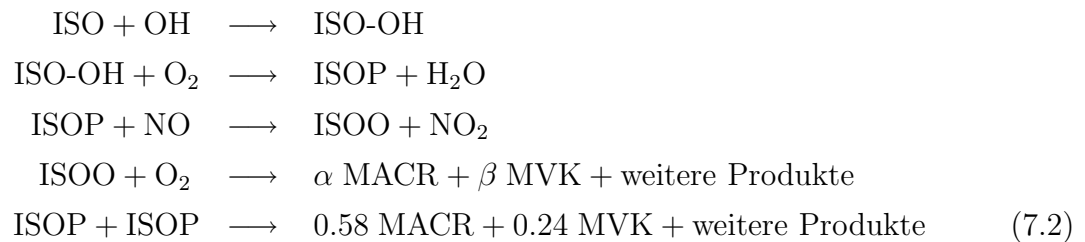


Abbildung 7.1: Maximale OH-Konzentrationen aus simulierten Zeitverläufen des OH bei variierenden Photolysefrequenzen und NO_x aus 2000 Modellrechnungen einer Monte Carlo Studie. Jede Simulation begann mit 3 ppbv Isopren und 40 ppbv O_3 und berechnete einen Zeitraum von 4.5 h (Szenario IP1, Tabelle C.4, Verwendung von RACM-MIM2). Die große Bandbreite für $[\text{OH}]_{\max}$ wird durch die Variation der Photolysefrequenzen erzeugt. Das Maximum befindet sich bei $[\text{NO}_x](0) \approx 2$ ppbv und einem Skalierungsfaktor von ≈ 2 für die gemessenen Photolysefrequenzen.

sollte deshalb bei günstigen meteorologischen Bedingungen, d.h. wolkenfreier Himmel und hohem solaren aktinischem Fluss stattfinden.

NO_x -Abhängigkeit des Verhältnisses MVK/MACR

Die Bildung von MACR und MVK in der Oxidation des Isoprens mit OH kann wie folgt zusammengefasst werden:



Aus der Reaktionskette ist ersichtlich, dass diese Produkte zum einen durch Reaktion

der Isoprenperoxiradikale (ISOP) mit NO und zum anderen aus den Selbst- und Kreuzreaktionen der Isoprenperoxiradikale entstehen. In einer Vorabuntersuchung wurde die Abhängigkeiten des Verhältnisses MVK/MACR vom Anfangsmischungsverhältnis von Isopren, O₃ und NO_x sowie vom Zeitverlauf der Photolysefrequenzen, der Temperatur und der Feuchte ermittelt. Dabei wurde eine lineare Abhängigkeit des Verhältnisses von der Photolysefrequenz und eine stark nichtlineare vom NO_x-Mischungsverhältnis gefunden. Für die anderen Größen wurden im untersuchten Variationsbereich (Tab C.5) keine Abhängigkeiten gefunden.

Zur Untersuchung des gemeinsamen Einflusses der Photolysefrequenzen und der Anfangskonzentration des NO_x auf MVK/MACR wurden in einer weiteren Monte Carlo Studie 2000 Modellsimulationen mit zufälliger Variation des Anfangsmischungsverhältnisses von NO_x (10 pptv - 15 ppbv) und gleichzeitiger zufälliger Skalierung der Photolysefrequenzen (0.1 - 2.0) berechnet. Abweichend von der uniformen Verteilung wurde für NO_x eine logarithmische Gleichverteilung gewählt. Die Anfangsbedingungen der numerischen Simulationsexperimente waren 6 ppbv Isopren und 40 ppbv O₃ (Szenario IP2, Tabelle C.4, Anhang C). Abbildung C.4 im Anhang C zeigt, dass der Parameterraum durch das Verfahren der zufälligen Stichprobenauswahl für diese Untersuchung gut abgedeckt war. Das Verhältnis MVK/MACR wurde aus den jeweiligen modellierten Konzentrations-Zeitverläufen [MVK](*t*) und [MACR](*t*) am Ende des Simulationszeitraums ermittelt. Die so gewonnenen Werte für MVK/MACR sind in Abb. 7.2 gegen das anfängliche Mischungsverhältnis von NO_x aufgetragen. Ein starker Anstieg von MVK/MACR ist zwischen 10 pptv und 2 ppbv NO_x zu erkennen. Dieser Anstieg kann mit der Tatsache erklärt werden, dass nur bei geringen Mischungsverhältnissen von NO (< 50 pptv) eine Selbstreaktion der Isoprenperoxiradikale nach R 2.3.4 erfolgen kann. Diese Rekombinationsreaktion führt zu einer höheren Produktausbeute des MACR gegenüber dem MVK. Mit ansteigendem NO wird die Wahrscheinlichkeit der Reaktion des Isoprenperoxiradikals mit NO höher, in der MVK mit höherer Ausbeute gebildet wird. Im Bereich > 2ppbv bis circa 12 ppbv NO_x ist die Abhängigkeit des MVK/MACR vom anfänglichen NO_x gering. Bei sehr hohen NO_x-Mischungsverhältnissen wird der Einfluss der Reaktion des Isopren mit O₃ (R 2.3.5) sichtbar. In dieser Reaktion wird mehr MACR als MVK gebildet. Daher nimmt das mittlere Verhältnis von MVK/MACR bei [NO_x](0) > 12 ppbv wieder ab.

Ableitung eines experimentellen Design

Die Kombination der Ergebnisse der Monte Carlo Studien ergibt ein optimales Design für Experimente zur Isoprenoxidation bei Tageslicht. Das Maximum in Abbildung 7.1 liegt bei [NO_x](0) = 2 ppbv und einem Skalierungsfaktor von 2 für die Photolysefrequenzen. Bei diesen Bedingungen wird zugleich ein Wert von MVK/MACR erreicht, der in einem vom NO_x unabhängigen Wertebereich liegt (2 - 12 ppbv, Abb. 7.2). Demnach ist die Belichtung einer Gasmischung von 3 ppbv Isopren, 40 ppbv O₃, 2 ppbv NO_x und $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ in synthetische Luft bei Photolysefrequenzen von $J(\text{NO}_2)$ von durchschnittlich $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ am besten geeignet, um sowohl die Geschwindigkeitskonstante des OH mit Isopren als auch

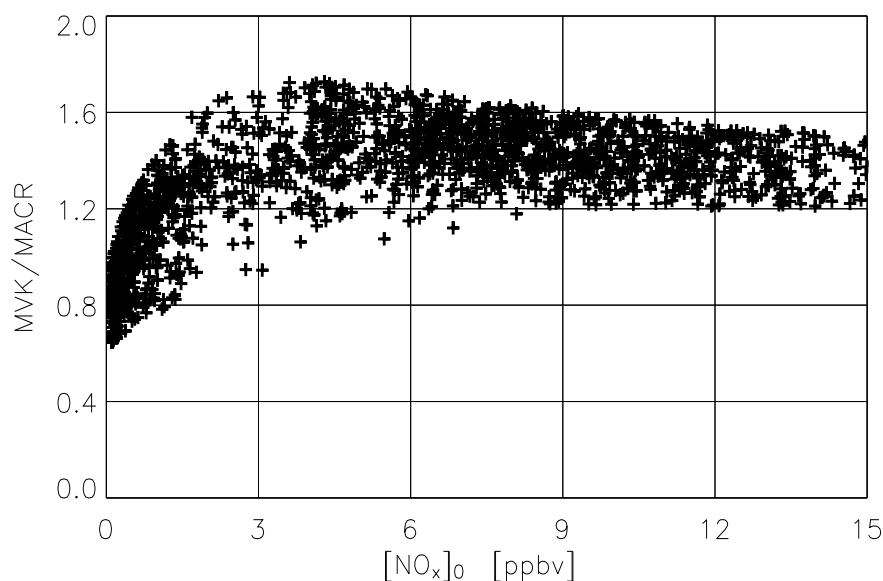


Abbildung 7.2: Verhältnis MVK/MACR aus simulierten Zeitverläufen des OH bei variierender Photolysefrequenz und NO_x aus 2000 Modellrechnungen einer Monte Carlo Studie. Jede Simulation begann mit 6 ppbv Isopren und 40 ppbv O_3 und berechnete einen Zeitraum von 4.5 h (Szenario IP2, Tabelle C.4, Verwendung von RACM-MIM2). Die Bandbreite wird durch die Variation der Photolysefrequenzen erzeugt. Alle gemessenen Photolysefrequenzen wurden in der jeweiligen Simulation mit dem selben Skalierungsfaktor belegt.

Tabelle 7.1: Experimente zur OH-induzierten Oxidation des Isopren in SAPHIR.

Nr.	[ISO](0) [ppbv]	[O ₃](0) [ppbv]	J(NO ₂) ¹ [s ⁻¹]	[NO] _{mw} ¹ [pptv]	[OH] Messung	Beginn (UT)
A	3.4	40	0.0034	170	LIF	10:00
B	5.7	40	0.0026	380	LIF	09:20
C	2.7	40	0.0030	220	LIF, DOAS	09:35

¹ Arithmetischer Mittelwert der Messung.

die relativen Produktausbeuten von MACR und MVK aus der Reaktion des ISOP mit NO zu bestimmen. In Tabelle 7.1 und D.5 sind die tatsächlichen Experimentbedingungen gezeigt. Während die anfänglichen Mischungsverhältnisse für Isopren, O_3 und NO_x genau vorgegeben werden können, ist die aktinische Strahlung natürlichen Schwankungen unterlegen. Eine Einschränkung der Richtigkeit des experimentellen Designs ist die hohe Unsicherheit der Quellstärke für salpetrige Säure ($Q(\text{HONO})$). Es hat sich gezeigt, dass die Kammerquelle von HONO bei feuchten Bedingungen vom Modell (Gleichung (4.12))

unterschätzt wurde (siehe Kapitel 5.2.3). Ein höhere $Q(\text{HONO})$ bringt gleichzeitig zusätzliches NO_x und OH Radikale in das Reaktionssystem. Durch die Zufuhr von OH-Radikalen kann aber auch der geringere aktinische Strahlungsfluss ausgeglichen werden.

7.1.2 Experimente zur Ozonolyse von Isopren

Die in der Reaktion zwischen O_3 und Isopren mit einer Ausbeute von ≈ 0.25 [Atkinson *et al.* (1992), Paulson *et al.* (1999), Neeb und Moortgat (1999)] gebildeten OH-Radikale können im Experiment in Konkurrenz zur Reaktion des O_3 mit Isopren treten und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2,3,5}$ erheblich stören. In den meisten kinetischen Studien zur Ozonolyse von Isopren wurde Kohlenmonoxid (CO) im Überschuss zugegeben, um entstehendes OH abzufangen [Gutbrod *et al.* (1997)]. Experimente zur Ozonolyse wurden in der abgedunkelten Kammer durchgeführt. In die synthetische Luft, die zusätzlich 500 ppmv CO enthielt, wurden circa 5 - 21 ppbv Isopren injiziert. Es wurde eine homogene Durchmischung des Isoprens in der Kammer abgewartet und mehrere Messpunkte mit der GC-Analytik aufgenommen. Anschließend wurden 20 - 120 ppbv O_3 zugegeben. Durch Messung des NO_x wurde sichergestellt, dass das Mischungsverhältnis des NO_x stets < 200 pptv war. Die Experimente sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Messungen der Konzentrationen von O_3 , NO_x , Feuchte und Temperatur sowie die Anfangskonzentration von Isopren (kurz vor der O_3 -Zugabe) der Experimente D - F wurden als Eingabedaten für Modellsimulationen (siehe Tabelle D.4, Anhang D) verwendet, in denen der mittleren Anteile einzelner Destruktionsraten für Isopren am Gesamtabbau bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in der Anhangstabelle D.1 gezeigt.

Tabelle 7.2: Experimente zur Ozonolyse von Isopren in SAPHIR.

Nr.	[ISO](0) [ppbv]	[O ₃](0) [ppbv]	[NO] _x (max.) ¹ [pptv]	[H ₂ O] ²	Dauer [h]
D	4.5	87	30	7×10^{-4}	12
E	21.4	20	80	3×10^{-5}	9
F	15.5	61	172	5.5×10^{-3}	12

¹ Maximaler Wert der Messung.

² Absolute Feuchte, Angabe als Mischungsverhältnis (arithm. Mittelwert).

7.2 Ergebnisse kinetischer Studien

Reaktion des O_3 mit Isopren

Im Experiment zur Ozonolyse des Isoprens ist die Reaktion des OH mit Isopren durch Zugabe von 500 ppmv CO unterdrückt, und die formale Integration von Gl. (7.1) ergibt

die zeitabhängige Isoprenkonzentration:

$$[\text{ISO}](t) = [\text{ISO}](0) \times \exp \left(- \int (k_{2.3.5}[\text{O}_3] + k_{\text{verd}}) dt \right) \quad (7.3)$$

Der Zusammenhang zwischen der in SAPHIR experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{2.3.5}$ der Reaktion des Isopren mit Ozon (R 2.3.5) und der im photochemischen Modell verwendeten Geschwindigkeitskonstanten $k_{2.3.5}^m$ wird durch den Skalierungsfaktor $f_{2.3.5}$ ausgedrückt,

$$f_{2.3.5} = \frac{k_{2.3.5}}{k_{2.3.5}^m} \quad (7.4)$$

Die Gleichung (7.3) wird wie folgt umgeschrieben:

$$\ln[\text{ISO}](t) = \ln[\text{ISO}](0) - f_{2.3.5} \int_0^t k_{2.3.5}^m [\text{O}_3] dt - \int_0^t k_{\text{verd}} dt \quad (7.5)$$

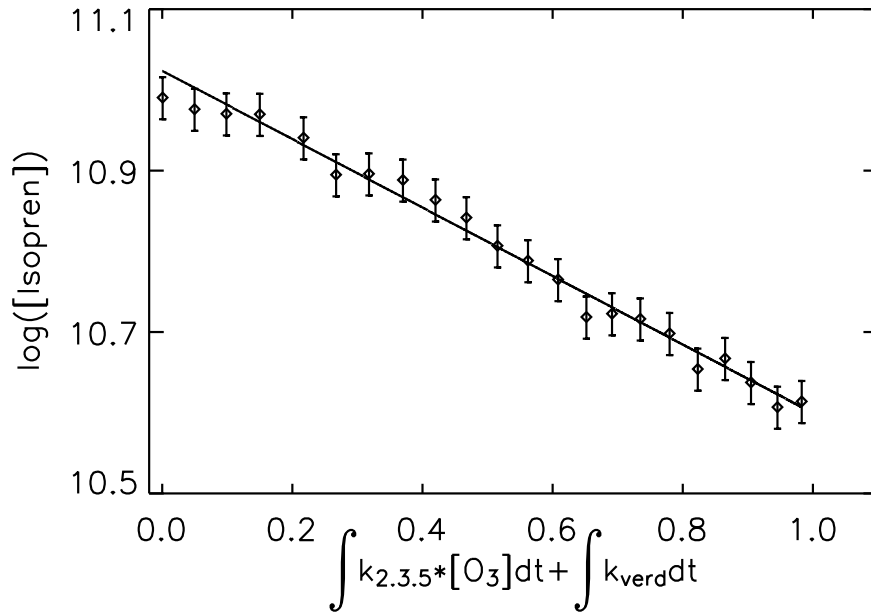


Abbildung 7.3: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Isoprens mit O_3 , $k_{2.3.5}$, aus der Messung von Isopren, O_3 und dem Experimentfluss k_{verd} . Messungen der Isoprenkonzentration (logarithmische Darstellung, Basis 10) sind als Rauten gezeigt. Die Fehlerbalken kennzeichnen die experimentelle 2σ Standardabweichung. Die durchgezogene Linie ist die lineare Regressionsgerade der Isoprenkonzentration gegen die Summe der Integrale $\int k_{2.3.5}[\text{O}_3]dt$ und $\int k_{\text{verd}}dt$. Da die Rate der Verdünnung des Isoprens signifikant zum Isoprenverlust beiträgt, ist es nicht möglich $f_{2.3.5}$ direkt aus der Steigung der Regressionsgerade zu bestimmen. Der Skalierungsfaktor $f_{2.3.5}$ wird aus der Lösung von (7.5) unter Verwendung der gemessenen Daten für O_3 und k_{verd} erhalten.

Die bestimmten Integrale in Gl. (7.5) wurden numerisch aus den gemessenen Daten von O_3 and k_{verd} bestimmt. Der Skalierungsfaktor $f_{2.3.5}$ kann aus der Steigung der linearen Regressionsgerade der logarithmisch dargestellten Isoprenkonzentration gegen das Integral $\int k_{2.3.5}[O_3]dt$ bestimmt werden (siehe Abb. 7.3). Durch Zugabe von 8.5 ppbv n-Pentan konnte in Experiment F der Skalierungsfaktor für k_{verd} bestimmt werden. Da n-Pentan als gesättigter Kohlenwasserstoff nicht mit O_3 reagiert und im Experiment nur verdünnt wird, gilt:

$$\ln[\text{n-Pentan}](t) = \ln[\text{n-Pentan}](0) - f_{verd} \int_0^t k_{verd} dt \quad (7.6)$$

Für Experiment F ist $f_{verd} = 1.17$. In D betrug der Anteil der Verdünnung am Isoprenabbau nur 25 % (Tab D.1). In D und E wurde f_{verd} aus der Abnahme der Isoprenkonzentration vor der Ozonzugabe ermittelt. Zur Bestimmung von $f_{2.3.5}$ nach Gl. (7.5) wurde der Skalierungsfaktor der Verdünnung, f_{verd} , berücksichtigt. In den Experimenten D - F (Tab. 7.2 und Tab. D.4) wurde aus Gleichung (7.5) jeweils der gleiche Skalierungsfaktor, $f_{2.3.5} = 0.98$, ermittelt. Die in den Experimenten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der O_3 -Isopren Reaktion ($k_{2.3.5}$) sind in Tabelle 7.3 gezeigt. Die erhaltenen Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem von *Atkinson* (1994) empfohlenen Wert. In der experimentellen Arbeit von *Grosjean und Grosjean* (1996) wird bei 286.3 K ein Wert von $8.6 \pm 0.3 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ für $k_{2.3.5}$ angegeben. Dieser stimmt im Rahmen der Fehler mit dem in Experiment D ermittelten Wert überein. Durch die Zugabe von 500 ppmv CO sind Nebenreaktionen von CO mit O_3 oder Isopren vorstellbar. Die homogene Gasphasenreaktion des CO mit O_3 ,



ist sehr langsam ($k_{7.2.1} < 4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$, [*Arin und Warneck* (1972)]) und daher unbedeutend für das Reaktionssystem. Bei 90 ppbv O_3 und 500 ppmv CO ist die Reaktionsrate für R 7.2.1 sehr klein ($< 5.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) im Vergleich zur Rate der Reaktion des O_3 mit Isopren (durchschnittlich $9.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$). Zudem wurde zur Bestimmung von $k_{2.3.5}$ die

Tabelle 7.3: Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.5}$ der O_3 -Isopren Reaktion aus Experimenten D - F.

Exp.	$k_{2.3.5}(T_e)^{1,2,3}$	f_1	$T_e \pm \sigma \text{ [K]}^2$
D	$(9.6 \pm 0.7) \times 10^{-18}$	0.98 ± 0.08	286 ± 0.2
E	$(9.4 \pm 3.3) \times 10^{-18}$	0.98 ± 0.34	285 ± 1.6
F	$(8.9 \pm 2.0) \times 10^{-18}$	0.98 ± 0.22	283 ± 0.4

¹ Einheit von k ist $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

² T_e ist mittlere Temperatur bei den Experimenten, Angabe der 1σ Standardabweichung.

³ Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten siehe Tabelle D.7.

Messung von O_3 verwendet. Eine Reaktion zwischen Isopren und CO ist unwahrscheinlich und in chemischen Datenbanken wie [NIST (2000)] gibt es dafür keine Hinweise. Der von Horie und Moortgat (1998) diskutierte Einfluss der Bildung von OH in sekundären Reaktionen (zum Beispiel der Reaktion des O_3 mit HO_2 , R 2.2.9) bei der Ozonolyse von Alkenen wurde in den Experimenten durch Modellsimulationen überprüft. Modellsimulationen ergaben, dass die OH-Konzentration in den Experimenten sehr gering war (typischerweise $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$). Der Anteil der Reaktion des OH mit Isopren am gesamten Isoprenabbau wurde im Modell zu $< 1 \%$ berechnet (siehe Tab. D.1). Ein Einfluss von OH-Radikalen auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Isopren mit O_3 ist damit vernachlässigbar klein.

Tabelle 7.4: Geschwindigkeitskonstante von Isopren in der Reaktion mit O_3 . Vergleich mit Literaturwerten, Angaben in $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$.

diese Arbeit ¹	Literatur
$(9.6 \pm 1.4) \times 10^{-18}$	$(9.7 \pm 2.2) \times 10^{-18}$ ² Atkinson (1994)
	$(8.6 \pm 0.3) \times 10^{-18}$ ³ Grosjean und Grosjean (1996)
	$(10.1 \pm 2.5) \times 10^{-18}$ ⁴ Khamaganov und Hites (2001)

¹ Mittelwert, mit der empfohlenen Temperaturabhängigkeit aus Atkinson (1994) für 286 K berechnet.

² Empfehlung, berechnet für 286 K.

³ Bestimmung bei 286 K.

⁴ Berechnung mit der Temperaturabhängigkeit von Khamaganov und Hites (2001) für 286 K.

Reaktion des OH mit Isopren

Die Messung der zeitabhängigen Konzentrationen von O_3 , Isopren, OH und dem Experimentfluss in den Kammerexperimenten sind nach (Gl. (7.1)) folglich ausreichend, um die Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.1}$ der Reaktion von Isopren mit OH zu bestimmen. Von den durchgeführten Experimenten zur OH-induzierten Oxidation des Isopren (Tab 7.1) wurde Experiment C zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.1}$ gewählt, da hier zusätzlich zur OH-Messung des LIF-Instruments eine Messung mit dem DOAS-Instrument vorlag. Die gute Übereinstimmung der Messung der Konzentration des OH-Radikals zwischen beiden Instrumenten im Experiment C verringert die Unsicherheit bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante (Abb. D.2 im Anhang). Aus der Rattengleichung (7.1) kann die zeitabhängige Konzentration des Isopren wie folgt ausgedrückt werden:

$$\ln[\text{ISO}](t) = \ln[\text{ISO}](0) - f_{2.3.1} \int_0^t k_{2.3.1}^m [\text{OH}] dt - \int_0^t (k_{2.3.5} [\text{O}_3] + k_{\text{verd}}) dt \quad (7.7)$$

mit

$$f_{2.3.1} = \frac{k_{2.3.1}}{k_{2.3.1}^m} \quad (7.8)$$

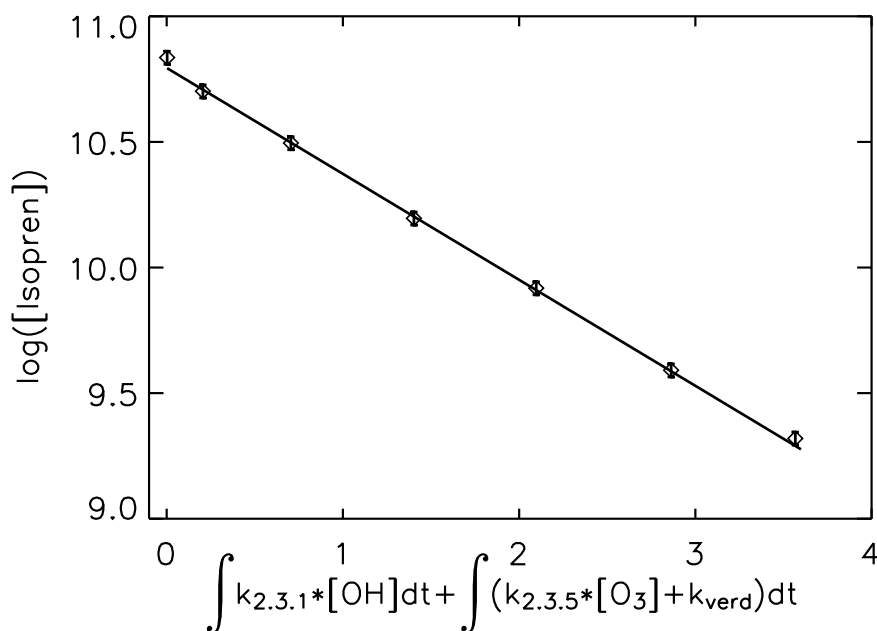


Abbildung 7.4: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH mit Isopren, $k_{2.3.1}$, aus Messungen von Isopren (Rauten) und OH (LIF Instrument). Auftragung des dekadischen Logarithmus der Isoprenkonzentration gegen die Summe der Integrale $k_{2.3.1}[\text{OH}]$ und $(k_{2.3.5}[\text{O}_3] + k_{\text{verd}})$. Die Messungen des Isopren sind mit einem Fehlerbalken versehen, der die 2σ Standardabweichung der GC Analyse anzeigt. Der Abbau von Isopren durch die Reaktion mit O_3 und durch Verdünnung beträgt nur 2 % bzw. 0.6 % und ist daher vernachlässigbar klein. Der Skalierungsfaktor $f_{2.3.1}$ kann folglich aus der Steigung der Regressionsgerade ermittelt werden und beträgt 0.97.

Gleichung (7.7) wurde verwendet, um die Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.1}$ aus den Messungen von Isopren, OH, O_3 und dem Experimentfluss zu bestimmen; $f_{2.3.1}$ ist der Skalierungsfaktor der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des OH mit Isopren. Zur Berechnung von $k_{2.3.1}$ wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.5}$ mit $f_{2.3.5}$ skaliert. Aus Experiment C ergab sich der Skalierungsfaktor $f_{2.3.1} = 0.97$ (siehe Abb. (7.4)). Der experimentell bestimmte Wert von $k_{2.3.1}$ beträgt $(10.0 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 294 K. Die angegebene Unsicherheit ist die 2σ Standardabweichung der linearen Regression. Der systematische Fehler von $k_{2.3.1}$ wurde auf 10 % abgeschätzt und basiert auf der absoluten Genauigkeit der OH-Messung durch LIF. Der Wert von $k_{2.3.1}$ ist folglich in guter Übereinstimmung mit dem von *Atkinson* (1994) empfohlenen Wert von $(10.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 294 K. Wenn der 2σ Fehler der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des OH-Radikals mit Isopren berücksichtigt wird, stimmt das Ergebnis nicht mit dem um 15 % niedrigerem Wert von *Campuzano-Jost et al.* (2000) überein (siehe Tabelle 7.5). Zusammen mit den meisten in der Empfehlung von *Atkinson* (1994) angegebenen Untersuchungen verringert der in dieser Arbeit gefundene Wert die mit die-

ser atmosphärisch bedeutsamen Reaktion verbundenen Unsicherheit. Die bei atmosphärischen Konzentrationen durchgeführte kinetische Studien zur Oxidation von Isopren in der Atmosphären-Simulationskammer ist in Übereinstimmung mit Laboruntersuchungen, bei denen um mehrere Größenordnungen höhere Reaktantkonzentrationen eingesetzt wurden.

Tabelle 7.5: Geschwindigkeitskonstante von Isopren in der Reaktion mit OH. Vergleich mit Literaturwerten, Angaben in $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$.

diese Arbeit	Literatur
$(10.0 \pm 1.2) \times 10^{-11}$	$(10.2 \pm 0.4) \times 10^{-11}$ ¹ <i>Atkinson</i> (1994)
	$(11.0 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ ² <i>Stevens et al.</i> (1999)
	$(8.4 \pm 0.2) \times 10^{-11}$ ³ <i>Campuzano-Jost et al.</i> (2000)
	$(10.3 \pm 1.3) \times 10^{-11}$ ³ <i>Gill und Hites</i> (2002)

¹ Empfehlung, berechnet für 294 K.

² Absolute Bestimmung mit OH-Messung, bei 298 K und 2 Torr.

³ Absolute Bestimmung mit OH-Messung, bei 294 K und 760 Torr.

7.3 Produkte der Isoprenoxidation mit OH

Bei mittleren NO-Mischungsverhältnissen (50 - 500 pptv) wird die zeitabhängige Konzentration des MVK und MACR gemäß Modellsimulationen (Tabelle D.5) durch die Bildungsrate der Reaktion des Isoprenperoxiradikals mit NO bestimmt (R 2.3.2b). Der photochemische Abbau von MACR und MVK erfolgt in den Experimenten hauptsächlich mit dem OH-Radikal:



und



Die chemische Bilanz für MACR und MVK in den Experimenten A - C im Rahmen des verwendeten Mechanismus wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{d[\text{MACR}]}{dt} = \alpha k_{2.3.2c}[\text{ISOP}][\text{NO}] - k_{7.3.2}[\text{MACR}][\text{OH}] \quad (7.9)$$

$$\frac{d[\text{MVK}]}{dt} = \beta k_{2.3.2c}[\text{ISOP}][\text{NO}] - k_{7.3.3}[\text{MVK}][\text{OH}] \quad (7.10)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.2c}$ der Reaktion des ISOP mit NO beträgt in RACM-MIM2 $8.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bei 298 K [gemäß *Pöschl et al.* (2000), *Saunders et al.* (2003) und *Geiger et al.* (2003)]. Dieser Wert ist um Faktor 2 größer als die in RACM [*Stockwell et al.*

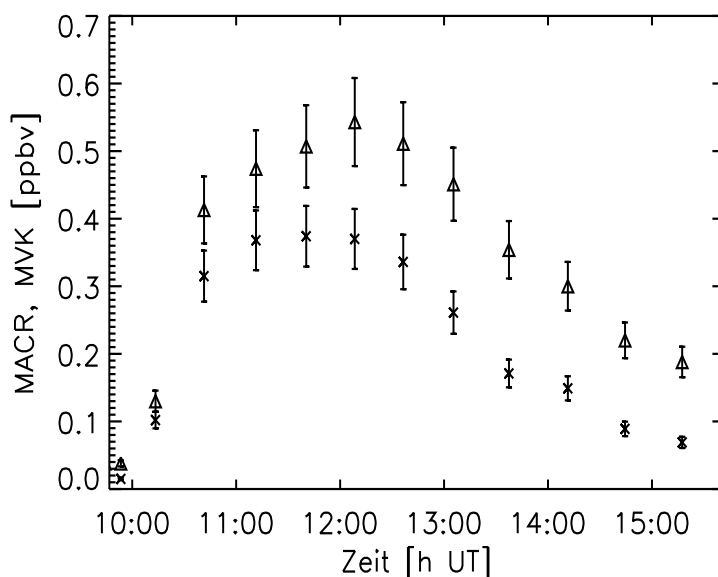


Abbildung 7.5: Zeitverlauf der Konzentration von MACR (×) und MVK (Δ) in Experiment C (Tab. 7.1) zur Bestimmung der Produktausbeuten und der Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktion mit OH. Fehlerbalken kennzeichnen einen relativen Fehler von 12 % (2 σ Standardabweichung).

(1997)] verwendete Geschwindigkeitskonstante. Die Bilanz des ISOP bei dem in diesen Experimenten verwendeten NO-Mischungsverhältnissen ist unter Zusammenfassung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion des OH mit Isopren, R 2.3.1a, und der anschließenden schnellen Reaktion R 2.3.1b:

$$\frac{d[\text{ISOP}]}{dt} = k_{2.3.1}[\text{ISO}][\text{OH}] - k_{2.3.2c}[\text{ISOP}][\text{NO}] \quad (7.11)$$

Mit der Annahme eines „steady state“ für ISOP ($\frac{d[\text{ISOP}]}{dt} = 0$), der in den Experimenten bereits nach 1 min erfüllt war, kann durch Einsetzen von [ISOP] in die Gleichungen (7.9) und (7.10) gezeigt werden, dass die Bestimmung unabhängig von der Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2.3.2c}$ erfolgen kann. Messungen der Konzentrations-Zeitverläufe von MVK und MACR (siehe Abb. 7.5, Experiment C) wurden verwendet, um die relativen Produktausbeuten von MACR und MVK (α und β) in der Reaktion des NO mit dem Isoprenperoxiradikal (R 2.3.2b) und zugleich die Geschwindigkeitskonstanten $k_{7.3.2}$ und $k_{7.3.3}$ der Reaktion des OH-Radikals mit diesen Carbonylen zu bestimmen. Mit Modellsimulationen wurde gezeigt, dass die Bildung von MACR und MVK in Reaktion R 2.3.2b 88 % bis 97 % der mittleren gesamten Produktionsrate dieser Substanzen darstellt. Die Bildung aus der Reaktion des Isopren mit O_3 ist in diesen Experimenten von untergeordneter Bedeutung. Da die zeitabhängige Konzentration von MACR und MVK von zwei Parametern (für MACR sind das α und $k_{7.3.2}$) abhängt, kann die Produktausbeute durch

Ermittlung der χ^2 -Minima anhand der Konzentration-Zeitprofile von MACR und MVK im Experiment nach Gleichung (5.4) bestimmt werden. Da aufgrund der Bilanzgleichungen (7.9) und (7.10) eine unabhängige Bestimmung der Parameter für die Substanzen erfolgen kann, wurden getrennte χ^2 -Minimierungen für MACR und MVK durchgeführt. Für die Minimierung wurde das gesamte Messintervall (siehe Abbildung 7.5) verwendet (Simulationsbedingungen siehe Tabelle D.5, Anhang D). Für das chemische System des MACR und MVK kann $\chi_N^2(\text{MACR})$ sowie $\chi_N^2(\text{MVK})$ in einem Isoliniendiagramm dargestellt werden (siehe Abb. 7.6). Ein gut definiertes elliptisches Gebiet um das χ^2 -Minimum ermöglicht in beiden Fällen die Bestimmung der Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten. Für Experiment C ist das Residuum (berechnet in Analogie zu Gl. (6.13)) von MACR und MVK für die in der χ^2 -Minimierung gefundenen Werte der Skalierungsfaktoren in Abbildung D.3, Anhang D, gezeigt. Die Messdaten werden im Rahmen ihrer 2σ Standardabweichung gut angepasst.

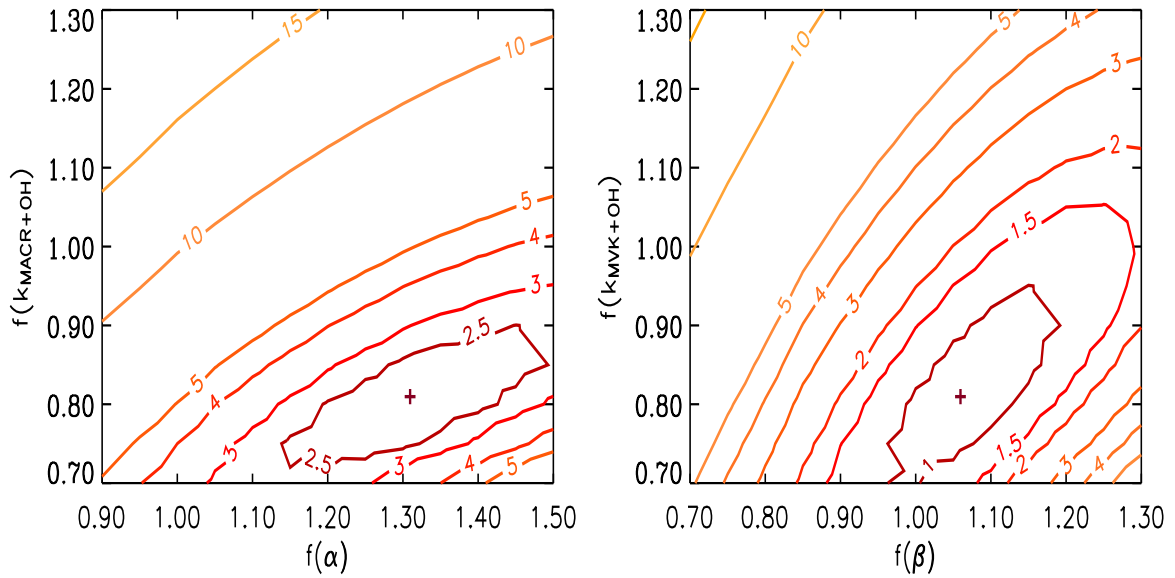


Abbildung 7.6: Isoliniendiagramm der χ^2 -Minimierung für MACR (links) und MVK (rechts) in Experiment C. Produktausbeuten wurden mit den Skalierungsfaktoren f_α beziehungsweise f_β iterativ im Bereich von $\pm 50\%$ und die Skalierungsfaktoren der Geschwindigkeitskonstanten $f_{7.3.2}$ beziehungsweise $f_{7.3.3}$ mit OH im Bereich von $\pm 30\%$ variiert. Die Schrittweite der Iteration betrug je $\Delta f = 0.05$. Der Minimumbereich ist durch eine elliptische Region eingegrenzt. Abweichungen von der elliptischen Form des Minimumbereichs sind auf numerische Artefakte zurückzuführen. Das Kreuz kennzeichnet das ermittelte Minimum ($\chi_N^2 \approx 1$). Berechnung mit RACM-MIM2.

Tabelle 7.6: Produktausbeuten α , β und Geschwindigkeitskonstanten $k_{7.3.2}$, $k_{7.3.3}$ von MACR und MVK in der OH-induzierten Isoprenoxidation in Anwesenheit von NO_x (Mittelwerte des NO_x siehe Tab. 7.1).

Param. p	Exp.	f(Exp.) ²	f ^{2,3}	Ergebnis	Modell
α	A	$1.10^{+0.12}_{-0.14}$	1.27 ± 0.31	0.28 ± 0.07	0.22
	B	$1.40^{+0.18}_{-0.14}$			
	C	$1.30^{+0.12}_{-0.14}$			
β	A	$1.05^{+0.10}_{-0.14}$	1.08 ± 0.18	0.37 ± 0.06	0.34
	B	$1.15^{+0.12}_{-0.12}$			
	C	$1.05^{+0.04}_{-0.10}$			
$k_{7.3.2}$ ¹	A	$0.80^{+0.12}_{-0.14}$	$0.82^{+0.10}_{-0.16}$	$(2.75^{+0.34}_{-0.54}) \times 10^{-11}$	3.35×10^{-11}
	B	$0.85^{+0.06}_{-0.10}$			
	C	$0.80^{+0.08}_{-0.08}$			
$k_{7.3.3}$ ¹	A	$1.00^{+0.04}_{-0.06}$	$0.85^{+0.19}_{-0.22}$	$(1.60^{+0.36}_{-0.42}) \times 10^{-11}$	1.88×10^{-11}
	B	$0.75^{+0.08}_{-0.12}$			
	C	$0.80^{+0.12}_{-0.12}$			

¹ Geschwindigkeitskonstanten k bei 298 K in $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$.

² Skalierungsfaktor der Parameter α , β , $k_{7.3.2}$ und $k_{7.3.3}$; Angabe mit asymmetrischen Fehlern.

³ Mittelwert der Experimente A - C, Fehlergrenzen aus den angegebenen oberen und unteren Schranken der Fehler der einzelnen Experimente. Eine Mittelwertbildung ist möglich, da die Ergebnisse einzelner Experimente im Rahmen ihrer Fehler übereinstimmen.

Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 7.6 sind die aus der χ^2 -Minimierung erhaltenen Produktausbeuten von MACR und MVK sowie ihre Geschwindigkeitskonstanten mit dem OH-Radikal in den Experimenten A - C gezeigt. Für MACR wurden um 27 % höhere und für MVK um 8 % höhere Produktausbeuten gefunden, als im Modell. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des MACR mit OH ($k_{7.3.2}$) ist um 18 %, die der Reaktion des MVK mit OH ($k_{7.3.3}$) um 15 % niedriger als die Empfehlung von *Atkinson* (1994) (im RACM-MIM2 enthalten). Von *Atkinson* (1994) wird $k_{7.3.2}$ eine Unsicherheit von 25 % zugeordnet. Die in dieser Arbeit gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei atmosphärischen Konzentrationen der beteiligten Reaktanten befinden sich an der unteren Grenze des Bereichs der Literaturwerte (Tabelle 7.7). Für $k_{7.3.2}$ liegen die angegebenen Werte im Bereich von circa $(3 - 4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Der in dieser Arbeit gefundene Wert für $k_{7.3.2}$ stimmt sehr gut mit der von *Gierczak et al.* (1997) durch OH-Messung mittels gepulster laserinduzierter Fluoreszenz ermittelten Geschwindigkeitskonstanten überein. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des OH-Radikals mit MVK ($k_{7.3.3}$) liegt der

Tabelle 7.7: Geschwindigkeitskonstanten von MACR und MVK in der Reaktion mit OH. Vergleich mit Literaturwerten, Angabe in $k(298\text{ K}) \times 10^{11}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Reaktion	diese Arbeit (MW) ¹	Literatur	
		Wert	
k(MACR + OH)	$2.75^{+0.34}_{-0.54}$	3.14 ± 0.49 ²	<i>Kleindienst et al.</i> (1982)
		3.39 ± 0.27 ³	<i>Atkinson et al.</i> (1983)
		4.09 ± 0.32 ³	<i>Edney et al.</i> (1986)
		2.79 ± 0.12 ²	<i>Gierczak et al.</i> (1997)
		3.23 ± 0.36 ²	<i>Chuong und Stevens</i> (2003)
k(MVK + OH)	$1.60^{+0.36}_{-0.42}$	1.58 ³	<i>Cox et al.</i> (1980)
		1.79 ± 0.28 ²	<i>Kleindienst et al.</i> (1982)
		2.24 ± 0.16 ³	<i>Atkinson et al.</i> (1983)
		2.03 ± 0.17 ²	<i>Gierczak et al.</i> (1997)
		1.73 ± 0.21 ²	<i>Chuong und Stevens</i> (2003)

¹ Mittelwert.

² Absolute Bestimmung, OH-Messung.

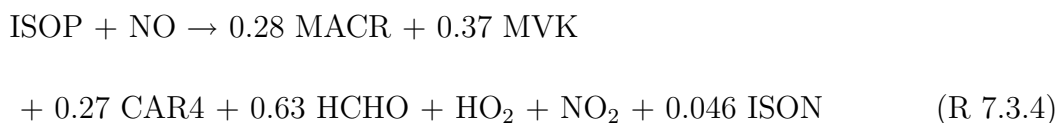
³ Relative Bestimmungsmethode, k normiert anhand der Empfehlung von *Atkinson* (1994) für die Geschwindigkeitskonstante der jeweils verwendeten Referenzsubstanz.

Tabelle 7.8: Relative Produktausbeuten von MACR und MVK in der Reaktion des Isopren mit OH in Anwesenheit von NO. Vergleich mit Literaturwerten.

Substanz	diese Arbeit (MW)	Literatur	
		Wert	
MACR	0.28 ± 0.07	0.42 ± 0.05	<i>Gu et al.</i> (1985)
		0.21 ± 0.05	<i>Tuazon und Atkinson</i> (1990)
		0.25 ± 0.03	<i>Paulson et al.</i> (1992)
		0.22 ± 0.02	<i>Miyoshi et al.</i> (1994)
		0.18 ± 0.01	<i>Ruppert und Becker</i> (2000)
		0.28 ± 0.06	<i>Sprengnether et al.</i> (2002)
MVK	0.37 ± 0.06	0.49 ± 0.05	<i>Gu et al.</i> (1985)
		0.29 ± 0.07	<i>Tuazon und Atkinson</i> (1990)
		0.36 ± 0.04	<i>Paulson et al.</i> (1992)
		0.34 ± 0.05	<i>Miyoshi et al.</i> (1994)
		0.29 ± 0.02	<i>Ruppert und Becker</i> (2000)
		0.44 ± 0.04	<i>Sprengnether et al.</i> (2002)

Bereich der Literaturwerte bei $(1.5 - 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Der hier ermittelte Wert für $k_{7.3.3}$ ist nahezu identisch mit der relativen Bestimmung von *Cox et al.* (1980). In Tabelle 7.8 ist ein Vergleich der aus dem Mittelwert der Experimente A - C gefundenen relativen Produktausbeuten für MACR und MVK mit bisherigen Bestimmungen zu sehen. Für MACR sind in der Literatur Werte von 0.18 - 0.42, für MVK von 0.29 - 0.49 gegeben. Die in dieser Arbeit gefundenen Produktausbeuten stimmen im Rahmen der Fehler mit Ausnahme der Studie von *Gu et al.* (1985) gut mit bisherigen Werten überein. In der Arbeit von *Gu et al.* (1985) wurde MACR und MVK in Gasmischungen aus NO, Methylnitrit (CH_3ONO) und Isopren, die mit einer künstlichen Lichtquelle bestrahlt wurden, gemessen. Aus der Photolyse des Methylnitrit wurden in diesen Experimenten OH-Radikale generiert. Die Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ in Experimenten dieser Art wurde von *Paulson et al.* (1992) nachgewiesen. In der Reaktion von $\text{O}(^3\text{P})$ mit Isopren werden diese Carbonyle nicht gebildet. Der damit verbundene Isoprenverlust beeinträchtigt die Bestimmung der Produktausbeuten. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur OH-Oxidation von Isopren (Tabelle 7.1) betrug die typische Konzentration von $\text{O}(^3\text{P})$ $3 \times 10^3 \text{ cm}^3$. Daraus berechnet sich eine Rate für die $\text{O}(^3\text{P})$ -Isopren Reaktion von ungefähr $3.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (bei $k = 3.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). Im Vergleich zur Rate der Reaktion des Isoprens mit OH ($(2 - 3) \times 10^7 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) ist die $\text{O}(^3\text{P})$ -Isopren Reaktion in den vorgestellten Experimenten vernachlässigbar. Diese unerwünschte Nebenreaktion zeigt, wie wichtig die Untersuchung der Photooxidation von Isopren bei atmosphärischen Konzentrationen der Reaktanten ist. Aus den in dieser Arbeit bestimmten mittleren Produktausbeuten von MACR und MVK (α, β) kann Reaktion R 7.3.2c ergänzt werden.

Zum Ausgleich der Kohlenstoffbilanz (siehe Tab. B.10) wurde die relative Produktausbeute für CAR4 (γ) entsprechend der höheren Ausbeuten von MACR und MVK verringert. Die Zusammenfassung von R 7.3.2a - c ergibt dann (siehe auch Reaktion K2 in Tabelle B.9):



Mit den in dieser Arbeit bestimmten Mittelwerten der Produktausbeuten (α und β) und Geschwindigkeitskonstanten der Isoprenoxidation ($k_{2.3.1}$, $k_{2.3.5}$, $k_{7.3.2}$ und $k_{7.3.3}$) wurde eine Modellierung von Experiment C durchgeführt, wobei Messungen der Konzentration von NO, NO_2 , O_3 , HCHO, OH, HO_2 und Photolysefrequenzen als Modelleingabe verwendet wurden (Simulation ISC0, Tabelle D.6, Anhang D). In Abbildung 7.7 ist der Konzentrationszeitverlauf der Messung von MACR und MVK mit 2σ Standardabweichung und die Modellierung mit unverändertem RACM-MIM2 (gestrichelte Linie) gezeigt. Die Verwendung der experimentell bestimmten Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten mit OH im Modell ergibt die durchgezogene Linie. Die neuen Werte beschreiben den zeitlichen Konzentrationsverlauf von MACR und MVK im Rahmen der gegebenen experimentellen Fehler sehr gut. Beim MVK gibt es allerdings bei den beiden Messpunkten

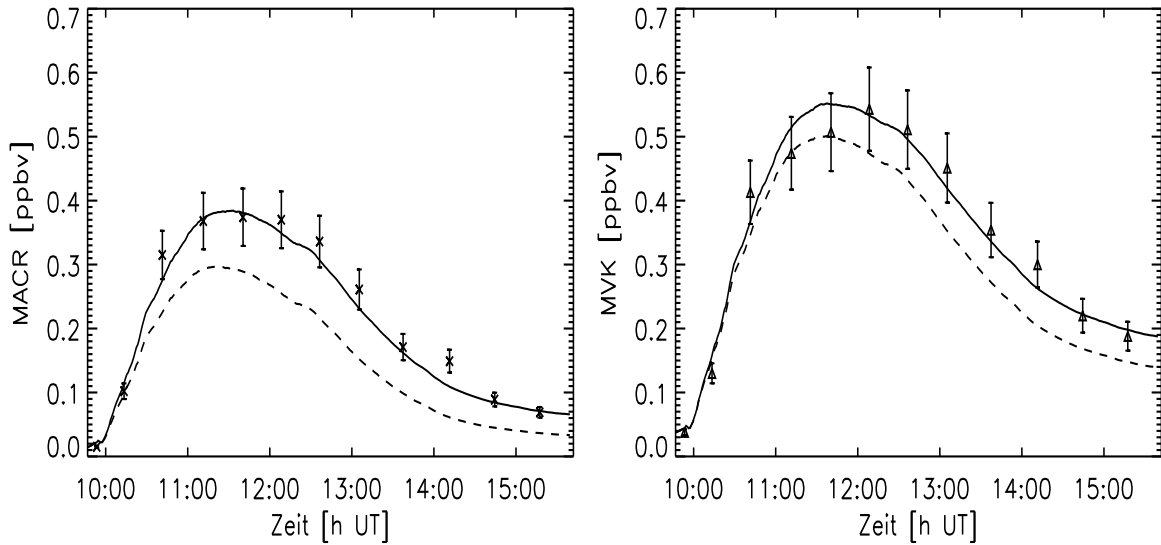


Abbildung 7.7: Zeitverläufe der Konzentrationen von MACR (links) und MVK (rechts) in Experiment C (Tab. 7.1). Fehlerbalken kennzeichnen einen relativen Fehler der gemessenen Konzentrationen von 12 % (2σ Standardabweichung). Modellierung mit RACM-MIM2 (gestrichelte Linie) und RACM-MIM2 mit Verwendung der Ergebnisse dieser Arbeit für Produktausbeuten (α , β) und Geschwindigkeitskonstanten ($k_{2.3.1}$, $k_{2.3.5}$, $k_{7.3.2}$, $k_{7.3.3}$), dargestellt als durchgezogene Linie (Simulation ISC0, Tabelle D.6, Anhang D).

zwischen 11:00 und 12:00 UT eine systematische Abweichung zwischen Modellkurve und Messung, die weder durch den systematischen Fehler der Messung [Komenda et al. (2003)] noch durch den Fehler bei der Mittelung zwischen den drei Experimenten (siehe Tab. 7.6) erklärt werden können. Im Rahmen der gegebenen relativen Fehler der MVK-Messung ist die Modellkurve jedoch in Übereinstimmung mit den genannten Datenpunkten. Die gute Beschreibung des Zeitverhaltens ist auch ein Hinweis für die Richtigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k_{2.3.2c}$ der Reaktion des ISOP mit NO.

7.4 Bilanz des OH-Radikals

In Experiment C wurde beispielhaft die Radikalbilanz für das gemessene OH mit Modellsimulationen untersucht. Es wurden Modellsimulationen durchgeführt, wobei Messungen der Konzentrationen von ISO, MACR, MVK, NO, NO₂, O₃, HCHO und die Photolysefrequenzen sowie die meteorologischen Parameter als Eingabe verwendet wurden (Simulation ISC2, Tabelle D.6, Anhang D). Die zeitabhängige Konzentration des OH-Radikals ist definiert durch:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = P_{\text{OH}} - D_{\text{OH}}[\text{OH}] \quad (7.12)$$

wobei P_{OH} die Produktionsraten und $D_{OH}[OH]$ die OH-Destruktionsraten sind. Die Bildung von OH erfolgt in Experiment C zu verschiedenen Anteilen durch

1. die Kammerquelle von HONO und anschließende Photolyse der HONO;
2. Ozonphotolyse und anschließende Reaktion des $O(^1D)$ mit H_2O (nach Gl. (2.46));
3. Regenerierung aus der Reaktion des HO_2 mit NO.

Abbildung 7.8 (linkes Teilbild) zeigt die große Bedeutung der HONO-Kammerquelle für die OH-Produktion in diesem Experiment, welche im Mittel um circa Faktor 7 höher als die primäre OH-Produktion aus der Ozonphotolyse ist. Wichtigste OH-Senke ist die Reaktion des Isopren mit OH gefolgt von der Summe der Reaktionsraten der primären Oxidationsprodukte mit OH (rechtes Teilbild). Ungefähr gleiche mittlere Raten haben die Reaktionen von NO_2 und HCHO mit OH. Das Ergebnis unterstreicht die Bedeutung der ungesättigten Carbonyle als wichtige OH-Senken.

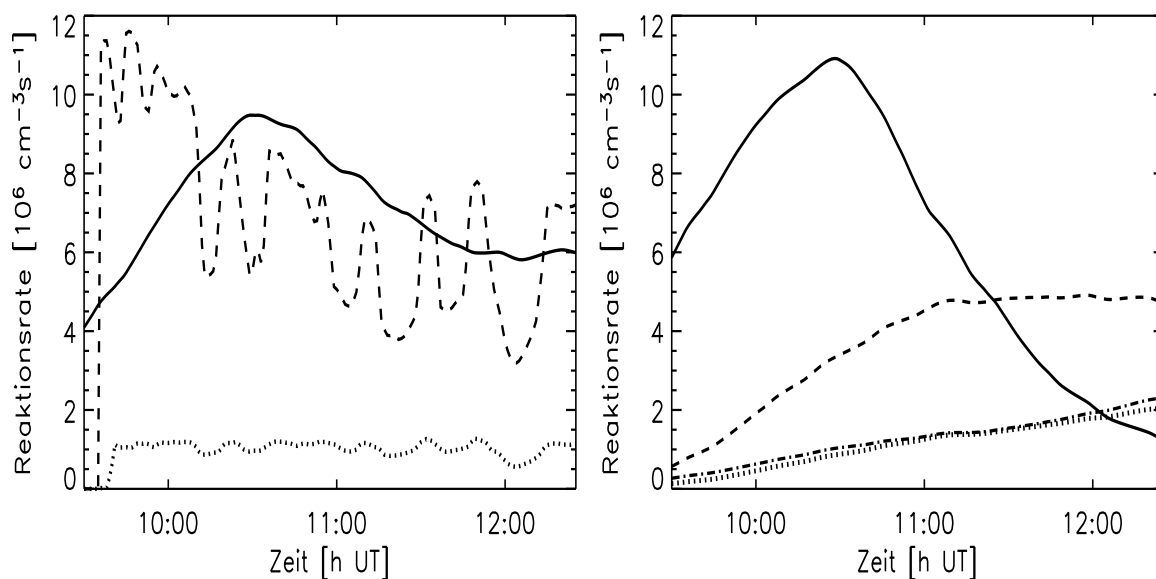


Abbildung 7.8: Modellerte Produktions- und Destruktionsraten für OH in Experiment C (geglättet), berechnet mit RACM-MIM2.

Links: OH-Produktionsraten. Wichtigste primäre OH-Bildung durch HONO-Photolyse (R 5.2.1, gestrichelt); OH-Produktion durch Ozonphotolyse (nach Gl. (2.46), gepunktet); Reaktion von HO_2 mit NO (R 2.2.8, durchgezogen). Rechts: OH-Destruktionsraten (nur dargestellt, wenn mittlere Rate $> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Wichtigste Senke ist die Reaktion von Isopren mit OH (R 2.3.1, durchgezogen); gefolgt von der Summe der Reaktionsraten des MACR, MVK und CAR4 mit OH (gestrichelt); ungefähr gleich groß sind die Raten des NO_2 (R 4.2.3, Strich-Punkt) und des HCHO (R 1.1.1, gepunktet) mit OH.

7.5 Einfluss auf die Chemie der Troposphäre

Basierend auf RACM-MIM [Geiger *et al.* (2003)], einem Mechanismus zur Beschreibung des troposphärischen Isoprenabbaus, wurde in dieser Arbeit eine detaillierte Beschreibung der Produkte der Isoprenoxidation eingeführt (RACM-MIM2). Experimente zur Isoprenoxidation bei Tageslicht in der Atmosphären-Simulationskammer ergaben Änderungen der Produktausbeuten von ungesättigten Carbonylen und den Geschwindigkeitskonstanten in ihrer Reaktion mit dem OH-Radikal ($k_{7.3.2}$ und $k_{7.3.3}$). Die Auswirkungen der gefundenen mechanistischen Ergebnisse auf die Chemie der Troposphäre wird in diesem Abschnitt untersucht. Es wurden Modellsimulationen mit dem in der Literatur gut eingeführten Szenario PLUME durchgeführt [Kuhn *et al.* (1998) und Poppe *et al.* (2001)]. PLUME beschreibt eine mittelstark verunreinigte Luftmasse mit anthropogenen Emissionen verschiedener VOC und von NO_x (siehe Tabelle C.2). Zusätzlich zu den anthropogenen Emissionen wurden Isoprenemissionen hinzugefügt. Diese sind nur bei Sonnenlicht eingeschaltet und betragen 0.57 ppbv h^{-1} . Dies entspricht näherungsweise der von Lamb *et al.* (1993) gefundenen Lichtabhängigkeit der Isoprenemission. Das Szenario beschreibt somit die photochemische Situation einer anthropogen belasteten Luftmasse die über einem Waldgebiet Emissionen von Isopren aufnimmt.

Es wurden Modellsimulationen für eine Dauer von 5 Tagen (120 h) mit RACM, RACM-MIM2 und dem RACM-MIM2 mit den in dieser Arbeit ermittelten Produktausbeuten und den Geschwindigkeitskonstanten $k_{7.3.2}$ und $k_{7.3.3}$ [RACM-MIM2(neu)] durchgeführt. Die in RACM-MIM2(neu) eingeführten Änderungen sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst.

Tabelle 7.9: Zusammenfassung der neuen kinetischen Parameter in RACM-MIM2(neu) im Vergleich mit RACM-MIM2.

Version	α	β	γ ¹	$k_{7.3.2}$ ²	$k_{7.3.3}$ ²
RACM-MIM2	0.22	0.34	0.34	3.35×10^{-11}	1.88×10^{-11}
RACM-MIM2(neu) ³	0.28	0.37	0.27	2.75×10^{-11}	1.60×10^{-11}

¹ Relative Produktausbeute von CAR4; berechnet unter Erhaltung der C-Bilanz.

² Geschwindigkeitskonstante bei 298 K in $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$.

³ RACM-MIM2 mit den in dieser Arbeit bestimmten Produktausbeuten (α , β) und Geschwindigkeitskonstanten ($k_{7.3.2}$, $k_{7.3.3}$) von MACR und MVK (Tabelle B.9).

Mechanistische Unterschiede zwischen RACM-MIM und RACM

Eine wichtige Neuerung des RACM-MIM2 ist die Einführung einer ausführlicheren Behandlung der Reaktionsprodukte der Isoprenoxidation. In Abbildung 7.9 sind nur geringfügige Änderungen der Mischungsverhältnisse von Ozon und NO_2 gegenüber RACM

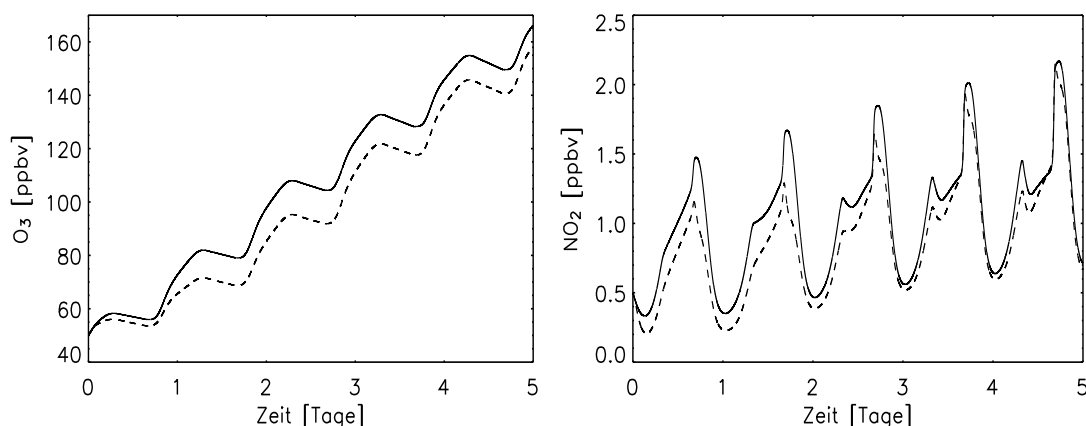


Abbildung 7.9: Modellerte Zeitverläufe der Konzentration von O_3 und NO_2 im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen; RACM (—) und RACM-MIM2 (- - -). Die Temperatur beträgt 288.15 K.

zu sehen. In der Simulation mit RACM-MIM2 erfolgt eine Abnahme der Ozonkonzentration um circa 7 % gegenüber RACM. Es wird vermutet, dass dieser Unterschied auf die unterschiedliche Behandlung der PAN-Bildung aus Isopren in beiden Mechanismen zurückzuführen ist. Von *Geiger et al.* (2003) wurde eine neue, dem PAN verwandte Substanz, MPAN, eingeführt, die in der OH-induzierten Oxidation von Isopren entsteht. MPAN ist eine Substanzklasse, die Peroximethacryloynitrat und andere höhere Peroxiacylnitrate der Isoprenoxidation repräsentiert. MPAN wird in der Reaktion der Peroxiradikale der ungesättigten Carbonyle, MACP, mit NO_2 gebildet. Das gesamte PAN (PAN_{gesamt} , Summe aus PAN, TPAN und MPAN) ist im RACM-MIM2 deutlich erhöht (Abb. 7.10, unten rechts). MPAN stellt in RACM-MIM2 eine wichtige temporäre Senke für NO_2 dar und führt zu einer Abnahme des NO_2 -Mischungsverhältnisses gegenüber RACM (Abb. 7.9, rechts). Bei Temperaturen unterhalb von 283 K hat PAN eine Lebenszeit von mehreren Tagen. Bei diesen Temperaturen fungiert PAN als eine temporäre NO_x -Senke und ermöglicht den Transport von NO_x in unbelastete Regionen [*Nielsen et al.* (1981)]. In wärmeren Gebieten zerfällt PAN in freie Radikale und NO_2 und führt zur Verstärkung der photochemischen Ozonbildung. Die Bildung von PAN ist daher ein guter Indikator für photochemischen Smog.

Ein weiterer Unterschied der Mechanismen ist der Zeitverlauf der Summe der Isoprenperoxiradikale, ISOP. In RACM-MIM2 ist die ISOP-Konzentration im Vergleich mit RACM (Abb. 7.10, oben links) um etwa die Hälfte verringert. Im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen liegt das NO -Mischungsverhältnis bei beiden Mechanismen tagsüber zwischen 100 und 200 pptv. Isoprenperoxiradikale reagieren daher fast ausschließlich mit NO . Eine Erklärung für die Abnahme der ISOP-Konzentration ist die im RACM-MIM2 um einen

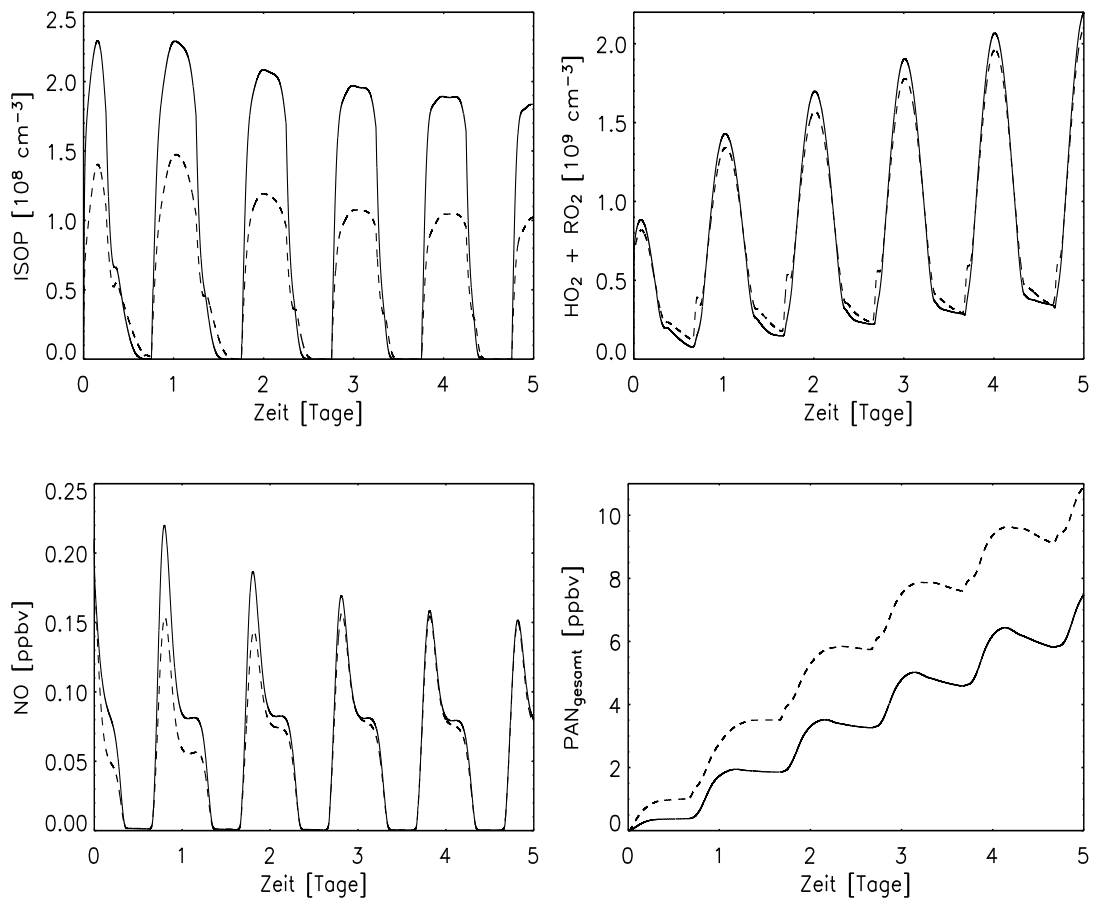


Abbildung 7.10: Modellierte Zeitverläufe der Konzentration von ISOP, $(\text{HO}_2 + \text{RO}_2)$, NO und $\text{PAN}_{\text{gesamt}}$ im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen; RACM (—) und RACM-MIM2 (- - -). Die Temperatur beträgt 288.15 K.

Faktor 2 gegenüber RACM erhöhte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von ISOP mit NO (R 2.3.2). Der große Unterschied der ISOP-Konzentration wirkt sich jedoch nicht auf die zusätzliche Ozonbildung (siehe Kapitel 2.2) aus, da die Summe der Peroxiradikale, $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$, im Vergleich mit RACM weitgehend unverändert ist (Abb. 7.10, oben rechts).

Relevanz der experimentellen Befunde

Die Auswirkung der in Tabelle 7.9 zusammengefassten Änderungen der Produktausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten von MACR und MVK konnten durch Vergleich von RACM-MIM2(neu) mit RACM-MIM2 erkannt werden. In Abbildung 7.11 unten links ist eine deutliche Zunahme der OH-Konzentration bei Verwendung von RACM-MIM2(neu) zu erkennen. Am zweiten Tag der Simulation beträgt diese 20 % und stellt einen messba-

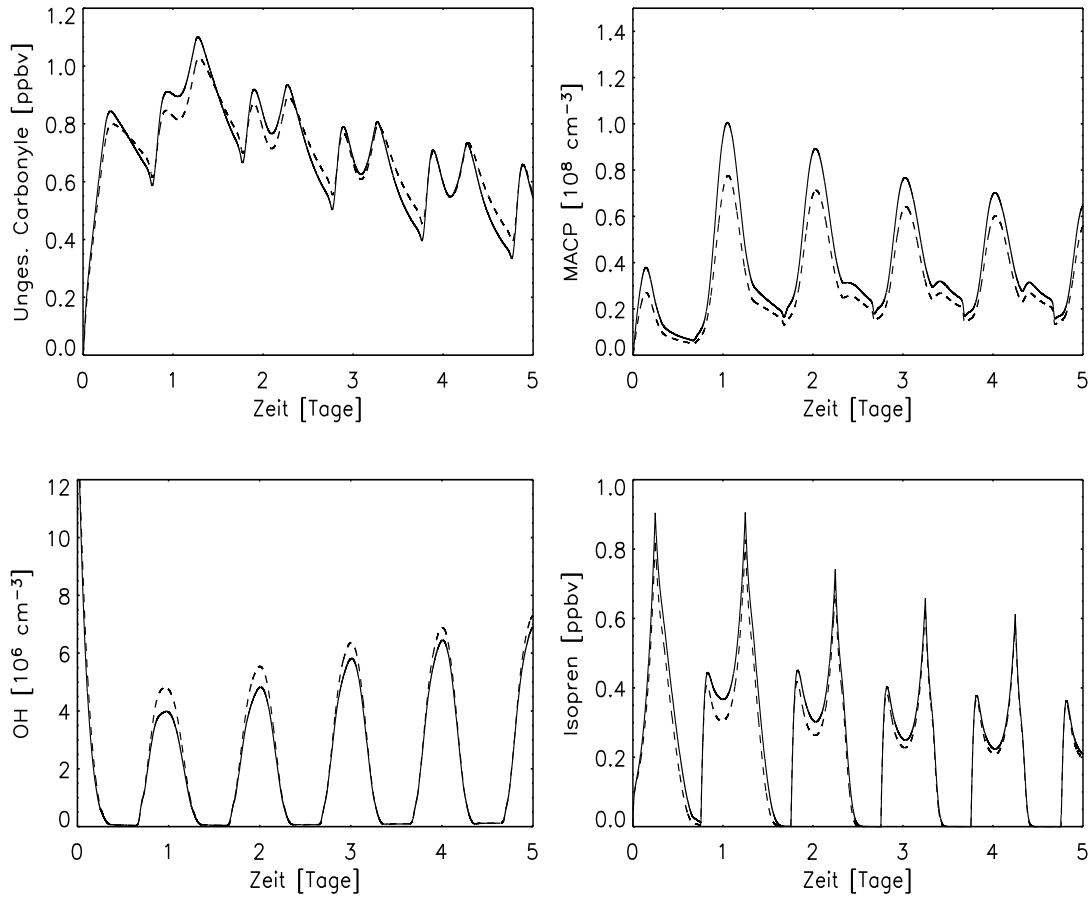


Abbildung 7.11: Modellerte Zeitverläufe der Konzentration von Isopren, ungesättigten Carbonylen (Summe aus MACR, MVK und CAR4), MACP und OH im Szenario PLUME mit Isoprenemissionen; RACM-MIM2 (—) und RACM-MIM2(neu) (- - -).

ren Unterschied dar ($1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ OH). Die Erhöhung der OH-Konzentration wirkt sich auf den gesamten durch das OH-Radikal induzierten Abbau von Spurengasen aus. Dies führt auch zu einer Abnahme des Mischungsverhältnisses von Isopren (Abb. 7.11, unten rechts), da der Abbau von Isopren durch das OH-Radikal größer wird. Die Zunahme der OH-Konzentration bewirkt eine allgemeine Erhöhung der OH-Reaktivität der durch OH oxidierten Substanzen. Die Reaktivität gegenüber der Reaktion mit dem OH-Radikal (hier als OH-Reaktivität, rkt , bezeichnet) kann in Anlehnung an *Middleton et al.* (1990) und *Stockwell et al.* (1990) wie folgt ausgedrückt werden,

$$rkt_X = k_r \int [\text{OH}] dt \quad (7.13)$$

wobei k_r die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der Substanz mit OH

sind. Die Zunahme der OH-Konzentration und der OH-Reaktivität kann auf die in RACM-MIM2(neu) eingeführten Änderungen zurückgeführt werden. In Abbildung 7.11 oben links ist zu erkennen, dass die Änderungen nur geringfügige Auswirkungen auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Summe ungesättigter Carbonyle haben. In den Reaktionen der ungesättigten Carbonyle mit OH entsteht das Peroxiradikal MACP. Die Konzentration von MACP ist deutlich erniedrigt (um circa 25 %, Abb. 7.11 oben rechts). Ursache dafür ist die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von MACR und MVK mit dem OH-Radikal. Das Szenario reagiert sehr sensitiv auf Änderungen der Reaktivität von ungesättigten Carbonylen der Isoprenoxidation gegenüber dem OH-Radikal. In einem bewaldeten Reinluftgebiet (Idaho Hill, USA) wurde der Anteil von Oxidationsprodukten des Isopren und von Monoterpenen am gesamten OH-Verlust mit 18.5 % abgeschätzt [McKeen *et al.* (1997)]. Die gefundenen Änderungen unterstreichen die Bedeutung von MACR und MVK als wichtige Senken für OH-Radikale.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei aktuelle Gegenstände der atmosphärisch-chemischen Forschung, Kammerquellen, der photochemische Abbau von Formaldehyd und die Gasphasenoxidation des Isoprens in der Jülicher Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR untersucht.

- Experimente zu Kammerquellen in SAPHIR haben folgende Erkenntnisse erbracht:
 - In der trockenen mit Reinluft befüllten Kammer wird bei beginnender Belichtung ein Prozess in Gang gesetzt, der zur Bildung von Formaldehyd in der Gasphase führt. Die Kammerquelle von Formaldehyd zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Beleuchtung. Die Quellstärke lässt sich als Funktion von Temperatur und der Photolysefrequenz des NO_2 parametrisieren. Die Quellstärke beträgt typischerweise $0.35 \pm 0.1 \text{ ppbv h}^{-1}$.
 - Es wurde ein Mechanismus zur Erklärung der Kammerquelle für salpetrige Säure postuliert. Dieser steht im Einklang mit der beobachteten Feuchte- und Lichtabhängigkeit der HONO-Bildung.
- Experimente zum photochemischen Abbau von Formaldehyd haben folgende Erkenntnisse erbracht:
 - In einem Experiment mit hohem CO-Mischungsverhältnis konnte aus dem photolytischen Abbau von Formaldehyd die mit dem Spektralradiometer gemessene Gesamtphotolysefrequenz des Formaldehyds bestätigt werden.
 - Die Photolysefrequenz des HCHO im radikalischen Kanal wurde aus der Bilanz der HO_x -Radikale mit einem um 20 % niedrigeren Wert bestimmt, als diese durch spektralradiometrische Messung und dem Absorptionsquerschnitt der Literatur gegeben ist. Da der gefundene Wert mit einem hohen Fehler behaftet ist (15 %), sind weitere Experimente notwendig, um das Ergebnis abzusichern.
 - Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Formaldehyds mit dem OH-Radikal wurde in einem Tageslicht-Experiment bestimmt. Der experimentell aus der Messung des Formaldehyds und des OH-Radikals bestimmte Wert der

Geschwindigkeitskonstante ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.

- Experimente zur Gasphasenoxidation des Isopren mit dem OH-Radikal und mit Ozon führten zu folgenden Ergebnissen:
 - Die Untersuchung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Isopren mit OH erfolgte aus den Messungen beider Reaktanten und der Messung von O_3 nach einer Kinetik zweiter Ordnung. Die Bestimmung führte im Rahmen der Fehler zu einem der Literaturempfehlung vergleichbaren Wert.
 - Aus Experimenten mit im Überschuss zugesetztem CO wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Isoprens mit O_3 bestimmt. Im Rahmen der Unsicherheiten ist der gefundene Wert, $(9.6 \pm 1.4) \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (bei 286 K), im Einklang mit der Empfehlung von *Atkinson* (1994).
 - In den genannten Experimenten wurden die Produktausbeuten von Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) bestimmt. Bei der OH-induzierten Oxidation des Isopren in Anwesenheit von NO_x wurden 5 - 40 % höhere Produktausbeuten als in der Literatur gefunden.
 - Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der ungesättigten Carbonyle mit dem OH-Radikal ergab gegenüber der Literatur um ≈ 20 % niedrigere Werte.
 - Modellrechnungen, die auf den in dieser Arbeit gefundenen Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten und Produktausbeuten ungesättigter Carbonyle basieren, zeigten in einem Szenario, das die photochemische Situation einer anthropogen belasteten Luftmasse über einem Waldgebiet repräsentiert, eine deutliche Erhöhung der OH-Konzentration um bis zu $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Damit verbunden war eine Zunahme der OH-Reaktivität aller mit OH reagierenden Spurengase.
- Folgende Befunde der durchgeführten Experimente erfordern weitere Untersuchungen:
 - Die Untersuchung des Experiments zum radikalischen Kanal der Photolyse von HCHO wurde mit zwei Methoden vorgenommen. In diesem Experiment konnte die NO_x -Bilanz des Modells den beobachteten Zeitverlauf des NO_x -Mischungsverhältnisses nicht erklären. Dies wurde auf eine zusätzliche Quelle für NO_x zurückgeführt. Weitere Experimente zur mechanistischen Erklärung dieser Quelle sind zur Interpretation von Experimenten, die mit Hilfe der NO_x -Bilanz ausgewertet werden sollen, erforderlich.
 - Da die Reaktion des Isoprens mit O_3 in der Nacht wichtig ist, sollten Produktausbeuten von MACR und MVK in dieser Reaktion durch weitere Experimente bestimmt werden, in denen Isopren ausschließlich durch O_3 abgebaut wird.
 - Mit dem Einbau eines Instruments zum Nachweis des NO_3 an der Kammer könnte die Oxidation des Isopren durch NO_3 untersucht werden.

Anhang A

Nomenklatur

A.1 Abkürzungsverzeichnis

ASCII	American Standard Code for Information Interchange
BET	Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (Kap. 5.2)
CBM	Carbon Bond Mechanism
CI	Criegee-Intermediat (Kap. 2.3)
CTM	Chemie-Transport Modell
DDM	Decoupled Direct Method
DOAS	Differential Optical Absorption Spectrometer
FACSIMILE	Flow and Chemistry Simulator
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FEP	Perfluorethylenpropylen
EASY	Easy AtmoSpheric chemistrY (Kap. 3.2)
GC	Gaschromatographie
GMT	Greenwich Mean Time (auch UTC genannt)
IDL	Interactiv Data Language
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
HTML	Hyper Text Markup Language
JPL	Jet Propulsary Laboratory
LHS	Latin Hypercube Sampling
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
MCM	Master Chemical Mechanism (Kap. 2.4)
MIM	Mainzer Isopren Mechanismus (Kap. 2.4)
MW	arithmetischer Mittelwert
NMKW	Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe
POCP	Photochemical Ozone Creation Potential
ppbv	parts per billion (Volumen): 10^{-9}
ppmv	parts per million (Volumen): 10^{-6}
pptv	parts per trillion (Volumen): 10^{-12}

R	Alkylradikal
R _(ads)	adsorbierte organische Substanz
R _(aq)	gelöste organische Substanz
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (Kap. 2.4)
RADM	Regional Acid Deposition Model (Kap. 2.4)
RNO _{3(ads)}	adsorbierte organische Nitrate
RO	Alkoxyradikal
RO ₂	organische Peroxiradikale
SAPHIR	Bezeichnung für die Atmosphären-Simulationskammer des ICG-II: Institut für Troposphäre des Forschungszentrums Jülich
SI	International System of Units
UT, UTC	Universal Time
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile Organic Compounds

A.2 Verwendete Symbole und Formelzeichen

α	Produktausbeute von MACR in der Reaktion des Isoprenperoxiradikal mit NO
β	Produktausbeute von MVK in der Reaktion des Isoprenperoxiradikal mit NO
γ	Produktausbeute von CAR4 in der Reaktion des Isoprenperoxiradikal mit NO
$\Delta_{des}H^{\ominus}$	Desorptionsenthalpie bei Standardbedingungen
$\Delta_{vap}H^{\ominus}$	Verdampfungsenthalpie bei Standardbedingungen
κ	Verzweigungsverhältnis der Primärproduktion des OH aus der Ozonphotolyse, Gl. (2.47)
λ	Wellenlänge
σ_X	Absorptionsquerschnitt der Substanz X
σ	Standardabweichung eines Messverfahrens
τ	Lebensdauer
ϕ_X	molekulare Quantenausbeute der Substanz X
φ	Zenithwinkel der Sonne
χ^2	χ^2 -Abweichung zwischen zwei Datensätzen, Gl. (5.4)
χ_N^2	χ^2 -Abweichung bezogen auf die Anzahl N der Messpunkte
$[], C$	Konzentration oder Mischungsverhältnis
$[](0), C(0)$	Anfangskonzentration, Anfangsmischungsverhältnis
$[](t), C(t)$	Zeitverlauf der Konzentration oder Mischungsverhältnis
d	Diffusionsstrecke in der Kammer
D	Destruktionsfrequenz
e	Index für gemessene Daten
e_j, e_X	mittlerer zufälliger Fehler einer experimentellen Bestimmung
E_a	Aktivierungsenergie, Gl. (2.29)
E_l	gesamter Fehler eines Messwertes l
f_j	Skalierungsfaktor für den Prozess j
F_λ	aktinischer Strahlungsfluss
F_c	Parameter der den Übergang von Nieder- nach Hochdruckbereich bei der termolekularen Geschwindigkeitskonstante $k(M, T)$ bestimmt, Gl. (2.41)
F_e	Experimentfluss
i	Index für Substanzen
j	Index für Prozesse
J	Photolysefrequenz
k	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
k_0	Geschwindigkeitskonstante einer termolekularen Reaktion im Niederdruckbereich, Gl. (2.43)
k_∞	Geschwindigkeitskonstante einer termolekularen Reaktion im Hochdruckbereich, Gl. (2.42)
k_D	turbulenter Eddy-Diffusionskoeffizient
$k_H(X)$	Henry-Koeffizient der Substanz X

k_{V1}, k_{V2}	Geschwindigkeitskonstanten der Senken an die Kammerwand
k_{verd}	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Verdünnung
l	Index für einen Messpunkt
L	Gehalt an Flüssigwasser
m	Index für modellierte Daten
M_X	Molekulargewicht der Substanz X
$[M]$	Konzentration der Luft
N	Gesamtanzahl der Messwerte
N_A	Avogadro Konstante
O	Oberfläche
p	Dampfdruck einer Substanz
p^*	Dampfdruck über einer Lage adsorbierter Moleküle, die sich wie eine flüssige Bulkphase verhalten, Gl. (5.8)
p_j	Modellparameter für den Prozess j
P	Produktionsrate
$Q(X)$	Quellstärke der Substanz X
r	Index für Reaktionen mit dem OH-Radikal
res	Residuum, fehlergewichtete Differenz zwischen Messwert und Vergleichswert, Gl. (6.13)
rF	relative Feuchte
rkt	Reaktivität eines Substanz, die mit OH reagiert
R	universelle Gaskonstante
s	logarithmischer Sensitivitätskoeffizient 1. Ordnung, Gl. (4.1)
S	allgemeiner Sensitivitätskoeffizient 1. Ordnung, Gl. (4.2)
t	Zeit
T	Temperatur
V	Volumen
V_{ads}	Volumen an der Kammerwand adsorbierter Moleküle, Gl. (5.7)
V_g	geometrisches Kammervolumen
V_k	effektives Kammervolumen
V_{mon}	Volumen einer Monolage Moleküle
v_z	Strömungsgeschwindigkeit in Längsrichtung der Kammer
W	Wahrscheinlichkeit
x	Index für pseudoexperimentelle Daten
X	chemische Substanz
y	Modellausgabe
z	Längsrichtung
Z	Zufallszahlenvektor
z_{rF}	fraktionelle relative Feuchte

Anhang B

Chemiemechanismen

In diesem Anhangsteil sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemiemechanismen tabellarisch zusammengefasst. Im ersten Teil wird der Basismechanismus (Kap. B.2) mit Reaktionen und Ausdrücken der Reaktionskonstanten gezeigt. Im zweiten Teil (Kap. B.3) folgt der Mechanismus RACM und die in Verbindung mit RACM eingesetzten Isoprenmodule. RACM wird in dieser Arbeit mit den in Tabelle B.4 gezeigten Parametrisierungen der Photolysereaktionen und den in Tabelle B.6 gezeigten aktualisierten Geschwindigkeitskonstanten anorganischer Reaktionen aus *DeMore et al.* (2000) verwendet. Die Berechnung nicht experimentell bestimmter Photolysfrequenzen ist im Abschnitt B.1 gezeigt.

B.1 Photolysereaktionen

An der Atmosphären-Simulationskammer werden Photolysefrequenzen der wichtigsten photolytischen Dissoziationsprozesse durch Messung des aktinischen Flusses $F_\lambda(\lambda)$ mit Spektralradiometern ermittelt. Photolysefrequenzen J_j werden aus dem gemessenen solaren aktinischen Fluss wie folgt berechnet:

$$J_j = \int \sigma_j(\lambda) \phi_j(\lambda) F_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (\text{B.1})$$

Wobei der $\sigma_i(\lambda)$ der Adsorptionsquerschnitt und $\phi_i(\lambda)$ die molekulare Quantenausbeute des jeweiligen Dissoziationsprozesses j bei der Wellenlänge λ sind. Diese molekularen Parameter werden aus der Literatur verwendet, wie bei *Kraus und Hofzumahaus* (1998) beschrieben.

Nicht gemessene Photolysefrequenzen $J(X)$ der photolytischen Prozesse der Substanzen X wurden mit Hilfe der im MCM gegebenen molekularen Parameter (L_X , M_X , N_X) als Funktion des Zenithwinkels der Sonne, φ , berechnet [nach *Jenkin et al.* (1997)]:

$$J(X) = L_X \cos(\varphi)^{M_X} \exp\left(-\frac{N_X}{\cos(\varphi)}\right) \quad (\text{B.2})$$

In einem gegebenen Experiment in SAPHIR wurde die aus Gleichung (B.2) berechnete Photolysefrequenz mit der in SAPHIR gemessenen Photolysefrequenz der Photodissozia-

tion des NO_2 ($J(\text{NO}_2)^e$) nach Gleichung (B.1) skaliert:

$$J(x) = L_X \cos(\theta)^{M_X} \exp\left(-\frac{N_X}{\cos(\varphi)}\right) \cdot \frac{J(\text{NO}_2)^e}{L_{\text{NO}_2} \cos(\theta)^{M_{\text{NO}_2}} \exp\left(-\frac{N_{\text{NO}_2}}{\cos(\varphi)}\right)} \quad (\text{B.3})$$

B.2 Basismechanismus

Der Basismechanismus wurde in dieser Arbeit zur Entwicklung von Experimententwürfen mit dem Programm SER eingesetzt. Ausserdem wurde er zur Planung und Interpretation von Experimenten zum photochemischen Abbau von Formaldehyd verwendet. Neben 31 anorganischen Reaktionen (Tab. B.2) enthält der Basismechanismus Reaktionen des troposphärischen Methanoxidation (Tab. B.3). Das Methanmodul enthält 17 Reaktionen. Dazu kommen 11 photolytische Reaktionen (Tab. B.1). Insgesamt besteht der Basismechanismus aus 60 Reaktionen. Eine Erweiterung des Basismechanismus ist das Ethanmodul mit den Reaktionen des Ethanabbaus. Alle Reaktionen und Ratenausdrücke stammen aus dem MCM und sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle B.1: Photolysereaktionen des Basismechanismus.

Nr.	Reaktion			J^1		
				L	M	N
B1	O_3	$\rightarrow$	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	6.073E-05	1.743	-0.474
B2	O_3	$\rightarrow$	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	4.775E-04	0.298	-0.080
B3	H_2O_2	$\rightarrow$	$\text{OH} + \text{OH}$	1.041E-05	0.723	-0.279
B4	NO_2	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	1.165E-02	0.244	-0.267
B5	NO_3	$\rightarrow$	$\text{NO} + \text{O}_2$	2.485E-02	0.168	-0.108
B6	NO_3	$\rightarrow$	$\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	1.747E-01	0.155	-0.125
B7	HONO	$\rightarrow$	$\text{OH} + \text{NO}$	2.644E-03	0.261	-0.288
B8	HNO_3	$\rightarrow$	$\text{OH} + \text{NO}_2$	9.312E-07	1.230	-0.307
B9	HCHO	$\rightarrow$	$\text{CO} + \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	6.073E-05	1.743	-0.4741
B10	HCHO	$\rightarrow$	$\text{H}_2 + \text{CO}$	6.073E-05	1.743	-0.4742
B11	CH_3OOH	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.165E-02	0.244	-0.2671
B12	CH_3NO_3	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	2.485E-02	0.168	-0.1081

¹ Photolysefrequenz in $[\text{s}^{-1}]$, berechnet mit den Parametern L, M und N nach Gleichung (B.2).

Tabelle B.2: Anorganische Reaktionen des Basismechanismus.

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
B13	$O(^3P) \rightarrow O_3$	$6.00E-34 \times O_2 \times M \times (T/300)^{-2.3}$
B14	$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$	$8.00E-12 \exp(-2060/T)$
B15	$O(^3P) + NO \rightarrow NO_2$	$k_0(T)=1.00E-31(T/300)^{-1.6}$ $k_\infty(T)=3.00E-11(T/300)^{0.3}$ $F_c=\exp(-T/1850)$
B16	$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$6.50E-12 \exp(120/T)$
B17	$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO_3$	$k_0(T)=9.00E-32(T/300)^{-2.0}$ $k_\infty(T)=2.20E-11$ $F_c=\exp(-T/1300)$
B18	$O(^1D) \rightarrow O(^3P)$	$1.80E-11 \times [N_2] \times \exp(110/T) + 3.20E-11 \times [O_2] \times \exp(70/T)$
B19	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.00E-12 \exp(-1400/T)$
B20	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.20E-13 \exp(-2450/T)$
B21	$NO + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	$3.30E-39 \exp(530/T) \times [O_2]$
B22	$NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$	$1.50E-11 \exp(170/T)$
B23	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	$4.50E-14 \exp(-1260/T)$
B24	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$k_0(T)=2.80E-30(T/300)^{-3.5}$ $k_\infty(T)=2.00E-12(T/300)^{0.2}$ $F_c=2.5 \exp(-1950/T) + 0.9 \exp(430/T)$
B25	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k_0(T)=1.00D-03(T/300)^{-3.5} \times \exp(-11000/T)$ $k_\infty(T)=9.70E+14(T/300)^{0.1} \times \exp(-11080/T)$ $F_c=2.5 \exp(-1950/T) + 0.9 \exp(430/T)$
B26	$O(^1D) \rightarrow OH + OH$	$2.20E-10 \times [H_2O]$
B27	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.60E-12 \exp(-940/T)$
B28	$OH + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$5.50E-12 \exp(-2000/T)$
B29	$OH + CO \rightarrow HO_2 + CO_2$	<i>spez. Konst.</i> ³
B30	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2.90E-12 \exp(-160/T)$
B31	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2 O_2$	$1.10E-14 \exp(-500/T)$
B32	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4.80E-11 \exp(250/T)$
B33	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	<i>spez. Konst.</i> ⁴

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
B34	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	$k_0(T) = 7.40\text{E-}31(T/300)^{-2.4}$ $k_\infty(T) = 3.30\text{E-}11$ $F_c = \exp(-T/1420)$
B35	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$k_0(T) = 2.40\text{E-}30(T/300)^{-3.1}$ $k_\infty(T) = 1.70\text{E-}11(T/300)^{-2.1}$ $F_c = 0.6$
B36	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.20\text{E-}11$
B37	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$3.50\text{E-}12 \exp(250/T)$
B38	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	$k_0(T) = 1.80\text{E-}31(T/300)^{-3.2}$ $k_\infty(T) = 4.70\text{E-}12$ $F_c = 0.6$
B39	$\text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_0(T) = 4.10\text{E-}05 \exp(10650/T)$ $k_\infty(T) = 5.70\text{E+}15 \exp(-11170/T)$ $F_c = 0.5$
B40	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.30\text{E-}12 \exp(380/T)$
B41	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.50\text{E-}12$
B42	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.80\text{E-}11 \exp(-390/T)$
B43	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	<i>spez. Konst.</i> ⁵

¹ Geschwindigkeitskonstanten k für Reaktionen 2. Ordnung sind $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$ und für Reaktionen 3. Ordnung $[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$.

² $k_0(T)$, $k_\infty(T)$ und F_c aus Gleichung (2.40).

³ $k = 1.50\text{E-}13 \times (1 + ((0.6 \times [M]) / (2.652\text{E+}19 \times (273/T))))$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm^{-3} .

⁴ $k = 12.3\text{E-}13 \exp(600/T) + 1.7\text{E-}33 \times [M] \times \exp(1000/T) + (3.08\text{E-}34 \exp(2820/T) + 2.66\text{E-}54 \times [M] \times \exp(3180/T)) \times \text{H}_2\text{O}$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm^{-3} .

⁵ $k = k_1 + k_2$; $k_1 = 7.20\text{E-}15 \exp(785/T)$, $k_2 = (k_3 \times [M]) / (1 + (k_3 \times [M] / k_4))$, $k_3 = 1.90\text{E-}33 \exp(725/T)$, $k_4 = 4.10\text{E-}16 \exp(1440/T)$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm^{-3} .

Tabelle B.3: Reaktionen der Methanoxidation im Basismechanismus.

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
B44	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$9.65\text{E-}20 \times T^{2.58} \times \exp(-1082/T)$
B45	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$3.00\text{E-}12 \exp(280/T) \times 0.999$
B46	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_3$	$3.00\text{E-}12 \exp(280/T) \times 0.001$
B47	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	$k_0(T) = 2.50\text{E-}30 (T/300)^{-5.5}$ $k_\infty(T) = 7.50\text{E-}12$ $F_c = 0.36$
B48	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	<i>spez. Konst.</i> ³
B49	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	$3.80\text{E-}13 \exp(780/T)$
B50	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	$1.82\text{E-}13 \exp(416/T) \times 0.33 \times \text{RO}_2$ ⁴
B51	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO}$	$1.82\text{E-}13 \exp(416/T) \times 0.335 \times \text{RO}_2$ ⁴
B52	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$1.82\text{E-}13 \exp(416/T) \times 0.335 \times \text{RO}_2$ ⁴
B53	$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$7.20\text{E-}14 \exp(-1080/T) \times [\text{O}_2]$
B54	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_2$	$1.00\text{E-}14 \exp(1060/T)$
B55	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$1.90\text{E-}12 \exp(190/T)$
B56	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{OH}$	$1.00\text{E-}12 \exp(190/T)$
B57	$\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$1.20\text{E-}14 \times T \times \exp(287/T)$
B58	$\text{NO}_3 + \text{HCHO} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	$5.80\text{E-}16$
B59	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	$6.01\text{E-}18 \times T^2 \exp(170/T)$
B60	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	$k_0(T) = 9.00\text{E-}05 \exp(-9690/T)$ $k_\infty(T) = 1.10\text{D+}16 \exp(-10560/T)$ $F_c = 0.36$

¹ Geschwindigkeitskonstanten k für Reaktionen 2. Ordnung sind $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$ und für Reaktionen 3. Ordnung $[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$.

² $k_0(T)$, $k_\infty(T)$ und F_c aus Gleichung (2.40).

³ $k = 0.40 \times 2.50\text{E-}12$.

⁴ RO2: Summe der Konzentrationen aller organischen Peroxiradikale des Mechanismus.

B.3 RACM und Isoprenmodule

B.3.1 Reaktionen des RACM

Tabelle B.4: Photolysereaktionen des RACM. Parametrisierung der Photolysefrequenzen in Abweichung zu Stockwell et al. (1997).

Nr.	Reaktion	J^1		
		L	M	N
R1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}$	2		
R2	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	2		
R3	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	4.775E-04	0.298	-0.080
R4	$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	2		
R5	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	9.312E-07	1.230	-0.307
R6	$\text{HNO}_4 + h\nu \rightarrow 0.65 \text{HO}_2 + 0.65 \text{NO}_2 + 0.35 \text{OH} + 0.35 \text{NO}_3$	3		
R7	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2.485E-02	0.168	-0.108
R8	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	1.747E-01	0.155	-0.125
R9	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1.041E-05	0.723	-0.279
R10	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	2		
R11	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	2		
R12	$\text{ALD} + h\nu \rightarrow \text{MO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	7.344E-06	1.202	-0.417
R13	$\text{OP1} + h\nu \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	7.649E-06	0.682	-0.279
R14	$\text{OP2} + h\nu \rightarrow \text{ALD} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	7.649E-06	0.682	-0.279
R15	$\text{PAA} + h\nu \rightarrow \text{MO}_2 + \text{OH}$	7.649E-06	0.682	-0.279
R16	$\text{KET} + h\nu \rightarrow \text{ACO}_3 + \text{ETHP}$	5.804E-06	1.092	-0.377
R17	$\text{GLY} + h\nu \rightarrow 0.13 \text{HCHO} + 1.87 \text{CO} + 0.87 \text{H}_2$	6.845E-05	0.130	-0.201
R18	$\text{GLY} + h\nu \rightarrow 0.45 \text{HCHO} + 1.55 \text{CO} + 0.80 \text{HO}_2 + 0.15 \text{H}_2$	1.032E-05	0.130	-0.201
R19	$\text{MGLY} + h\nu \rightarrow \text{ACO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	3.802E-05	0.644	-0.312
R20	$\text{DCB} + h\nu \rightarrow \text{TCO}_3 + \text{HO}_2$	3		
R21	$\text{ONIT} + h\nu \rightarrow 0.20 \text{ALD} + 0.80 \text{KET} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.485E-06	1.196	-0.328
R22	$\text{MACR}^* + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{ACO}_3$	1.140E-05	0.396	-0.298
R23	$\text{HKET} + h\nu \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{ACO}_3$	7.649E-06	0.682	-0.279

¹ Photolysefrequenz in $[\text{s}^{-1}]$, berechnet mit den Parametern L , M und N nach Gleichung (B.2).

² Verwendung der gemessenen Photolysefrequenz.

³ Photolytische Reaktion nicht verwendet.

Tabelle B.5: *Thermische Reaktionen des RACM.*

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R24	$O(^3P)+O_2 \rightarrow O_3$	spez. Konst. ³
R25	$O(^3P)+O_3 \rightarrow 2.00 O_2$	$8.0E-12 \exp(-2060/T)$
R26	$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^3P)+N_2$	$1.8E-11 \exp(-110/T)$
R27	$O(^1D)+O_2 \rightarrow O(^3P)+O_2$	$3.2E-11 \exp(70/T)$
R28	$O(^1D)+H_2O \rightarrow OH+OH$	$2.2E-10$
R29	$O_3+OH \rightarrow HO_2+O_2$	$1.6E-12 \exp(-940/T)$
R30	$O_3+HO_2 \rightarrow OH+2.00 O_2$	$1.1E-14 \exp(-500/T)$
R31	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$4.8E-11 \exp(250/T)$
R32	$H_2O_2+OH \rightarrow HO_2+H_2O$	$2.9E-12 \exp(160/T)$
R33	$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	spez. Konst. ⁴
R34	$HO_2+HO_2+H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2+H_2O$	spez. Konst ⁵
R35	$O(^3P)+NO \rightarrow NO_2$	$k_0 = 9.0E-32(T/300)^{-1.5}$ $k_\infty = 3.0E-11$
R36	$O(^3P)+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$6.5E-12 \exp(120/T)$
R37	$O(^3P)+NO_2 \rightarrow NO_3$	$k_0 = 9.0E-32(T/300)^{-2.0}$ $k_\infty = 2.2E-11$
R38	$NO+OH \rightarrow HONO$	$k_0 = 7.0E-31(T/300)^{-2.6}$ $k_\infty = 1.5E-11(T/300)^{-0.5}$
R39	$OH+NO_2 \rightarrow HNO_3$	$k_0 = 2.6E-30(T/300)^{-3.2}$ $k_\infty = 2.4E-11(T/300)^{-1.3}$
R40	$OH+NO_3 \rightarrow NO_2+HO_2$	$2.2E-11$
R41	$HO_2+NO \rightarrow NO_2+OH$	$3.7E-12 \exp(250/T)$
R42	$HO_2+NO_2 \rightarrow HNO_4$	$k_0 = 1.8E-31(T/300)^{-3.2}$ $k_\infty = 4.7E-12(T/300)^{-1.4}$
R43	$HNO_4 \rightarrow HO_2+NO_2$	$k = k_{R42}/(2.1E-27 \exp(10900/T))$
R44	$NO_3+HO_2 \rightarrow 0.3 HNO_3+0.7 NO_2+0.7 OH+O_2$	$3.5E-12$
R45	$OH+HONO \rightarrow NO_2+H_2O$	$1.8E-11 \exp(-390/T)$
R46	$OH+HNO_3 \rightarrow NO_3+H_2O$	spez. Konst. ⁶
R47	$OH+HNO_4 \rightarrow NO_2+H_2O+O_2$	$1.3E-12 \exp(380/T)$
R48	$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$	$2.0E-12 \exp(1400/T)$
R49	$O_3+NO_2 \rightarrow NO_3+O_2$	$1.2E-13 \exp(2450/T)$
R50	$NO+NO+O_2 \rightarrow NO_2+NO_2$	$3.3E-39 \exp(530/T)$
R51	$NO_3+NO \rightarrow NO_2+NO_2$	$1.5E-11 \exp(170/T)$
R52	$NO_3+NO_2 \rightarrow NO+NO_2+O_2$	$4.5E-14 \exp(-1260/T)$
R53	$NO_3+NO_2 \rightarrow N_2O_5$	$k_0 = 2.2E-30(T/300)^{-3.9}$ $k_\infty = 1.5E-12(T/300)^{-0.7}$

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R54	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k = k_{R53} / (2.7E-27 \exp(11000/T))$
R55	$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$	$8.5E-13 \exp(-2450/T)$
R56	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$5.5E-12 \exp(-2000/T)$
R57	$OH + SO_2 \rightarrow SULF + HO_2$	$k_0 = 3.0E-31 (T/300)^{-3.3}$ $k_\infty = 1.5E-12$
R58	$CO + OH \rightarrow HO_2 + CO_2$	spez. Konst. ⁷
R59	$ISO + O(^3P) \rightarrow 0.86\ OLT + 0.05\ HCHO + 0.02\ OH + 0.01\ CO_2$ $+ 0.13\ DCB + 0.28\ HO_2 + 0.15\ XO$	$6.0E-11$
R60	$MACR^* + O(^3P) \rightarrow ALD$	$1.59E-11 \exp(13/T)$
R61	$CH_4 + OH \rightarrow MO_2 + H_2O$	$7.44E-18 T^2 \exp(-1361/T)$
R62	$ETH + OH \rightarrow EHP + H_2O$	$1.51E-17 T^2 \exp(-492/T)$
R63	$HC3 + OH \rightarrow 0.583\ HC3P + 0.381\ HO_2 + 0.335\ ALD$ $+ 0.036\ ORA1 + 0.036\ CO + 0.036\ GLY + 0.036\ OH$ $+ 0.010\ HCHO + H_2O$	$5.26E-12 \exp(-260/T)$
R64	$HC5 + OH \rightarrow 0.75\ HC5P + 0.25\ KET + 0.25\ HO_2 + H_2O$	$8.02E-12 \exp(-155/T)$
R65	$HC8 + OH \rightarrow 0.951\ HC8P + 0.025\ ALD + 0.024\ HKET$ $+ 0.049\ HO_2 + H_2O$	$1.64E-11 \exp(-125/T)$
R66	$ETE + OH \rightarrow ETEP$	$1.96E-12 \exp(438/T)$
R67	$OLT + OH \rightarrow OLTP$	$5.72E-12 \exp(500/T)$
R68	$OLI + OH \rightarrow OLIP$	$1.33E-11 \exp(500/T)$
R69	$DIEN + OH \rightarrow ISOP$	$1.48E-11 \exp(448/T)$
R70	$ISO + OH \rightarrow ISOP$	$2.54E-11 \exp(410/T)$
R71	$API + OH \rightarrow APIP$	$1.21E-11 \exp(444/T)$
R72	$LIM + OH \rightarrow LIMP$	$1.7E-10$
R73	$TOL + OH \rightarrow 0.90\ ADDT + 0.10\ XO_2 + 0.10\ HO_2$	$1.81E-12 \exp(355/T)$
R74	$XYL + OH \rightarrow 0.90\ ADDX + 0.10\ XO_2 + 0.10\ HO_2$	$7.3E-12 \exp(355/T)$
R75	$CSL + OH \rightarrow 0.85\ ADDC + 0.10\ PHO + 0.05\ HO_2 + 0.05\ XO_2$	$6.0E-11$
R76	$HCHO + OH \rightarrow HO_2 + CO + H_2O$	$1.0E-11$
R77	$ALD + OH \rightarrow ACO_3 + H_2O$	$5.5E-12 \exp(331/T)$
R78	$KET + OH \rightarrow KETP + H_2O$	$5.68E-18 T^2 \exp(92/T)$
R79	$HKET + OH \rightarrow HO_2 + MGLY + H_2O$	$3.0E-12$
R80	$GLY + OH \rightarrow HO_2 + 2.00\ CO + H_2O$	$1.14E-11$
R81	$MGLY + OH \rightarrow ACO_3 + CO + H_2O$	$1.72E-11$
R82	$MACR^* + OH \rightarrow 0.51\ TCO3 + 0.41\ HKET + 0.08\ MGLY + 0.41\ CO$ $+ 0.08\ HCHO + 0.49\ HO_2 + 0.49\ XO_2$	$1.86E-11 \exp(175/T)$
R83	$DCB + OH \rightarrow 0.50\ TCO3 + 0.50\ HO_2 + 0.50\ XO_2 + 0.35\ UDD$ $+ 0.15\ GLY + 0.15\ MGLY$	$2.8E-11 \exp(175/T)$

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R84	UDD+OH $\rightarrow$ 0.88 ALD+0.12 KET+HO ₂	2.7E-10
R85	OP1+OH $\rightarrow$ 0.65 MO ₂ +0.35 HCHO+0.35 OH	2.93E-12exp(190/T)
R86	OP2+OH $\rightarrow$ 0.44 HC3P+ 0.08 ALD+0.41 KET +0.49 OH+0.07 XO ₂	3.4E-12exp(190/T)
R87	PAA+OH $\rightarrow$ 0.35 HCHO+0.65 ACO ₃ +0.35 HO ₂ +0.35 XO ₂	2.93E-12exp(190/T)
R88	PAN+OH $\rightarrow$ HCHO+XO ₂ +H ₂ O+NO ₃	4.0E-14
R89	TPAN+OH $\rightarrow$ 0.60 HKET+0.40 HCHO+0.40 HO ₂ +XO ₂ +0.40 PAN+0.60 NO ₃	3.25E-13exp(500/T)
R90	ONIT+OH $\rightarrow$ HC3P+NO ₂ +H ₂ O	5.31E-12exp(-260/T)
R91	HCHO+NO ₃ $\rightarrow$ HO ₂ +HNO ₃ +CO	3.4E-13exp(-1900/T)
R92	ALD+NO ₃ $\rightarrow$ ACO ₃ +HNO ₃	1.4E-12exp(-1900/T)
R93	GLY+NO ₃ $\rightarrow$ HNO ₃ +HO ₂ +2.00 CO	2.9E-12exp(-1900/T)
R94	MGLY+NO ₃ $\rightarrow$ HNO ₃ +ACO ₃ +CO	1.4E-12exp(-1900/T)
R95	MACR*+NO ₃ $\rightarrow$ 0.20 TCO ₃ +0.20 HNO ₃ +0.80 OLNN+0.80 CO	8.27E-15exp(-150/T)
R96	DCB+NO ₃ $\rightarrow$ 0.50 TCO ₃ +0.50 HO ₂ +0.50 XO ₂ +0.25 GLY+0.25 ALD +0.03 KET+0.25 MGLY+0.5 HNO ₃ +0.5 NO ₂	2.87E-13exp(-1000/T)
R97	CSL+NO ₃ $\rightarrow$ HNO ₃ +PHO	2.2E-11
R98	ETE+NO ₃ $\rightarrow$ 0.80 OLNN+0.20 OLND	4.88E-18T ² exp(-2282/T)
R99	OLT+NO ₃ $\rightarrow$ 0.43 OLNN+0.57 OLND	1.79E-13exp(-450/T)
R100	OLI+NO ₃ $\rightarrow$ 0.11 OLNN+0.89 OLND	8.64E-13exp(450/T)
R101	DIEN+NO ₃ $\rightarrow$ 0.90 OLNN+0.10 OLND+0.90 MACR*	1.0E-13
R102	ISO+NO ₃ $\rightarrow$ 0.90 OLNN+0.10 OLND+0.90 MACR*	4.0E-12exp(-446/T)
R103	API+NO ₃ $\rightarrow$ 0.10 OLNN+0.90 OLND	1.19E-12exp(490/T)
R104	LIM+NO ₃ $\rightarrow$ 0.13 OLNN+0.87 OLND	1.22E-11
R105	TPAN+NO ₃ $\rightarrow$ 0.60 ONIT+0.60 NO ₃ +0.40 PAN+0.40 HCHO +0.40 NO ₂ +XO ₂	2.2E-14exp(-500/T)
R106	ETE+O ₃ $\rightarrow$ HCHO+0.43 CO+0.37 ORA1+0.26 HO ₂ +0.13 H ₂ +0.12 OH	9.14E-15exp(-2580/T)
R107	OLT+O ₃ $\rightarrow$ 0.64 HCHO+0.44 ALD+0.37 CO+0.14 ORA1+0.10 ORA2 +0.25 HO ₂ +0.40 OH+0.03 KET+0.03 KETP+0.06 CH ₄ +0.05H ₂ +0.006 H ₂ O ₂ +0.03 ETH+0.19 MO ₂ +0.10 ETHP	4.33E-15exp(-1800/T)
R108	OLI+O ₃ $\rightarrow$ 0.02 HCHO+0.99 ALD+0.16 KET+0.30 CO +0.011 H ₂ O ₂ +0.14 ORA2+0.07 CH ₄ +0.22 HO ₂ +0.63 OH+0.23 MO ₂ +0.12 KETP+0.06 ETH+0.18 ETHP	4.4E-15exp(-845/T)
R109	DIEN+O ₃ $\rightarrow$ 0.9 HCHO+0.39 MACR*+0.36 CO+0.09 O(³ P)+0.30 HO ₂ +0.35 OLT+0.28 OH+0.05 H ₂ +0.15 ACO ₃ +0.15 ORA1 +0.03MO ₂ +0.02 KETP+0.13 XO ₂ +0.001 H ₂ O ₂	1.34E-14exp(-2283/T)

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R110	ISO+O ₃ → 0.9 HCHO+0.39 MACR*+0.36 CO+0.15 ORA1 +0.09 O(³ P)+0.30 HO ₂ +0.35 OLT+0.28 OH +0.05 H ₂ +0.15 ACO ₃ +0.03 MO ₂ +0.02 KETP+0.13 XO ₂ +0.001 H ₂ O ₂	7.86E-15exp(-1913/T)
R111	API+O ₃ → 0.65 ALD+0.53 KET+0.14 CO+0.20 ETHP +0.42 KETP+0.85 OH+0.10 HO ₂ +0.02 H ₂ O ₂	1.01E-15exp(-736/T)
R112	LIM+O ₃ → 0.04 HCHO+0.46 OLT+0.14 CO+0.16 ETHP +0.42 KETP+0.85 OH+0.10 HO ₂ +0.02 H ₂ O ₂ +0.79 MACR*+0.01 ORA1+0.07 ORA2	2.0E-16
R113	MACR*+O ₃ → 0.40 HCHO+0.60 MGLY+0.13 ORA2 +0.54 CO+0.08 H ₂ +0.22 ORA1 +0.29 HO ₂ +0.07 OH+0.13 OP2+0.13 ACO ₃	1.36E-15exp(-2112/T)
R114	DCB+O ₃ → 0.21 OH+0.29 HO ₂ +0.66 CO+0.50 GLY +0.28 ACO ₃ +0.16 ALD+0.62 MGLY +0.11 PAA+0.11 ORA1+0.21 ORA2	2.0E-18
R115	TPAN+O ₃ → 0.70 HCHO+0.30 PAN+0.70 NO ₂ +0.13 CO +0.04 H ₂ +0.11 ORA1+0.08 HO ₂ +0.036 OH+0.70 ACO ₃	2.46E-15exp(-1700/T)
R116	PHO+NO ₂ → 0.10 CSL+ONIT	2.0E-11
R117	PHO+HO ₂ → CSL	1.0E-11
R118	ADDT+NO ₂ → CSL+HONO	3.6E-11
R119	ADDT+O ₂ → 0.98 TOLP+0.02 CSL+0.02 HO ₂	1.66E-17exp(1044/T)
R120	ADDT+O ₃ → CSL+OH	5.0E-11
R121	ADDX+NO ₂ → CSL+HONO	3.6E-11
R122	ADDX+O ₂ → 0.98 XYLP+0.02 CSL+0.02 HO ₂	1.66E-17exp(1044/T)
R123	ADDX+O ₃ → CSL+OH	1.0E-11
R124	ADDC+NO ₂ → CSL+HONO	3.6E-11
R125	ADDC+O ₂ → 0.98 CSLP+0.02 CSL+0.02 HO ₂	1.66E-17exp(1044/T)
R126	ADDC+O ₃ → CSL+OH	5.0E-11
R127	ACO ₃ +NO ₂ → PAN	$k_0 = 9.7E-29(T/300)^{-5.6}$ $k_\infty = 9.3E-12(T/300)^{-1.5}$
R128	PAN → ACO ₃ +NO ₂	$k = k_{R127}/(8.6E-29exp(13954/T))$
R129	TCO ₃ +NO ₂ → TPAN	$k_0 = 9.7E-29(T/300)^{-5.6}$ $k_\infty = 9.3E-12(T/300)^{-1.5}$
R130	TPAN → TCO ₃ +NO ₂	$k = k_{R129}/(8.6E-29exp(13954/T))$
R131	MO ₂ +NO → HCHO+HO ₂ +NO ₂	4.2E-12exp(180/T)
R132	ETHP+NO → ALD+HO ₂ +NO ₂	8.7E-12

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R133	HC3P+NO $\rightarrow$ 0.047 HCHO+0.233 ALD+0.623 KET+0.063 GLY +0.742 HO ₂ +0.15 MO ₂ +0.048 ETHP +0.048 XO ₂ +0.059 ONIT+0.941 NO ₂	4.0E-12
R134	HC5P+NO $\rightarrow$ 0.021 HCHO+0.211 ALD+0.722 KET+0.599 HO ₂ +0.031 MO ₂ +0.245 ETHP+0.334 XO ₂ +0.124 ONIT+0.876 NO ₂	4.0E-12
R135	HC8P+NO $\rightarrow$ 0.15 ALD+0.642 KET+0.133 ETHP+0.261 ONIT +0.739 NO ₂ +0.606 HO ₂ +0.416 XO ₂	4.0E-12
R136	ETEP+NO $\rightarrow$ 1.60 HCHO+HO ₂ +NO ₂ +0.20 ALD	9.0E-12
R137	OLTP+NO $\rightarrow$ 0.94 ALD+HCHO+HO ₂ +NO ₂ +0.06 KET	4.0E-12
R138	OLIP+NO $\rightarrow$ HO ₂ +1.71 ALD+0.29 KET+NO ₂	4.0E-12
R139	ISOP+NO $\rightarrow$ 0.446 MACR*+0.354 OLT+0.847 HO ₂ +0.606 HCHO+0.153 ONIT+0.847 NO ₂	4.0E-12
R140	APIP+NO $\rightarrow$ 0.80 HO ₂ +0.80 ALD+0.80 KET+0.20 ONIT+0.80 NO ₂	4.0E-12
R141	LIMP+NO $\rightarrow$ 0.65 HO ₂ +0.40 MACR*+0.25 OLI+0.25 HCHO +0.35 ONIT+0.65 NO ₂	4.0E-12
R142	TOLP+NO $\rightarrow$ 0.95 NO ₂ +0.95 HO ₂ +0.65 MGLY+1.20 GLY +0.50 DCB+0.05 ONIT	4.0E-12
R143	XYLP+NO $\rightarrow$ 0.95 NO ₂ +0.95 HO ₂ +0.60 MGLY+0.35 GLY +0.95 DCB+0.05 ONIT	4.0E-12
R144	CSLP+NO $\rightarrow$ GLY+MGLY+HO ₂ +NO ₂	4.0E-12
R145	ACO3+NO $\rightarrow$ MO ₂ +NO ₂	2.0E-11
R146	TCO3+NO $\rightarrow$ ACO ₃ +HCHO+NO ₂	2.0E-11
R147	KETP+NO $\rightarrow$ 0.54 MGLY+0.46 ALD+0.23 ACO ₃ +0.77 HO ₂ +0.16 XO ₂ +NO ₂	4.0E-12
R148	OLNN+NO $\rightarrow$ HO ₂ +ONIT+NO ₂	4.0E-12
R149	OLND+NO $\rightarrow$ 0.287 HCHO+1.24 ALD+0.464 KET+2.00 NO ₂	4.0E-12
R150	MO ₂ +HO ₂ $\rightarrow$ OP1	3.8E-13exp(800/T)
R151	ETHP+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	7.5E-13exp(700/T)
R152	HC3P+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.66E-13exp(1300/T)
R153	HC5P+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.66E-13exp(1300/T)
R154	HC8P+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.66E-13exp(1300/T)
R155	ETEP+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.9E-13exp(1300/T)
R156	OLTP+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.66E-13exp(1300/T)
R157	OLIP+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.66E-13exp(1300/T)
R158	ISOP+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.28E-13exp(1300/T)
R159	APIP+HO ₂ $\rightarrow$ OP2	1.5E-11

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R160	LIMP+HO ₂ → OP2	1.5E-11
R161	TOLP+HO ₂ → OP2	3.75E-13exp(980/T)
R162	XYLP+HO ₂ → OP2	3.75E-13exp(980/T)
R163	CSLP+HO ₂ → OP2	3.75E-13exp(980/T)
R164	ACO ₃ +HO ₂ → PAA	1.15E-12exp(550/T)
R165	ACO ₃ +HO ₂ → ORA2+O ₃	3.86E-16exp(2640/T)
R166	TCO ₃ +HO ₂ → OP2	1.15E-12exp(550/T)
R167	TCO ₃ +HO ₂ → ORA2+O ₃	3.86E-16exp(2640/T)
R168	KETP+HO ₂ → OP2	1.15E-13exp(1300/T)
R169	OLNN+HO ₂ → ONIT	1.66E-13exp(1300/T)
R170	OLND+HO ₂ → ONIT	1.66E-13exp(1300/T)
R171	MO ₂ +MO ₂ → 1.33 HCHO+0.66 HO ₂	9.1E-14exp(416/T)
R172	ETHP+MO ₂ → 0.75 HCHO+HO ₂ + 0.75 ALD	1.18E-13exp(158/T)
R173	HC3P+MO ₂ → 0.81 HCHO+0.992 HO ₂ +0.58 ALD+0.018 KET +0.007 MO ₂ +0.005 MGLY+0.085 XO ₂ +0.119 GLY	9.46E-14exp(431/T)
R174	HC5P+MO ₂ → 0.829 HCHO+0.946 HO ₂ +0.523 ALD +0.24 KET+0.014 ETHP+0.049 MO ₂ +0.245 XO ₂	1.0E-13exp(467/T)
R175	HC8P+MO ₂ → 0.753 HCHO+0.993 HO ₂ +0.411 ALD+0.419 KET +0.322 XO ₂ +0.013 ETHP	4.34E-14exp(633/T)
R176	ETEP+MO ₂ → 1.55 HCHO+HO ₂ +0.35 ALD	1.71E-13exp(708/T)
R177	OLTP+MO ₂ → 1.25 HCHO+HO ₂ +0.669 ALD+0.081 KET	1.46E-13exp(708/T)
R178	OLIP+MO ₂ → 0.755 HCHO+HO ₂ +0.932 ALD+0.313 KET	9.18E-14exp(708/T)
R179	ISOP+MO ₂ → 0.550 MACR*+0.370 OLT+HO ₂ +0.08 OLI+1.09 HCHO	1.36E-13exp(708/T)
R180	APIP+MO ₂ → HCHO+ALD+KET+2.00 HO ₂	3.56E-14exp(708/T)
R181	LIMP+MO ₂ → 1.4 HCHO+0.60 MACR*+0.40 OLI+2.00 HO ₂	3.56E-14exp(708/T)
R182	TOLP+MO ₂ → HCHO+HO ₂ +0.35 MGLY+0.65 GLY+DCB	3.56E-14exp(708/T)
R183	XYLP+MO ₂ → HCHO+HO ₂ +0.63 MGLY+0.37 GLY+DCB	3.56E-14exp(708/T)
R184	CSLP+MO ₂ → GLY+MGLY+HCHO+2.00 HO ₂	3.56E-14exp(708/T)
R185	ACO ₃ +MO ₂ → HCHO+HO ₂ +MO ₂	3.21E-11exp(-440/T)
R186	ACO ₃ +MO ₂ → HCHO+ORA2	2.68E-16exp(2510/T)
R187	TCO ₃ +MO ₂ → 2.00 HCHO+HO ₂ +ACO ₃	3.21E-11exp(-440/T)
R188	TCO ₃ +MO ₂ → HCHO+ORA2	2.68E-16exp(2510/T)
R189	KETP+MO ₂ → 0.75 HCHO+0.88 HO ₂ +0.40 MGLY+0.30 ALD +0.30 HKET+0.12 ACO ₃ +0.08 XO ₂	6.91E-13exp(508/T)
R190	OLNN+MO ₂ → 0.75 HCHO+HO ₂ +ONIT	1.6E-13exp(708/T)
R191	OLND+MO ₂ → 0.96 HCHO+0.5 HO ₂ +0.64 ALD+0.149 KET +0.5 NO ₂ +0.5 ONIT	9.68E-14exp(708/T)

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R192	ETHP+ACO ₃ → ALD+0.5 HO ₂ +0.5 MO ₂ +0.5 ORA2	1.03E-12exp(211/T)
R193	HC3P+ACO ₃ → 0.724 ALD+0.127 KET+0.488 HO ₂ +0.508 MO ₂ +0.006 ETHP+0.071 XO ₂ +0.091 HCHO+0.10 GLY +0.499 ORA2+0.004 MGLY	6.9E-13exp(460/T)
R194	HC5P+ACO ₃ → 0.677 ALD+0.33 KET+0.438 HO ₂ +0.554 MO ₂ +0.495 ORA2+0.018 ETHP+0.237 XO ₂ +0.076 HCHO	5.59E-13exp(522/T)
R195	HC8P+ACO ₃ → 0.497 ALD+0.581 KET+0.489 HO ₂ +0.507 MO ₂ +0.495 ORA2+0.015 ETHP+0.318 XO ₂	2.47E-13exp(683/T)
R196	ETEP+ACO ₃ → 0.8 HCHO+0.6 ALD+0.5 HO ₂ +0.5 MO ₂ +0.5 ORA2	9.48E-13exp(765/T)
R197	OLTP+ACO ₃ → 0.859 ALD+0.501 HCHO+0.501 HO ₂ +0.501 MO ₂ +0.499 ORA2+0.141 KET	8.11E-13exp(765/T)
R198	OLIP+ACO ₃ → 0.941 ALD+0.569 KET+0.51 HO ₂ +0.51 MO ₂ +0.49 ORA2	5.09E-13exp(765/T)
R199	ISOP+ACO ₃ → 0.771 MACR*+0.229 OLT+0.506 HO ₂ +0.494 ORA2+0.340 HCHO+0.506 MO ₂	7.6E-13exp(765/T)
R200	APIP+ACO ₃ → ALD+KET+HO ₂ +MO ₂	7.4E-13exp(765/T)
R201	LIMP+ACO ₃ → 0.60 MACR*+0.40 OLI+0.40 HCHO+HO ₂ +MO ₂	7.4E-13exp(765/T)
R202	TOLP+ACO ₃ → MO ₂ +HO ₂ +0.35 MGLY+0.65 GLY+DCB	7.4E-13exp(765/T)
R203	XYLP+ACO ₃ → MO ₂ +HO ₂ +0.63 MGLY+0.37 GLY+DCB	7.4E-13exp(765/T)
R204	CSLP+ACO ₃ → GLY+MGLY+MO ₂ +HO ₂	7.4E-13exp(765/T)
R205	ACO ₃ +ACO ₃ → 2.00 MO ₂	2.8E-12exp(530/T)
R206	TCO ₃ +ACO ₃ → MO ₂ +ACO ₃ +HCHO	2.8E-12exp(530/T)
R207	KETP+ACO ₃ → 0.54 MGLY+0.35 ALD+0.11 KET +0.12 ACO ₃ +0.38 HO ₂ +0.08 XO ₂ +0.5 MO ₂ +0.5 ORA2	7.51E-13exp(565/T)
R208	OLNN+ACO ₃ → ONIT+0.5 ORA2+0.5 MO ₂ +0.5 HO ₂	8.85E-13exp(765/T)
R209	OLND+ACO ₃ → 0.207 HCHO+0.65 ALD+0.167 KET+0.484 ORA2 +0.484 ONIT+0.516 NO ₂ +0.516 MO ₂	5.37E-13exp(765/T)
R210	OLNN+OLNN → 2.00 ONIT+HO ₂	7.0E-14exp(1000/T)
R211	OLNN+OLND → 0.202 HCHO+0.64 ALD+0.149 KET+0.50 HO ₂ +1.50 ONIT+0.50 NO ₂	4.25E-14exp(1000/T)
R212	OLND+OLND → 0.504 HCHO+1.21 ALD+0.285 KET+ONIT+NO ₂	2.96E-14exp(1000/T)
R213	MO ₂ +NO ₃ → HCHO+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R214	ETHP+NO ₃ → ALD+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R215	HC3P+NO ₃ → 0.048 HCHO+0.243 ALD+0.67 KET+0.063 GLY +0.792 HO ₂ +0.155 MO ₂ +0.053 ETHP+0.051 XO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R216	HC5P+NO ₃ → 0.021 HCHO+0.239 ALD+0.828 KET+0.699 HO ₂ +0.262 ETHP+0.391 XO ₂ +NO ₂ +0.04 MO ₂	1.2E-12

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
R217	HC8P+NO ₃ → 0.187 ALD+0.88 KET+0.845 HO ₂ +0.155 ETHP +0.587 XO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R218	ETEP+NO ₃ → 1.6 HCHO+0.2 ALD+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R219	OLTP+NO ₃ → HCHO+0.94 ALD+0.06 KET+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R220	OLIP+NO ₃ → 1.71 ALD+0.29 KET+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R221	ISOP+NO ₃ → 0.60 MACR*+0.40 OLT+0.686 HCHO+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R222	APIP+NO ₃ → ALD+KET+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R223	LIMP+NO ₃ → 0.60 MACR*+0.40 OLI+0.40 HCHO+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R224	TOLP+NO ₃ → 0.70 MGLY+1.30 GLY+0.50 DCB+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R225	XYLP+NO ₃ → 1.26 MGLY+0.74 GLY+DCB+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R226	CSLP+NO ₃ → GLY+MGLY+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R227	ACO ₃ +NO ₃ → MO ₂ +NO ₂	4.0E-12
R228	TCO ₃ +NO ₃ → HCHO+ACO ₃ +NO ₂	4.0E-12
R229	KETP+NO ₃ → 0.54 MGLY+0.46 ALD+0.77 HO ₂ +0.23 ACO ₃ +0.16 XO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R230	OLNN+NO ₃ → ONIT+HO ₂ +NO ₂	1.2E-12
R231	OLND+NO ₃ → 0.28 HCHO+1.24 ALD+0.469 KET+2.00 NO ₂	1.2E-12
R232	XO ₂ +HO ₂ → OP2	1.66E-13exp(1300/T)
R233	XO ₂ +MO ₂ → HCHO+HO ₂	5.99E-15exp(1510/T)
R234	XO ₂ +ACO ₃ → MO ₂	3.4E-14exp(1560/T)
R235	XO ₂ +XO ₂ → H ₂ O	7.13E-17exp(2950/T)
R236	XO ₂ +NO → NO ₂	4.0E-12
R237	XO ₂ +NO ₃ → NO ₂	1.2E-12

¹ Geschwindigkeitskonstanten k für Reaktionen 2. Ordnung sind [cm³s⁻¹] und für Reaktionen 3. Ordnung [cm⁶s⁻¹].

² $k_0(T)$, $k_\infty(T)$ aus Gleichung (2.40), $F_c = 0.6$.

³ $k = 6.0\text{E-}34 \times [M] \times (T/300)^{-2.3}$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm⁻³.

⁴ $k = 2.3\text{E-}13\text{exp}(600/T) + 1.7\text{E-}33\text{exp}(1000/T) \times [M]$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm⁻³.

⁵ $k = 3.22\text{E-}34\text{exp}(2800/T) + 2.38\text{E-}34\text{exp}(3200/T) \times 1\text{E-}20 \times [M]$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm⁻³.

⁶ $k = k_0 + k_3/(1 + k_3/k_2)$ mit $k_0 = 7.2\text{E-}15\text{exp}(785/T)$, $k_2 = 4.1\text{E-}16\text{exp}(1440/T)$, $k_3 = 1.9\text{E-}33\text{exp}(725/T) \times [M]$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm⁻³.

⁷ $k = 1.5\text{E-}13 \times (1 + 2.439\text{E-}20 \times [M])$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm⁻³.

B.3.2 Reaktionskonstanten aus JPL 2000 für RACM

Tabelle B.6: Geschwindigkeitskonstanten für anorganische Reaktionen aus der JPL 2000 Empfehlung [DeMore et al. (2000)] und die vergleichbare Geschwindigkeitskonstante in RACM. Geschwindigkeitskonstanten k für Reaktionen 2. Ordnung sind in $[\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$ und für Reaktionen 3. Ordnung in $[\text{cm}^6\text{s}^{-1}]$ angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten der angegebenen Reaktionen ersetzen die der entsprechenden RACM-Reaktionen.

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$	$k(298\text{ K})$ RACM	$k(298\text{ K})^2$
R24	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$6.0\text{E-}34 \cdot M \cdot (T/300)^{-2.4}$	1.52E-14	1.52E-14
R29	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.5\text{E-}12 \exp(-800/T)$	6.83E-12	1.02E-13
R30	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{ O}_2$	$2.0\text{E-}14 \exp(-680/T)$	2.05E-15	2.04E-15
R36	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5.6\text{E-}12 \exp(180/T)$	9.76E-12	1.02E-11
R39	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$k_0 = 2.4\text{E-}30 (T/300)^{-3.1}$ $k_\infty = 1.7\text{E-}11 (T/300)^{-2.1}$	1.16E-11	9.09E-12
R46	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	spez. Konst. ³	1.47E-13	1.54E-13
R48	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.0\text{E-}12 \exp(-1500/T)$	1.82E-14	1.95E-14
R52	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$k_0 = 2.0\text{E-}30 (T/300)^{-4.4}$ $k_\infty = 1.4\text{E-}12 (T/300)^{-0.7}$	1.27E-12	1.18E-12
R54	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$k = k_{R8} / (3.0\text{E-}27 \exp(10991/T))$	4.37E-02	3.78E-02

¹ $k_0(T)$, $k_\infty(T)$ aus Gleichung (2.40), $F_c = 0.6$.

² aus [DeMore et al. (2000)].

³ $k = k_0 + k_3 / (1 + k_3/k_2)$, $k_0 = 2.4\text{E-}14 \exp(460/T)$, $k_2 = 2.7\text{E-}17 \exp(2199/T)$, $k_3 = 6.5\text{E-}34 \exp(1335/T) \times M$; $[M]$ ist die Konzentration der Luft in cm^{-3} .

B.3.3 Isoprenmodule

Tabelle B.7: *Modellsubstanzen des Isoprenabbaus für RACM-MIM und RACM-MIM2*

Substanz	Definition	1			
ACO₃	Acylperoxiradikale ($C \geq 2$)	1	3	4	
HACE	Hydroxyaceton und andere C3 Ketone	2	3	4	
ISHP	β -Hydroxihydroperoxide aus der Reaktion ISOP+HO ₂	2	3	4	
ISO	Isopren	1	3	4	
ISON	β -Hydroxyalkylnitrate aus ISOP+NO und Alkylnitrate aus ISO+NO ₃	2	3	4	
ISOP	Peroxiradikale aus ISO+OH	1	3	4	
MACP	Peroxiradikale aus der Reaktion ungesättigter Carbonyle mit OH	2	3	4	
MACR*	Methacrolein, Methylvinylketon und andere ungesättigte Carbonyle	1	2	3	
MACR	Methacrolein				4
MVK	Methylvinylketon				4
CAR4	Ungesättigte C4 und C5 Carbonyle außer MACR und MVK				4
MAHP	Hydroperoxide aus MACP+HO ₂	2	3	4	
MGLY	Methylglyoxal und andere α -carbonylische Aldehyde	1	2	3	4
MO₂	Methylperoxiradikal	1	3	4	
MPAN	Peroximethacryloynitrat und andere höhere Peroxiacylnitrate der Isoprenoxidation	2	3	4	
NALD	Nitrooxiacetaldehyd	2	3	4	
OLI	Internale Alkene	1	3	4	
OLT	Terminale Alkene	1	3	4	
ONIT	Organische Nitrate	1	3	4	
ORA1	Ameisensäure	1	3	4	
ORA2	Höhere organische Säuren ($C \geq 2$)	1	3	4	

¹ Verwendung in: 1 = RACM, 2 = MIM, 3 = RACM-MIM, 4 = RACM-MIM2.

Tabelle B.8: *Reaktionen des troposphärischen Isoprenabbaus, die von Geiger et al. (2003) in den RACM implementiert wurden (RACM-MIM).*

Nr.	Reaktion		$k^{1,2}$	RACM ³
G1	ISO + OH	→ ISOP	$2.54E-11 \exp(410/T)$	R59
G2	ISOP + NO	→ 0.65 MACR* + HCHO + HO ₂ + NO ₂ + 0.046 ISON	$2.43E-12 \exp(360/T)$	R139
G3	ISOP + HO ₂	→ ISHP	$2.05E-13 \exp(1300/T)$	R158
G4	ISOP + ISOP	→ 2 MACR* + HCHO + HO ₂	$2.0E-12$	-
G5	ISO + O ₃	→ 0.65 MACR* + 0.58 HCHO + 0.1 MACP + 0.1 ACO ₃ + 0.08 ORA1 + 0.08 MO ₂ + 0.14 CO + 0.09 H ₂ O ₂ + 0.25 HO ₂ + 0.25 OH	$7.86E-15 \exp(-1913/T)$	R110
G6	ISO + NO ₃	→ ISON	$3.03E-12 \exp(-446/T)$	R102
G7	ISHP + OH	→ MACR* + OH	$1.0E-10$	-
G8	ISON + OH	→ HACE + NALD	$1.3E-11$	-
G9	MACR* + OH	→ MACP	$0.5 \times (4.13E-11 \exp(452/T) + 1.86E-11 \exp(175/T))$	R82
G10	MACR* + O ₃	→ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃	$0.5 \times (1.36E-15 \exp(-2112/T) + 7.51E-16 \exp(-1521/T))$	R113
G11	MACP + NO	→ NO ₂ + 0.25 HACE + 0.25 CO + 0.25 ACO ₃ + 0.5 MGLY + 0.75 HCHO + 0.75 HO ₂	$2.54E-12 \exp(360/T)$	-
G12	MACP + HO ₂	→ MAHP	$1.82E-13 \exp(1300/T)$	-
G13	MACP + MACP	→ HACE + MGLY + 0.5 HCHO + 0.5 CO + HO ₂	$2.0E-12$	-
G14	MACP + NO ₂	→ MPAN	$k_0 = 9.7E-29 (T/300)^{-5.6}$ $k_\infty = 9.3E-12 (T/300)^{-1.5}$ $F_c = 0.6$	
G15	MPAN	→ MACP + NO ₂	$k_{18} / (9.0E-29 \exp(14000/T))$	-
G16	MPAN + OH	→ HACE + NO ₂	$3.6E-12$	-
G17	MAHP + OH	→ MACP	$3.0E-11$	-
G18	HACE + OH	→ MGLY + HO ₂	$3.0E-12$	-
G19	NALD + OH	→ HCHO + CO + NO ₂	$5.6E-12 \exp(270/T)$	-
G20	MACR* + hν	→ CO + HCHO + HO ₂ + ACO ₃	$L = 1.140D-05, M = 0.396,$ $N = -0.298$ ⁴	R22

¹ Geschwindigkeitskonstante k für Reaktionen 2. Ordnung sind [cm^3s^{-1}] und für Reaktionen 3. Ordnung [cm^6s^{-1}].

² $k_0(T)$, $k_\infty(T)$ und F_c aus Gleichung (2.40).

³ Ersetzt angegebene RACM-Reaktion.

⁴ Parameter L, M und N in Gleichung (B.2).

Tabelle B.9: Reaktionen des troposphärischen Isoprenabbaus, die in dieser Arbeit in den RACM implementiert wurden (RACM-MIM2).

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
K1	ISO + OH $\rightarrow$ ISOP	$2.54E-11 \exp(410/T)$
K2	ISOP + NO $\rightarrow$ 0.22 MACR + 0.34 MVK + 0.34 CAR4 + 0.63 HCHO + HO ₂ + NO ₂ + 0.046 ISON	$2.43E-12 \exp(360/T)$
K3	ISOP + HO ₂ $\rightarrow$ ISHP	$2.05E-13 \exp(1300/T)$
K4	ISOP + ISOP $\rightarrow$ 0.58 MACR + 0.24 MVK + 1.14 CAR4 + HCHO + HO ₂	$2.0E-12$
K5	ISO + O ₃ $\rightarrow$ 0.39 MACR + 0.26 MVK + 0.90 HCHO + 0.1 MACP + 0.1 ACO ₃ + 0.08 ORA1 + 0.08 MO ₂ + 0.36 CO + 0.09 H ₂ O ₂ + 0.25 HO ₂ + 0.25 OH	$7.86E-15 \exp(-1913/T)$
K6	ISO + NO ₃ $\rightarrow$ ISON	$3.03E-12 \exp(-446/T)$
K7	ISHP + OH $\rightarrow$ CAR4 + OH	$1.0E-10$
K8	ISON + OH $\rightarrow$ HACE + NALD	$1.3E-11$
K9	MACR + OH $\rightarrow$ MACP	$1.86E-11 \exp(175/T)$
K10	MVK + OH $\rightarrow$ MACP	$4.13E-12 \exp(452/T)$
K11	CAR4 + OH $\rightarrow$ MACP	$4.52E-11$
K12	MACR + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃	$1.36E-15 \exp(-2112/T)$
K13	MVK + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃	$7.51E-16 \exp(-1521/T)$
K14	CAR4 + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃	$2.4E-17$
K15	MACP + NO $\rightarrow$ NO ₂ + 0.25 HACE + 0.25 CO + 0.25 ACO ₃ + 0.5 MGLY + 0.75 HCHO + 0.75 HO ₂	$2.54E-12 \exp(360/T)$
K16	MACP + HO ₂ $\rightarrow$ MAHP	$1.82E-13 \exp(1300/T)$
K17	MACP + MACP $\rightarrow$ HACE + MGLY + 0.5 HCHO + 0.5 CO + HO ₂	$2.0E-12$
K18	MACP + NO ₂ $\rightarrow$ MPAN	$k_0 = 9.7E - 29(T/300)^{-5.6}$ $k_\infty = 9.3E - 12(T/300)^{-1.5}$ $F_c = 0.6$
K19	MPAN $\rightarrow$ MACP + NO ₂	$k_{18}/(9.0E-29 \exp(14000/T))$
K20	MPAN + OH $\rightarrow$ HACE + NO ₂	$3.6E-12$
K21	MAHP + OH $\rightarrow$ MACP	$3.0E-11$

Nr.	Reaktion	$k^{1,2}$
K22	HACE + OH $\rightarrow$ MGLY + HO ₂	3.0E-12
K23	NALD + OH $\rightarrow$ HCHO + CO + NO ₂	5.6E-12exp(270/T)
K24	MACR + h ν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃	L = 1.140D-05, M = 0.396, N = -0.298 ³
K25	MVK + h ν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃	L = 1.140D-05, M = 0.396, N = -0.298 ³
K26	CAR4 + h ν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃	L = 1.140D-05, M = 0.396, N = -0.298 ³

¹ Geschwindigkeitskonstante k für Reaktionen 2. Ordnung sind [cm³s⁻¹] und für Reaktionen 3. Ordnung [cm⁶s⁻¹].

² $k_0(T)$, $k_\infty(T)$ und F_c aus Gleichung (2.40).

³ Parameter L, M und N in Gleichung (B.2).

Tabelle B.10: Kohlenstoffbilanz von Reaktionen des RACM-MIM2: ISOP + NO, ISOP + ISOP, ISO + O₃.

Nr.	Reaktion	Substanz ¹	C-Atome	relative	C-Anteil ²
Ausbeute					
K2	ISOP + NO	MVK	4	0.34	1.36
		MACR	4	0.22	0.88
		CAR4 ³	4.78	0.34	1.63
		ISON	5	0.1	0.5
		HCHO	1	0.63	0.63
K4	ISOP + ISOP	MVK	4	0.24	0.96
		MACR	4	0.58	2.32
		CAR4	4.78	1.14	5.72
		HCHO	1	1.0	1.0
K5	ISO + O ₃ ⁴	MVK	4	0.26	1.04
		MACR	4	0.39	1.56
		MACP	4	0.10	0.4
		MO ₂	1	0.08	0.08
		ORA1	1	0.28	0.28
		ACO ₃	2	0.10	0.20
		HCHO ⁵	1	0.90	0.90
		CO ⁶	1	0.36	0.36

¹ C-haltige Produkte der jeweiligen Reaktion.

² C-Anteil = C-Atome $\times$ rel. Ausbeute.

³ Zusammensetzung von CAR4 siehe Tabelle B.12.

⁴ 0.28 CO₂ nicht in der Reaktionsgleichung enthalten.

⁵ Ausbeute aus Grosjean et al. (1993).

⁶ Ausbeute aus RACM, Reaktion (R110) ISO + O₃.

Tabelle B.11: Änderungen am Isoprenmodul des RACM-MIM bei der Entwicklung des Isoprenmoduls für RACM-MIM2 ¹.

Nr.	RACM-MIM	Nr.	RACM-MIM2
G1	ISOP + NO $\rightarrow$ 0.65 MACR* + HCHO + HO ₂ + 0.046 ISON	K1	ISOP + NO $\rightarrow$ 0.22 MACR + 0.34 MVK + 0.34 CAR4 + 0.63 HCHO + HO ₂ + 0.046 ISON
G4	ISOP + ISOP $\rightarrow$ 2 MACR* + HCHO + HO ₂	K4	ISOP + ISOP $\rightarrow$ 0.58 MACR + 0.24 MVK + 1.14 CAR4 + HCHO + HO ₂
G5	ISO + O ₃ $\rightarrow$ 0.65 MACR* + 0.58 HCHO + 0.1 MACP + 0.1 ACO ₃ + 0.08 ORA1 + 0.08 MO ₂ + 0.14 CO + 0.09 H ₂ O ₂ + 0.25 HO ₂ + 0.25 OH	K5	ISO + O ₃ $\rightarrow$ 0.39 MACR + 0.26 MVK + 0.90 HCHO + 0.1 MACP + 0.1 ACO ₃ + 0.08 ORA1 + 0.08 MO ₂ + 0.36 CO + 0.09 H ₂ O ₂ + 0.25 HO ₂ + 0.25 OH
G7	ISHP + OH $\rightarrow$ MACR* + OH	K7	ISHP + OH $\rightarrow$ CAR4 + OH
G9	MACR* + OH $\rightarrow$ MACP	K9	MACR + OH $\rightarrow$ MACP
		K10	MVK + OH $\rightarrow$ MACP
		K11	CAR4 + OH $\rightarrow$ MACP
G10	MACR* + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃	K12	MACR + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO
		K13	MVK + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃
		K14	CAR4 + O ₃ $\rightarrow$ 0.9 MGLY + 0.45 ORA1 + 0.32 HO ₂ + 0.22 CO + 0.19 OH + 0.1 ACO ₃
G20	MACR* + hν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃	K24	MACR + hν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃
		K25	MVK + hν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃
		K26	CAR4 + hν $\rightarrow$ HCHO + CO + HO ₂ + ACO ₃

¹ Photolysereaktionen mit der Photolysefrequenz von R22 (RACM, Tab. B.4).

Tabelle B.12: Zusammensetzung der Modells substanz CAR4. Herleitung aus der Reaktion der Isoprenperoxiradikale mit NO im MCM v.3.

Substanz	relative Ausbeute	Anzahl C-Atome	Definition
HC4CCHO	0.146 ¹	5	Hydroxycarbonyl ($\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$)
HC4ACHO	0.077 ¹	5	Hydroxycarbonyl ($\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$)
3MF	0.044 ²	5	3-Methylfuran
HMVK	0.076 ¹	4	1-Hydroxy-3-buten-2-on
CAR4	0.343	4.78 ³	Summe aus HC4CCHO, HC4ACHO, 3MF und HMVK

¹ Nach MCM v.3, *Saunders et al.* (2003).

² Nach *Atkinson et al.* (1989).

³ Berechnet aus den C4- und C5-Anteilen: $0.22 \times 4 + 0.78 \times 5 = 4.78$.

Anhang C

Sensitivitätsstudien

C.1 Szenarien

Tabelle C.1: Modellparameter der Szenarien zum photochemischen Abbau von HCHO . Alle zeitabhängigen Konzentrationsverläufe wurden modelliert. Photolysebed.: $\varphi \geq 36.4^\circ$; $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{H}_2\text{O}_2)$, $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$, $J(\text{CH}_3\text{CHO})$ aus Messung¹.

Modell- parameter	FP1	FP2	FP3
Datum: 05. August 1994			
Ort: 54° Nord, 12° Ost			
Beginn: 08:20 UT; Dauer: 5 h			
Temperatur [K]	Abb. C.1	298	298
Atm. Druck [mbar]	1017	1013	1013
Anfangsmischungsverhältnisse, $[\text{X}](0)$ [ppbv]			
O_3	10.5	3	0
NO	1.3	0.01	0
NO_2	0.8	0.004	50
HCHO	29	29	23
CO [ppmv]	0	500	0
H_2O [%]	0.03	0.03	0.03

¹ siehe Abb. C.1, Szenario „August“. Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert.

Tabelle C.2: Modellparameter des Szenarien *PLUME* und *URBAN* nach Poppe et al. (2001). Isoprenemission¹ angelehnt an Pöschl et al. (2000) (skaliert mit Faktor 3). Alle zeitabhängigen Konzentrationsverläufe wurden modelliert.

Modell- parameter	PLUME	URBAN
Datum: 01. Juli		
Ort: 45° Nord		
Beginn: 12:00 GMT; Dauer: 5 Tage		
Photolysebed.: ²		
Temperatur [K]	288.15	298.00
Atm. Druck [Torr]	760	760
Anfangsmischungsverhältnisse, [X](0) [ppbv]		
O ₃	50	30
NO	0.2	0.1
NO ₂	0.5	0.1
HNO ₃	0.1	1.5
CO	200	100
CH ₄	1700	1700
H ₂	500	500
H ₂ O ₂	2	2
HCHO	0	1
ISO	0	0
H ₂ O [%]	1	1
Emissionsraten [ppbv h ⁻¹]		
Isopren	0.57 ¹	0 bzw. 0.57 ¹
Σ NMKW	0.79	0.79
NO _x	0.16	0.81

¹ Nur bei $\varphi < 73^\circ$.

² Modellierung der Photolysefrequenzen siehe *Kuhn et al.* (1998).

Tabelle C.3: Modellparameter für drei Szenarien mit verschiedenen $[NO_x](0)$ (siehe Kapitel 4.2). Photolysebed.: $\varphi \geq 36.4^\circ$; $J(NO_2)$, $J(HONO)$, $J(O^1D)$, $J(H_2O_2)$, $J(HCHO, m)$, $J(HCHO, r)$, $J(CH_3CHO)$ aus Messung ¹. Szenarien mit niedrigem (0.1 ppbv NO_x , SP1), mittlerem (1.0 ppbv NO_x , SP2) und hohem (10 ppbv NO_x , SP3) NO_x -Mischungsverhältnis. Szenario SP4 verdeutlicht die OH- NO_x -Abhängigkeit. Alle zeitabhängigen Konzentrationsverläufe wurden modelliert.

Modell- parameter	SP1	SP2	SP3	SP4
Datum: 05. August 1994				
Ort: 54° Nord, 12° Ost				
Beginn: 05:30 UT; Dauer: 8.5 h				
Temperatur [K]	Abb. C.1	Abb. C.1	Abb. C.1	298
Atm. Druck [mbar]	1017	1017	1017	1017
Anfangsmischungsverhältnisse, $[X](0)$ [ppbv]				
O ₃	50	50	50	40
NO	0.02	0.2	2	²
NO ₂	0.08	0.8	8	0 - 20
CO	100	100	100	100
H ₂ O [%]	0.52	0.52	0.52	0.52
ISO	0	0	0	6

¹ siehe Abb. C.1, Szenario „August“. Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert.

² NO-Anfangsmischungsverhältnis berechnet mit Photostationaritätsannahme aus Gl. (2.45). Variation des $[NO_2](0)$ von 0 - 6 ppbv in Schritten von 0.5 ppbv.

Tabelle C.4: Modellparameter für Szenarien zur Isoprenoxidation mit OH, die im Rahmen von zwei Monte Carlo Studien untersucht wurden (Kapitel 7.1.1). Anfangsmischungsverhältnisse von NO und der Zeitverlauf der gemessenen Photolysefrequenzen¹ wurden variiert. Photolysebed.: $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$, aus Messung¹.

Modell- parameter	IP1	IP2
Datum: 02. Februar 2002		
Ort: 51° Nord, 6° Ost		
Beginn: 10:33 UT; Dauer: 4.5 h		
Temperatur [K]: Abb. C.2		
Atm. Druck [mbar]	1013	1013
Anfangsmischungsverhältnisse, $[\text{X}](0)$ [ppbv]		
ISO	3	6
O ₃	40	40
NO	0.01 - 6	0.01 - 15
NO ₂	0	0
CO	0	0
H ₂ O [cm ⁻³]	3×10^{17}	3×10^{17}

¹ siehe Abb. C.2, Szenario „Februar“. Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert. Skalierung der gemessenen Photolysefrequenzen mit Faktor 01. - 2.0.

C.1.1 Szenario „August“

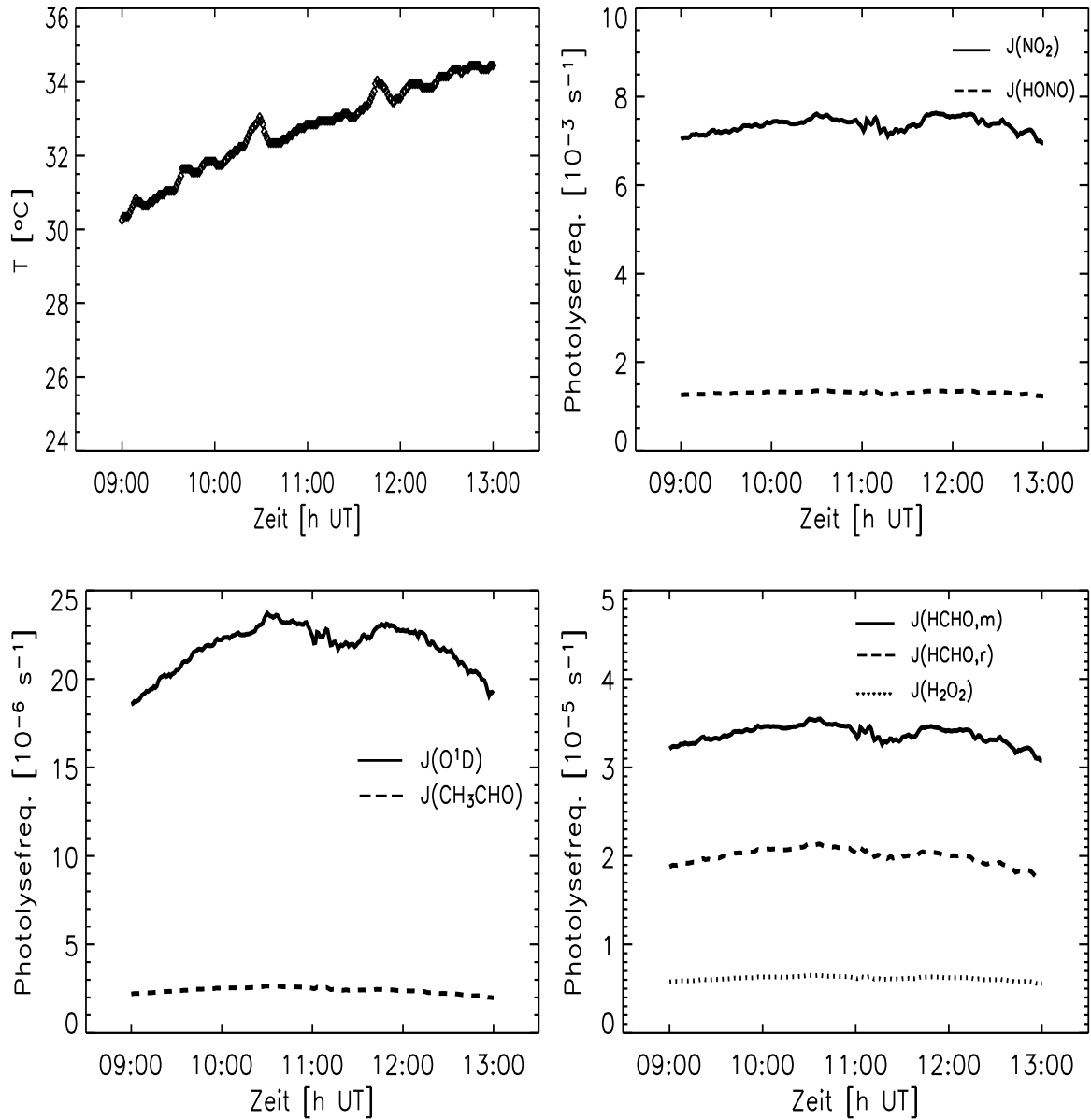


Abbildung C.1: Szenario „August“: Verlauf der Temperatur (oben links); Verlauf der Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{HONO})$ (oben rechts); $J(\text{O}^1\text{D})$ und $J(\text{CH}_3\text{CHO})$ (unten links); $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$ und $J(\text{H}_2\text{O}_2)$ (unten rechts). Verwendung in den Szenarien aus Tabelle C.1, C.3.

C.1.2 Szenario „Februar“

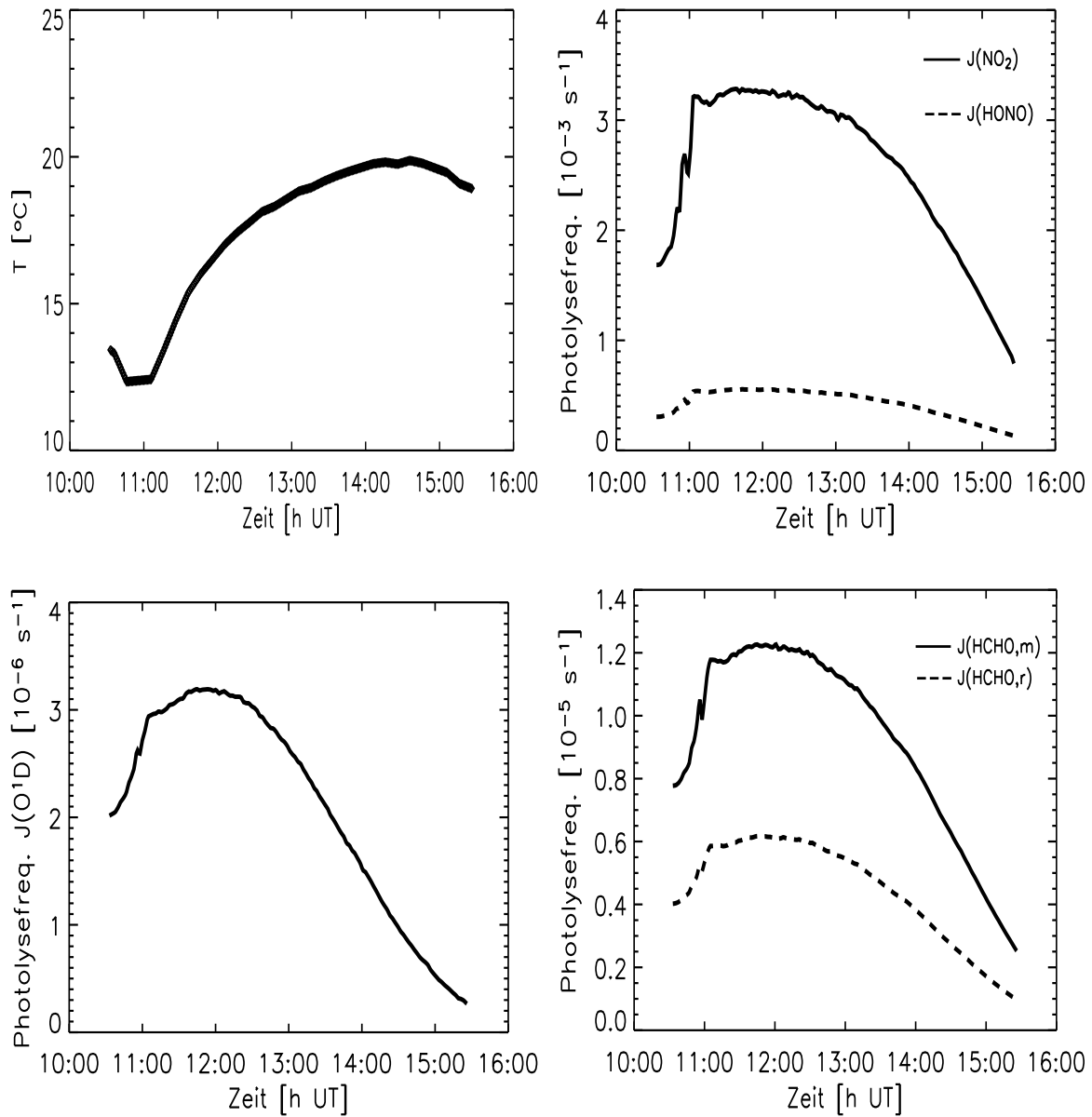


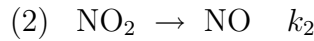
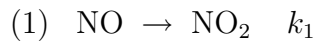
Abbildung C.2: Szenario „Februar“: Verlauf der Temperatur (oben links); Verlauf der Photolysefrequenzen $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{HONO})$ (oben rechts); $J(\text{O}^1\text{D})$ (unten links); $J(\text{HCHO}, \text{m})$ und $J(\text{HCHO}, \text{r})$ (unten rechts). Verwendung in den Szenarien aus Tabelle C.4.

C.2 Numerischer Fehler der indirekten Methode

Analytische Lösung für ein einfaches System

In einem sehr einfachen Reaktionssystem, welches nur NO und NO₂ beinhaltet, soll das numerische Verfahren der indirekten Methode zur Bestimmung des normierten lokalen Sensitivitätskoeffizienten nach Gleichung (4.6) untersucht werden. Ziel ist es, zu überprüfen, wie weit die numerische Lösung der indirekten Methode von einer analytischen Lösung entfernt ist.

Das untersuchte System (NO, NO₂) besteht aus zwei Reaktionen und wird im Folgenden als „small modell“ bezeichnet:



Das System wird mit folgenden Parameter initialisiert:

$$\text{Geschwindigkeitskonstanten :} \quad k_1 = k_2 = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Anfangskonzentrationen :} \quad [\text{NO}](0) = [\text{NO}_2](0) = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$$

Weder NO noch NO₂ werden im System vernichtet. Für die Gesamtkonzentration [NO_x](t) gilt folglich:

$$[\text{NO}_x](t) = [\text{NO}_x](0) = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$$

Für NO ist Reaktion R1 der einzige Verlustprozess und R2 der einzige Bildungsprozess, für NO₂ ist es genau umgekehrt. Für die zeitliche Änderung der NO-Konzentration ergibt sich aus der Bilanzgleichung des „small modell“:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -(k_1 + k_2)[\text{NO}](t) + k_2[\text{NO}_x](0) \quad (\text{C.1})$$

Mit den genannten Anfangsbedingungen kann für den zeitlichen Verlauf der Konzentration von NO eine analytische Lösung für Gleichung (C.1) ermittelt werden:

$$[\text{NO}(t)] = \frac{k_2[\text{NO}_x](0)}{k_1 + k_2} - \frac{e^{-(k_1+k_2)t} \cdot (k_2[\text{NO}_x](0) - (k_1 + k_2)[\text{NO}](0))}{k_1 + k_2} \quad (\text{C.2})$$

Der lokale normierte Sensitivitätskoeffizient ist durch Gleichung (4.2) allgemein definiert. Anwendung von (4.2) für die Sensitivität der Konzentration von NO gegenüber der Änderung der Geschwindigkeitskonstante k_1 ergibt folgenden Ausdruck:

$$s(\text{NO} \mid k_1, t) = \frac{k_1}{[\text{NO}](t)} \frac{\partial [\text{NO}](t)}{\partial k_1} = \frac{k_1}{[\text{NO}](t)} v'(\text{NO} \mid k_1, t) \quad (\text{C.3})$$

Hierbei entspricht $v'(\text{NO} \mid k_1, t)$ der Definition des lokalen Sensitivitätskoeffizienten nach (4.1). Dies ist nichts anderes als die zeitliche Ableitung der NO-Konzentration nach der Geschwindigkeitskonstante k_1 . In Anlehnung an Gleichung (C.2) können Ausdrücke für $v'(\text{NO} \mid k_j, t)$ für die jeweilige Geschwindigkeitskonstante k_1 und k_2 gefunden werden:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial[\text{NO}](t)}{\partial k_1} &= \frac{k_2[\text{NO}_x](0)}{k_r^2} \\
 &+ \frac{t \cdot e^{-k_r t} \cdot (k_2[\text{NO}_x](0) - k_r[\text{NO}](0))}{k_r} \\
 &+ \frac{e^{-k_r t} \cdot [\text{NO}](t=0)}{k_r} \\
 &+ \frac{e^{-k_r t} \cdot (k_2[\text{NO}_x](0)k_r[\text{NO}](0))}{k_r^2}
 \end{aligned} \tag{C.4}$$

und

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial[\text{NO}](t)}{\partial k_2} &= \frac{k_2[\text{NO}_x](0)}{k_r^2} + \frac{[\text{NO}_x](0)}{k_r} \\
 &+ \frac{t \cdot e^{-k_r t} \cdot (k_2[\text{NO}_x](0) - k_r[\text{NO}](0))}{k_r} \\
 &+ \frac{e^{-k_r t} \cdot ([\text{NO}_x](0) - [\text{NO}](0))}{k_r} \\
 &+ \frac{e^{-k_r t} \cdot (k_2[\text{NO}_x](0) - k_r[\text{NO}](0))}{k_r^2}
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

mit $k_r = k_1 + k_2$.

Aus den Gleichungen (C.2) bis (C.5) erhält man eine explizite Berechnungsmethode für den lokalen Sensitivitätskoeffizienten des zeitlichen Verlaufs der Konzentration des NO für das „small modell“. Im Folgenden wird diese analytische Lösung für das „small modell“ als *direkte Lösung* bezeichnet. Der Vergleich der Lösung aus der indirekten Methode (*indirekte Lösung*) mit der direkten Lösung ermöglicht die Validierung der indirekten Methode zur Bestimmung des lokalen Sensitivitätskoeffizienten nach Gleichung (4.6) für die Verwendung im photochemischen Modell.

Validierung der indirekten Methode

Für die Berechnung des lokalen Sensitivitätskoeffizienten nach der indirekten Methode wurden für das Reaktionssystem „small modell“ drei Modellsimulationen mit dem *EASY*-Modellpaket durchgeführt. Der erste Modelllauf (Basislauf) wird mit unveränderten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 durchgeführt. Der zweite und dritte jeweils mit einer Änderung von k_1 bzw. k_2 um ± 10 %. Die Simulationszeit der Modellläufe betrug jeweils

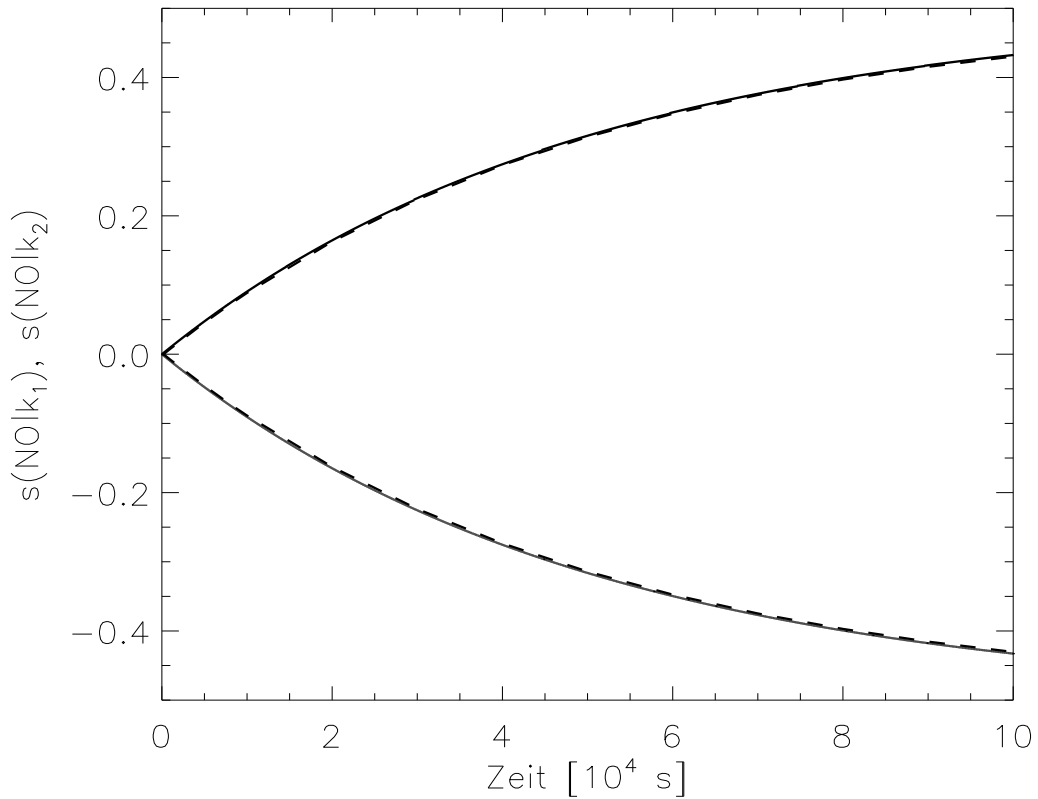


Abbildung C.3: Zeitlicher Verlauf des normierten lokalen Sensitivitätskoeffizienten von NO, berechnet nach der direkten (durchgezogene Linien) und indirekten Methode (gestrichelte Linien) für „small modell“. Obere Linien im positiven Bereich: Sensitivität des NO hinsichtlich k_2 , $s(\text{NO} | k_2)$; untere Linien (negativer Bereich): Sensitivität des NO hinsichtlich k_1 , $s(\text{NO} | k_1)$. Nach 1×10^5 s werden nahezu „steady state“ Bedingungen erreicht. Die Abweichung gegenüber dem nach Gleichung C.10 errechneten Sensitivitätskoeffizienten beträgt maximal 3 %.

1×10^5 s, die zeitliche Auflösung 20 s. Nach Gleichung (4.6) kann der lokale Sensitivitätskoeffizient der indirekten Methode, s_{indir} , für NO berechnet werden. Aus den Gleichung (C.4) und (C.5) wird der lokale Sensitivitätskoeffizient der direkten Methode, s_{dir} , für k_1 und k_2 berechnet. Für das Zeitintervall von 240 s bis 1×10^5 s wurde die Differenz Δs zwischen indirekter und direkter Berechnung des normierten lokalen Sensitivitätskoeffizienten ermittelt:

$$\Delta s = \frac{s_{indir} - s_{dir}}{s_{dir}} \quad (\text{C.6})$$

Es wurde eine maximale Abweichung der indirekten Lösung von der direkten Lösung um 3 % gefunden. Abbildung C.3 verdeutlicht die geringe Abweichung der beiden Verfahren für das „small modell“. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem zeitlichen Verlauf

des Sensitivitätskoeffizienten von NO für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nach der indirekten Methode, die gestrichelten Linien entsprechen der direkten Lösung. Für k_1 werden negative Werte, für k_2 positive Werte erhalten. Der zeitliche Verlauf von $s(\text{NO} \mid k_1)$ und $s(\text{NO} \mid k_2)$ verläuft spiegelsymmetrisch zur Abszisse bei $s = 0$.

Verhalten bei langen Zeitverläufen

Für unendliche lange Zeiten, $t \rightarrow \infty$, wird für das Reaktionssystem „small modell“ ein Fließgleichgewicht („steady state“) erreicht, in dem sich die Konzentration von NO nicht mehr verändert. Die Zeitdauer bis zum Erreichen des „steady state“ kann aus der Lebensdauer des NO gegenüber R1 errechnet werden:

$$\tau(\text{NO}) = \frac{1}{D} = \frac{1}{k_1} = 1 \times 10^5 \text{ s} \quad (\text{C.7})$$

Nach Erreichen des „steady state“ gilt für die Konzentration von NO:

$$[\text{NO}]_\infty = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [\text{NO}_x](0) \quad (\text{C.8})$$

Für „steady state“ kann der Sensitivitätskoeffizient von NO für infinitesimale Änderungen in k_1 nach Gleichung (4.1) wie folgt ermittelt werden:

$$\frac{\partial [\text{NO}]_\infty}{\partial k_1} = -\frac{k_2}{(k_1 + k_2)^2} [\text{NO}_x](0) \quad (\text{C.9})$$

Der normierte Sensitivitätskoeffizient von NO hinsichtlich Reaktion R1 ist dann gemäß Gleichung (4.2):

$$\frac{k_1}{[\text{NO}]_\infty} \frac{\partial [\text{NO}]_\infty}{\partial k_1} = -\frac{k_1 (k_1 + k_2)}{k_2 [\text{NO}_x](0)} \frac{k_2 [\text{NO}_x](0)}{(k_1 + k_2)^2} = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (\text{C.10})$$

Da $k_1 = k_2$ ergibt sich aus Gl. (C.10) der Sensitivitätskoeffizient $s(\text{NO} \mid k_1, \infty) = -0.5$ und entsprechend $s(\text{NO} \mid k_2, \infty) = 0.5$. Abbildung C.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten für einen Modelllauf des „small modell“ mit dem EASY Modellpaket von $t = 0 \text{ s}$ bis zum Zeitpunkt $t = 1 \times 10^5 \text{ s}$.

Nach $1 \times 10^5 \text{ s}$ weicht der aus dem Modelllauf mit der indirekten Methode bestimmte Sensitivitätskoeffizient nur um 9 % von dem nach Gleichung (C.10) für „steady state“ berechneten Sensitivitätskoeffizienten ab. Der Gesamtfehler der direkten Methode (Abschneidefehler und Rundungsfehler) zur Bestimmung von logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten für „steady state“-Bedingungen wird in dieser Arbeit mit 10 % abgeschätzt.

C.3 Programm SER zur Sensitivitätsanalyse

Programmcode des Programmpakets SER in IDL.

Erzeugt zufälligen Pool von Szenarien fuer die anschliessend eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt wird.

Programm scontrol.pro ist das aufrufende Kontrollskript. Der Reihe nach werden die Programme scommon.pro, srandom.pro sanalyse.pro und sauswert.pro aufgerufen. Die Modellrechnungen werden mit dem EASY-Modellpaket ausgeführt.

PRO scontrol

```
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
;;; Kontrollskript                      ;;;
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
```

COMMON A1

```
; Programm scommon.pro definiert COMMON-Blocke mit
; Pfadangaben, Anzahl der Szenarien und Randbedingungen
; fuer die Szenariengenerierung
```

scommon

```
; Erzeugung von Zufallszahlen
```

LAUFMAX=500

seed_nr=4

seed_s=LONG(seed_nr)

GESAMT=LAUFMAX*ANZAHL

R=RANDOMU(seed_s,GESAMT,1)

anfang=0

ende=11

FOR lauf=1,LAUFMAX DO BEGIN

 zufallv=R(anfang:ende)

 srandom,zufallv,seed_nr,lauf

 anfang=anfang+12

 ende=ende+12

ENDFOR

```

; Starten des EASY Modellpakets

easy_startup

FOR lauf=1,LAUFMAX DO BEGIN

; Modelllauf mit EASY

    szenam=PFAD+NAME+STRING(seed_nr,FORM='(I2.2)')+$_
        STRING(lauf,FORM='(I3.3)')
    refile=szenam+'.easy'

    easy,refile,/BATCH,/ICG,/NO_INTER,/NO_HTML_FILE,/NO_DIAGNOSTICS

    FOR k_num=0,NMAX-1 DO BEGIN

        kfile=szenam+STRING(k_num,FORM='(I2.2)')+'.easy'
        easy,kfile,/BATCH,/ICG,/NO_INTER,/NO_HTML_FILE,$
            /NO_DIAGNOSTICS,/SENSITIVITY

    ENDFOR

; Loeschen nicht benoetigter Dateien aus EASY

    SPAWN,'rm *.icg' & SPAWN,'rm *.fac' & SPAWN,'rm *.f00'

        ...

; Programm sanalyse.pro berechnet den lokalen Sensitivitaetskoeffizienten
; fuer die kurzlebigen Substanzen gegenueber den Geschwindigkeits-
; konstanten des Basismechanismus

    sanalyse,seed_nr,lauf

; Programm sauswert fuehrt eine Filterung der Szenarien durch

    sauswert,seed_nr,lauf

;Loeschen nicht benoetigter Dateien aus EASY

    SPAWN,'rm *.cs' & SPAWN,'rm *.kv' & SPAWN,'rm *.c00'

        ...

```


ENDFOR

END

;;;

PRO scommon

;;;

;;; Definition der COMMON-Blocke A1, A2 und A3 ;;;

;;;

COMMON A1,NAME,ANZAHL,NMAX,PFAD,PFADAUS

COMMON A2,MINCO,MAXCO,MINCH4,MAXCH4,MINH2O,MAXH2O,\$
MINOZ,MAXOZ,MINNOX,MAXNOX

COMMON A3,MINZW,MAXZW,MINFOR,MAXFOR,MINROH,MAXROH,\$
MINH2O2,MAXH2O2,MINHNO3,MAXHNO3,MINRNO3,\$
MAXRNO3,MINMOH,MAXMOH

NAME='A'

ANZAHL=12

NMAX=61

PFAD='/private/ich380/senstudy1/prod2/'

PFADAUS='/private/ich380/senstudy1/results_A/'

MINCO =10.e-9

MAXCO =1.e-6

MINCH4 =20.e-9

MAXCH4 =2.e-6

;H2O 20% bis 80% bei T=298K

MINH2O =0.0083

MAXH2O =0.033

;Ozon

MINOZ =5.e-9

MAXOZ =500.e-9

;NOx

MINNOX =0.1e-9

MAXNOX =15.e-9

;COS Zenithwinkel Grad*0.0174533 (30...80)

MINZW =30.

MAXZW =80.

```

;HCHO
MINFOR  =10.e-12
MAXFOR  =2.e-9
;CH3OOH,H2O2,HNO3,CH3NO3
MINROH  =0.6e-12
MAXROH  =60.e-12
MINH2O2 =20.e-12
MAXH2O2 =2.e-9
MINHNO3 =0.2e-9
MAXHNO3 =20.e-9
MINRNO3 =0.05e-12
MAXRNO3 =5.e-12
MINMOH  =0.003e-12
MAXMOH  =0.3e-12

END

;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;

PRO  srandom,zufallvektor,seed_s,laufnr

;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
;;; Erzeugt Zufallsvektoren fuer die einzelnen Parameter      ;;;
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;

COMMON A1
COMMON A2
COMMON A3

FORWARD_FUNCTION randbe

R=FLTARR(ANZAHL)

R=zufallvektor

;fuer jede zu variierende Anfangssubstanz

IF (MINCO NE 0.0) AND (MAXCO NE 0.0) THEN $
  begco = randbe(MINCO,MAXCO,R(0)) ELSE BEGIN
    begco=0.0
  ENDELSE

```

```

IF (MINCH4 NE 0.0) AND (MAXCH4 NE 0.0) THEN $
  begch4 = randbe(MINCH4,MAXCH4,R(1)) ELSE BEGIN
    begch4=0.0
  ENDELSE
  begh2o = randbe(MINH20,MAXH20,R(2)    )
  begoz  = randbe(MINOZ,MAXOZ,R(3)      )
  begno2 = randbe(MINNOX,MAXNOX,R(4)    )
  begzw  = randbe(MINZW,MAXZW,R(5)      )
  IF (MINFOR NE 0.0) AND (MAXFOR NE 0.0) THEN $
    begfor = randbe(MINFOR,MAXFOR,R(6)) ELSE BEGIN
      begfor=0.0
    ENDELSE
    IF (MINROH NE 0.0) AND (MAXROH NE 0.0) THEN $
      begroh = randbe(MINROH,MAXROH,R(7)) ELSE BEGIN
        begroh=0.0
      ENDELSE
      begh2o2= randbe(MINH202,MAXH202,R(8)  )
      beghno3= randbe(MINHNO3,MAXHNO3,R(9)  )
      IF (MINRNO3 NE 0.0) AND (MAXRNO3 NE 0.0) THEN $
        begrno3= randbe(MINRNO3,MAXRNO3,R(10) ) ELSE BEGIN
          begrno3=0.0
        ENDELSE
        IF (MINMOH NE 0.0) AND (MAXMOH NE 0.0) THEN $
          begmoh = randbe(MINMOH,MAXMOH,R(11) )ELSE BEGIN
            begmoh=0.0
          ENDELSE
          begzw=COS(begzw*0.0174533)

;QSSA Interpreter

  mi=1013./(298*1.37E-19)

;Photostationaritaet fuer NO/NO2
;    O3= JNO2/k_NO_O3 * (NO2/NO)
;    (NO/NO2)=begoz*k_NO_O3/JNO2
;    NO2=begno2
;    NO=NO2* 1/(NO2/NO)

  COSX =begzw
  SECX =1./COSX
  jno2 = 1.165D-02 * ((COSX)^(0.244))*EXP(-0.267 *SECX)

```

```

phver=(begoz*mi*1.82E-14)/jno2
begno=begno2*1./phver

;Steady State Annahme fuer HONO
;  HONO=Qw / (k1*OH + jhono)
;  OH=(P_OH + Qw ) / D_OH

k_NO2_OH=9.09e-12
H2O=0.01*mi
QWMAX=4.e6
SQUE=7.1e8
k_01D_H2O=2.2e-10*H2O
jo1d=6.073D-05 * ((COSX)^(1.743))*EXP(-0.474 *SECX)
01D=jo1d*begoz*mi / (k_01D_H2O + SQUE)
P_OH=2*k_01D_H2O*01D
D_OH=k_NO2_OH*begno2*mi
OH=(P_OH + QWMAX)/D_OH
k1=4.86e-14
jhono= 2.644D-03 * ((COSX)^(0.261))*EXP(-0.288 *SECX)
hono= QWMAX / (k1*OH + jhono)
beghono=hono / mi

;Uebergabe der Zufallsvektoren an sgener.pro.
;In sgener.pro werden mit den Zufallswerten
;der Parameter easy-Skripte fuer
;den EASY Modelllauf erzeugt.

sgener,seed_s,laufnr,begco,begch4,begh2o,begoz,begno2,begno,begzw,
begfor,begroh,begh2o2,beghno3,beghono,begrno3,begmoh

```

END

```
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
```

```
PRO sanalyse,seed_s,laufnr
```

```
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
```

```
;;; Erzeugt zwei Ausgabedateien pro Szenario: ;;;
```

```
;;; 1. *.conc enthaelt die Endkonzentration der kurzlebigen ;;;
```

```
;;; 2. *.sens enthaelt die Sensitivitaetsmatrix ;;;
```

```
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
```

```
; Einlesen der EASY-Dateien mit Umsaetzen (*.kv) und
```

```
; Konzentrationen (*.cs)
```

```
COMMON A1
```

```
path=PFAD
```

```
nam=NAME
```

```
seednam=STRING(seed_s,FORM='(I2.2)')
```

```
laufnam=STRING(laufnr,FORM='(I3.3)')
```

```
gesnam=path+nam+seednam+laufnam
```

```
kvref=gesnam+'.kv'
```

```
cs_file0=gesnam+'.cs'
```

```
d=read_enz(kvref)
```

```
a=read_enz(cs_file0)
```

```
; Geschwindigkeitskonstanten k des Basismechanismus
```

```
FK=findgen(100)
```

```
RK=findgen(100)
```

```
rec=[      'k[0 --> O3                ]'      $ ;58
           , 'k[0 + O3 -->              ]'      $ ;57
           , 'k[0 + NO --> N02          ]'      $ ;44
           , 'k[0 + NO2 --> NO           ]'      $ ;49
           , 'k[0 + NO2 --> N03          ]'      $ ;50
           , 'k[O1D --> O                ]'      $ ;60
           , 'k[NO + O3 --> N02          ]'      $ ;45
           , 'k[N02 + O3 --> N03         ]'      $ ;51
           , 'k[NO + NO --> N02 + N02    ]'      $ ;4
           , 'k[NO + N03 --> N02 + N02    ]'      $ ;43
           , 'k[N02 + N03 --> NO + N02    ]'      $ ;48
           , 'k[N02 + N03 --> N2O5       ]'      $ ;47
```

, 'k[N2O5 --> NO2 + NO3	]'	\$;42
, 'k[O1D --> OH + OH	]'	\$;59
, 'k[OH + O3 --> HO2	]'	\$;61
, 'k[OH + H2 --> HO2	]'	\$;23
, 'k[OH + CO --> HO2	]'	\$;22
, 'k[OH + H2O2 --> HO2	]'	\$;24
, 'k[HO2 + O3 --> OH	]'	\$;35
, 'k[OH + HO2 -->	]'	\$;36
, 'k[HO2 + HO2 --> H2O2	]'	\$;3
, 'k[OH + NO --> HONO	]'	\$;46
, 'k[OH + NO2 --> HNO3	]'	\$;52
, 'k[OH + NO3 --> HO2 + NO2	]'	\$;54
, 'k[HO2 + NO --> OH + NO2	]'	\$;32
, 'k[HO2 + NO2 --> HO2NO2	]'	\$;33
, 'k[HO2NO2 --> HO2 + NO2	]'	\$;38
, 'k[OH + HO2NO2 --> NO2	]'	\$;37
, 'k[HO2 + NO3 --> OH + NO2	]'	\$;34
, 'k[OH + HONO --> NO2	]'	\$;39
, 'k[OH + HNO3 --> NO3	]'	\$;30
, 'k[O3 --> O1D	]'	\$;63
, 'k[O3 --> O	]'	\$;62
, 'k[H2O2 --> OH + OH	]'	\$;25
, 'k[NO2 --> NO + O	]'	\$;53
, 'k[NO3 --> NO	]'	\$;55
, 'k[NO3 --> NO2 + O	]'	\$;56
, 'k[HONO --> OH + NO	]'	\$;40
, 'k[HNO3 --> OH + NO2	]'	\$;31
, 'k[OH + CH4 --> CH3O2	]'	\$;21
, 'k[CH3O2 + NO --> CH3O + NO2	]'	\$;10
, 'k[CH3O2 + NO --> CH3NO3	]'	\$;9
, 'k[CH3O2 + NO2 --> CH3O2NO2	]'	\$;11
, 'k[CH3O2 + NO3 --> CH3O + NO2	]'	\$;12
, 'k[CH3O2 + HO2 --> CH3OOH	]'	\$;8
, 'k[CH3O2 --> CH3O	]'	\$;13
, 'k[CH3O2 --> HCHO	]'	\$;15
, 'k[CH3O2 --> CH3OH	]'	\$;14
, 'k[CH3O --> HCHO + HO2	]'	\$;7
, 'k[OH + CH3NO3 --> HCHO + NO2	]'	\$;5
, 'k[CH3NO3 --> CH3O + NO2	]'	\$;6
, 'k[OH + CH3OOH --> CH3O2	]'	\$;18
, 'k[OH + CH3OOH --> HCHO + OH	]'	\$;19
, 'k[CH3OOH --> CH3O + OH	]'	\$;20

```

      , 'k[OH + HCHO --> HO2 + CO      ]'      $ ;27
      , 'k[HCHO --> CO + HO2 + HO2    ]'      $ ;28
      , 'k[HCHO --> H2 + CO            ]'      $ ;29
      , 'k[NO3 + HCHO --> HNO3 + CO + HO2]'      $ ;26
      , 'k[CH3OH + OH --> HO2 + HCHO   ]'      $ ;17
      , 'k[CH3O2NO2 --> CH3O2 + NO2    ]'      $ ;16
      , 'k[WALL + HV --> HONO          ]'      ] ;41

; Variation von k um 10 %

fac=[ 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10  $
      , 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10 $
      , 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10 $
      , 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10 $
      , 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10 $
      , 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10, 1.10 $
      , 1.10      ]

IND=findgen(100)

; Positionen von k in der icg-Struktur

rkind=[ 58,57,44,49,50,60,45,51,4,43  $
        ,48,47,42,59,61,23,22,24,35,36 $
        ,3,46,52,54,32,33,38,37,34,39  $
        ,30,63,62,25,53,55,56,40,31,21 $
        ,10,9,11,12,8,13,15,14,7,5     $
        ,6,18,19,20,27,28,29,26,17,16  $
        ,41      ]

; Anzahl der Zeit-Datenpunkte:

i=60

; Konzentration aus der icg-Struktur extrahieren

oh0 = a.oh_0.param
ho20 = a.ho2_0.param
no0 = a.no_0.param
hono0 = a.hono_0.param
n2o50 = a.n2o5_0.param
no30 = a.no3_0.param

```

```
ho2no20 = a.ho2no2_0.param
o0 = a.o_0.param
o1d0 = a.o1d_0.param
ch3o0 = a.ch3o_0.param
ch3o20 = a.ch3o2_0.param
ch3o2no20 = a.ch3o2no2_0.param

;Ausgabe-Teil

pathout=PFADAUS
nam=NAME
seednam=STRING(seed_s,FORM='(I2.2)')
laufnam=STRING(laufnr,FORM='(I3.3)')
gesnaus=pathout+nam+seednam+laufnam

;Ausgabe der Konzentrationen in Datei *.conc

concaus=gesnaus+'.conc'
header0=concaus + ' ' + SYSTIME()
OPENW,lun,concaus,/GET_LUN

PRINTF,lun,header0
PRINTF,lun,'OH ',STRING(oh0(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'HO2 ',STRING(ho20(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'NO ',STRING(no0(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'HONO ',STRING(hono0(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'N2O5 ',STRING(n2o50(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'NO3 ',STRING(no30(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'HO2NO2 ',STRING(ho2no20(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'O3P ',STRING(o0(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'O1D ',STRING(o1d0(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'CH3O ',STRING(ch3o0(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'CH3O2 ',STRING(ch3o20(i),FORM='(E12.2)')
PRINTF,lun,'CH3O2NO2 ',STRING(ch3o2no20(i),FORM='(E12.2)')

FREE_LUN,lun
CLOSE,/all
```



```

; Ausgabe der Sensitivitaetsmatrix in *.sens

sensaus=gesnaus +'.sens'
OPENW,lun,sensaus,/GET_LUN

; Ausgabe Header der Datei

header3=sensaus + ' ' + SYSTIME()
PRINTF,lun,header3
PRINTF,lun,'K[RKT] OH   HO2   NO   HONO   N2O5   NO3$
          HO2NO2 O3P  O1D  CH3O  CH3O2  CH3O2NO2'

var3=FLTARR(NMAX,51)
var4=FLTARR(NMAX,51)

; Berechnung der lokalen Sensitivitaetskoeffizienten fuer
; OH,HO2,NO,HONO,N2O5,NO3,HO2NO2,O,O1D,CH3O,CH3O2,CH3O2NO2

FOR j = 0, NMAX-1 DO BEGIN

; k aus Sensitivitaetsdateien des EASY

    f1 = icg_file_search(DIRECTOR=path $
                        ,gesnam+STRING(j,FORM='(I2.2)')+'.easy' $
                        , FILE_COUNT=fc1, /NO_CURR)

    kv_file1=str_sep2(f1,'.easy',only=0) +'.k00'
    kv_file4=str_sep2(f1,'.easy',only=0) +'.k01'

    g=read_enz(kv_file1)
    k=read_enz(kv_file4)

    IND=rkind(j)
    rk1=d.(IND).param
    rkd=g.(IND).param
    rkg=k.(IND).param

    dkx1 = DOUBLE(rkd-rk1)
    dkx4 = DOUBLE(rk1-rkg)
    dkx1 = DOUBLE(dkx1 + dkx4)

```

```
; Konzentrationen der kurzlebigen Substanzen aus
; Sensitivitätsdateien des EASY
```

```
cs_file1=str_sep2(f1,'.easy',only=0) +'.c00'
cs_file2=str_sep2(f1,'.easy',only=0) +'.c01'
b=read_enz(cs_file1)
c=read_enz(cs_file2)
oh1 = b.oh_0.param
oh2 = c.oh_0.param
ho21 = b.ho2_0.param
ho22 = c.ho2_0.param
no1 = b.no_0.param
no2 = c.no_0.param
```

```
...
```

```
...
```

```
; Berechnungen des lokalen Sensitivitätskoeff.
```

```
doh1 = FLOAT(oh1(i)-oh2(i))
soh1 = FLOAT(rk1(i) / oh0(i))
soh2 = FLOAT(doh1 / dkx1(i))
soht = FLOAT(soh1 * soh2)
dho21 = FLOAT(ho21(i)-ho22(i))
sho21 = FLOAT(rk1(i) / ho20(i))
sho22 = FLOAT(dho21 / dkx1(i))
sho2t = FLOAT(sho21 * sho22)
dno1 = FLOAT(no1(i)-no2(i))
sno1 = FLOAT(rk1(i) / no0(i))
sno2 = FLOAT(dno1 / dkx1(i))
snot = FLOAT(sno1 * sno2)
```

```
...
```

```
...
```

```
; Ausgabe der Sensitivitätsmatrix in Datei
```

```
var0=FLTARR(12)
var1=FLTARR(12)
num=STRTRIM(STRING(j,FORM='(I2.2)'))
rkname=STRCOMPRESS('K_' + num)
```

```
var1(0)=soht & var1(1)=sho2t & var1(2)=snot & var1(3)=shonot
```

```

var1(4)=sn2o5t & var1(5)=sno3t & var1(6)=sho2no2t & var1(7)=sot
var1(8)=so1dt & var1(9)=sch3ot & var1(10)=sch3o2t
var1(11)=sch3o2no2t
var1=STRING(var1,FORM='(F5.2)')

PRINTF,lun,rkname,var1

ENDFOR

FREE_LUN,lun
CLOSE,/ALL

END

;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;

PRO sauswert,seed_s,laufnr

;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
;;; Einlesen der *.conc und *.sens Dateien      ;;;
;;; Filterung der Szenarien                     ;;;
;;; Ausgabedatei *.resu mit Szenario, dass      ;;;
;;; die Kriterien erfuehlt                      ;;;
;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;

COMMON A1
path=PFADAUS
nam=NAME
seednam=STRING(seed_s,FORM='(I2.2)')
laufnam=STRING(laufnr,FORM='(I3.3)')
gesnam=path+nam+seednam+laufnam
concfile=gesnam+'.conc'
sensfile=gesnam+'.sens'
resufile=gesnam+'.resu'
head1=''
head2=''
head3=''
REACMAX=61
SUBMAX=12
substr=STRARR(SUBMAX)
subnam=STRARR(SUBMAX)

```

```
sconc=FLTARR(SUBMAX)
kr=STRARR(REACMAX)
s_oh=FLTARR(REACMAX)
s_ho2=FLTARR(REACMAX)
s_no=FLTARR(REACMAX)
s_hono=FLTARR(REACMAX)
s_no3=FLTARR(REACMAX)
s_ch3o2=FLTARR(REACMAX)
resolv=STRARR(REACMAX)
kc_krit=0

; Einlesen von *.conc

openr,lun,concfile,/get_lun
readf,lun,head1,FORMAT='(A70)'
tempstr1=''

FOR a=0,SUBMAX-1 DO BEGIN

    readf,lun,tempstr1
    substr=STRSPLIT(tempstr1,' ',/EXTRACT)
    subnam(a)=substr(0)
    sconc(a) =substr(1)

ENDFOR

FREE_LUN,lun
CLOSE,lun

; Kriterium: [OH] > 1.E06

OHC=FLOAT(sconc(0))
IF ( OHC GE 1.E6) THEN BEGIN
    kc_krit=1
ENDIF

; Nur wenn OH-Konzentration erfuehlt

IF (kc_krit) THEN BEGIN

; Einlesen von *.sens
    openr,lun,sensfile,/get_lun
```

```

readf,lun,head2,FORMAT='(A70)'
readf,lun,head3,FORMAT='(A70)'
c=0
tempstr2=''

FOR b=0,REACMAX-1 DO BEGIN

    readf,lun,tempstr2
    res=STRSPLIT(tempstr2,' ',/EXTRACT)
    kr(b)=res(0)
    s_oh(b)=FLOAT(res(1))
    s_ho2(b)=FLOAT(res(2))
    s_no(b)=FLOAT(res(3))
    s_hono(b)=FLOAT(res(4))
    s_no3(b)=FLOAT(res(6))
    s_ch3o2(b)=FLOAT(res(10))

; Abfrage der Sensitivitätskriterien fuer jedes k

    IF (s_oh(b) GE 0.3) OR (s_oh(b) LT -0.3) OR (s_ho2(b) GE 0.3)$
        OR (s_ho2(b) LT -0.3) OR (s_no(b) GE 0.3) OR (s_no(b) LT -0.3)$
        OR (s_hono(b) GE 0.3) OR (s_hono(b) LT -0.3)$
        OR (s_no3(b) GE 0.3) OR (s_no3(b) LT -0.3)$
        OR (s_ch3o2(b) GE 0.3) OR (s_ch3o2(b) LT -0.3) THEN BEGIN

        soh= ' '+STRING(res(1),FORM='(A5)')
        sho2= ' '+STRING(res(2),FORM='(A5)')
        snob= ' '+STRING(res(3),FORM='(A5)')
        shonob= ' '+STRING(res(4),FORM='(A5)')
        sno3= ' '+STRING(res(6),FORM='(A5)')
        sch3o2= ' '+STRING(res(10),FORM='(A5)')
        resulv(c)= res(0)+soh+sho2+snob+shonob+sno3+sch3o2
        c=c+1

    ENDIF

ENDFOR

FREE_LUN,lun
CLOSE,lun

```

```
; Ausgabe von *.resu mit den
; Sensitivitäten der Geschwindigkeitskonstanten,
; die die Kriterien erfüllen

    openw,lun,resufile,/get_lun
    head4=resufile+'  ' + SYSTIME()
    head5='K[RKT] S_OH S_HO2 S_NO S_HONO S_NO3 S_CH3O2'
    printf,lun,head4
    printf,lun,head5

    FOR d=0,c DO BEGIN

        printf,lun,resultv(d)

    ENDFOR

    FREE_LUN,LUN
    CLOSE,/ALL

ENDIF

END
```

C.4 Experimententwürfe

Tabelle C.5: Variationsbereiche und Basiswerte in einer Vorabuntersuchung zum Verhältnis MVK/MACR (Kap. 7.1.1). Anfängliche Mischungsverhältnisse und Skalierungsfaktoren.

Parameter	Bereich	Basiswert
[ISO](0)	0.5 - 6.0 ppbv	6 ppbv
[O ₃](0)	10 - 50 ppbv	40 ppbv
[NO _x](0)	0 - 20 ppbv	4 ppbv
[H ₂ O](0)	$1.5 - 3.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$f(J_t)^1$	0.5 - 1.5	1.0
$f(T_t)^1$	0.99 - 1.025	1.0

¹ $J'_t = f(J_t) \times J_t$; $T'_t = f(T_t) \times T_t$. J_t , T_t sind gemessene Zeitverläufe aus Szenario „Februar“.

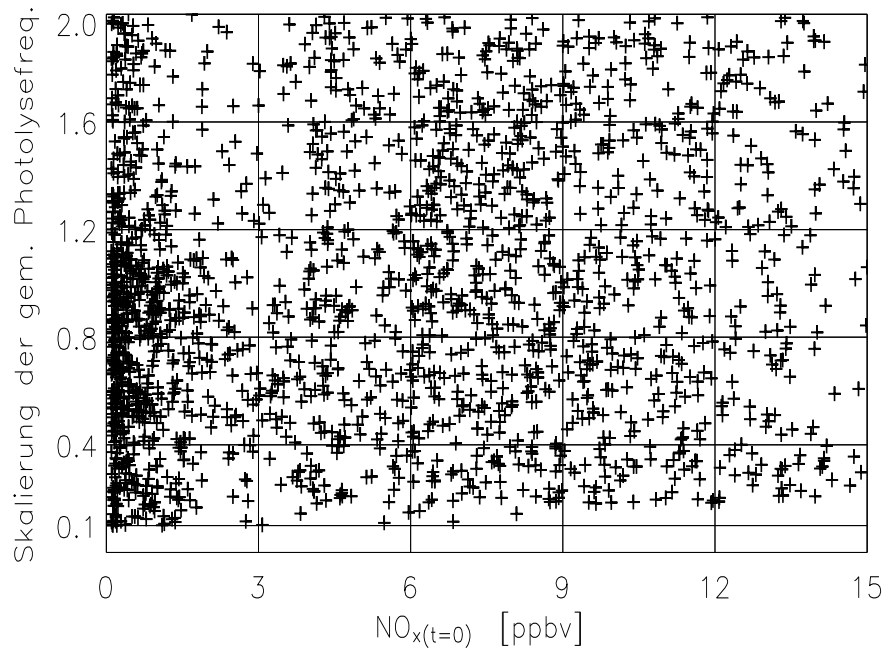


Abbildung C.4: Abdeckung des Parameterraums durch zufällige Stichprobenauswahl in der Monte Carlo Studie zur Abhängigkeit des Verhältnisses MVK/MACR von den NO_x und den Photolysefrequenzen bei 2000 Modellsimulationen (Kap. 7.1.1). Logarithmische Gleichverteilung der NO_x-Anfangsmischungsverhältnisse. Der Durchführung der Modellrechnungen liegt das Szenario IP2 (Tab. C.4) zugrunde (RACM-MIM2 verwendet).

Tabelle C.6: Experimentvorschläge zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten des photochemischen OH-Kreislaufs. Diese Experimententwürfe wurden mit dem Programm SER generiert (Verwendung des Basismechanismus). Lokale Sensitivitätskoeffizienten für $[\text{OH}]$, $[\text{HO}_2]$, $[\text{NO}]$ und $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ bei den Experimententwürfen E1 - E5 hinsichtlich aller relevanten Geschwindigkeitskonstanten des Basismechanismus und modellierte „steady state“ Konzentration (siehe Kapitel 4.3). Gezeigt sind nur Reaktionen, für die $|s(X | k_j)|$ in einem der Experimentvorschläge mit Wert > 0.3 ist. Angabe der logarithmischen Sensitivitätskoeffizienten bezüglich X .

Exp.	X	Wert ¹	$s(k_{4.3.1})$	$s(k_{4.3.9})$	$s(k_{4.2.1})$	$s(k_{4.2.2})$	$s(\kappa J(\text{O}^1\text{D}))$	$s(k_{4.2.4})$	$s(J(\text{NO}_2))$	$s(k_{2.2.3})$	$s(k_{4.2.3})$	$s(k_{2.2.8})$
E1	$[\text{OH}]$	$6.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	-0.6	0.5	-0.2	-0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0
	$[\text{HO}_2]$	$1.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	0.4	-0.3	-0.3	-0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0
	$[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$	0.03	-1.0	0.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$[\text{NO}]$	$3.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	-1.0	0.0	0.0
E2	$[\text{OH}]$	$1.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	-0.8	0.2	0.0	-0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$[\text{HO}_2]$	$1.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	0.3	-0.1	-0.3	-0.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$	0.11	-1.1	0.3	0.3	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$[\text{NO}]$	$5.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	-0.9	0.0	-0.1
E3	$[\text{OH}]$	$2.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	0.0	-0.2	0.3	0.0	0.7	-0.9	0.1	-0.1	0.0	0.1
	$[\text{HO}_2]$	$8.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	0.0	-0.5	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	$[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$	0.03	0.0	0.3	0.3	0.0	0.2	-1.0	0.1	-0.1	0.0	0.1
	$[\text{NO}]$	$1.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.1	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.9	-0.9	0.0	-0.2

¹ Konzentrationsangabe im steady state, bei $[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$ Angabe als Verhältnis der Konzentrationen.

Exp.	X	Wert ¹	$s(k_{4.3.1})$	$s(k_{4.3.9})$	$s(k_{4.2.1})$	$s(k_{4.2.2})$	$s(\kappa J(\text{O}^1\text{D}))$	$s(k_{4.2.4})$	$s(J(\text{NO}_2))$	$s(k_{2.2.3})$	$s(k_{4.2.3})$	$s(k_{2.2.8})$
E4	[OH]	$5.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0
	[HO ₂]	$1.3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	1.0	-0.1	0.0	0.0	0.9	0.0	-1.0	0.9	-1.0	-0.9
	[OH]/[HO ₂]	0.46	-1.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	-0.9	0.0	0.9
	[NO]	$2.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	0.0	0.0
E5	[OH]	$1.3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	-0.1	0.1	-0.8	0.0
	[HO ₂]	$2.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	0.1	0.0	0.0	0.0	0.6	0.8	-1.1	1.0	-0.8	-1.0
	[OH]/[HO ₂]	0.54	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.8	1.0	-1.0	0.0	1.0
	[NO]	$2.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	-1.0	0.0	0.0

¹ Konzentrationsangabe im steady state, bei [OH]/[HO₂] Angabe als Verhältnis der Konzentrationen.

Anhang D

Kammerexperimente

D.1 Modellierung von Experimenten

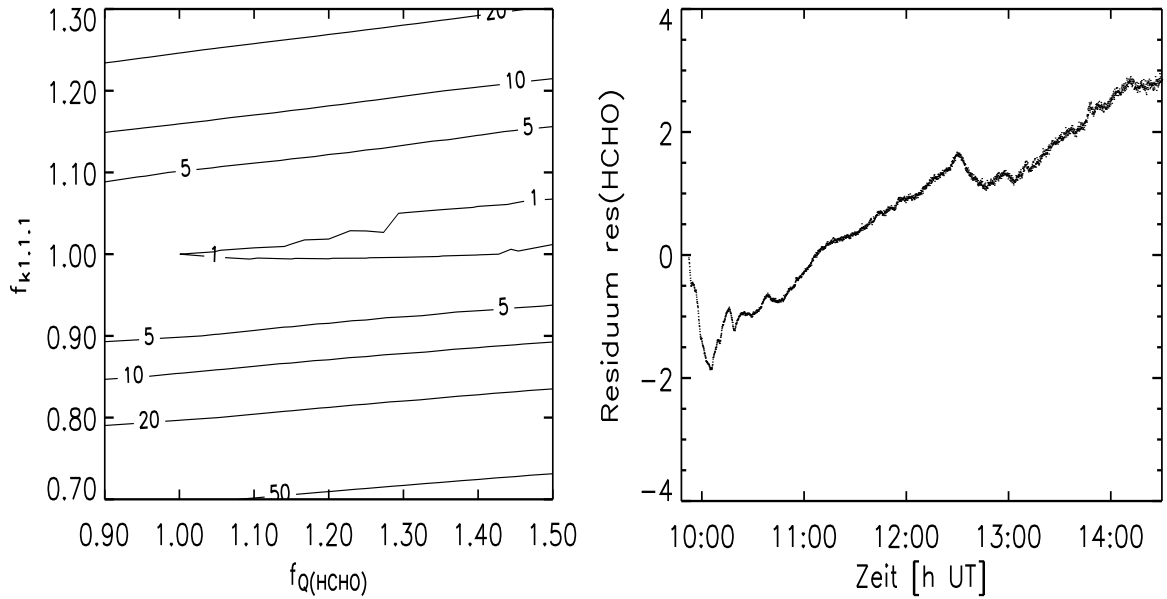


Abbildung D.1: Modellrechnungen mit dem Basismechanismus für das Experiment zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Formaldehyd, $k_{1.1.1}$ (entspricht Simulation FE4, Tab. D.3). Verwendung der OH-Daten von LIF mit einem Kalibrierungsfaktor $f_D = 1.31$ (siehe Kapitel 6.3.3).

Links: Isoliniendiagramm von $\chi_N^2(\text{HCHO})$. Variation von $Q(\text{HCHO})$ und $k_{1.1.1}$ in Schritten von 0.05. Abweichungen vom parallelen Verlauf der Isolinien sind auf numerische Artefakte zurückzuführen. Rechts: Residuum mit den gefundenen Skalierungsfaktoren ($f_{J(\text{HCHO},g)} = 1.0$, $f_{Q(\text{HCHO})} = 1.1$, $f_{1.1.1} = 1.0$). Der Anstieg des Residuums am Ende der Experimentzeit deutet auf den gemeinsamen Einfluss der Fehler von $Q(\text{HCHO})$, $J(\text{HCHO},g)$ und der OH-Messung hin.

Tabelle D.1: Modellsimulationen der Experimente D - F zur Ozonolyse von Isopren mit RACM-MIM2 (siehe Tabelle D.4). Angabe der anteiligen Destruktionsraten an der Gesamtdestruktion des Isopren. Mittlere Umsatzanteile während der Experimentzeit in [%].

Reaktion	D	E	F
ISO+O ₃ → Produkte	74.8	19.8	47.1
ISO+NO ₃ → Produkte	< 0.1	< 0.1	0.9
ISO+OH → Produkte	0.2	0.1	0.5
Verdünnung ¹	25.1	80.1	51.8

¹ Verdünnung des Isoprens durch den Experimentfluss wird als Kinetik 1. Ordnung modelliert, siehe Gl. (3.3).

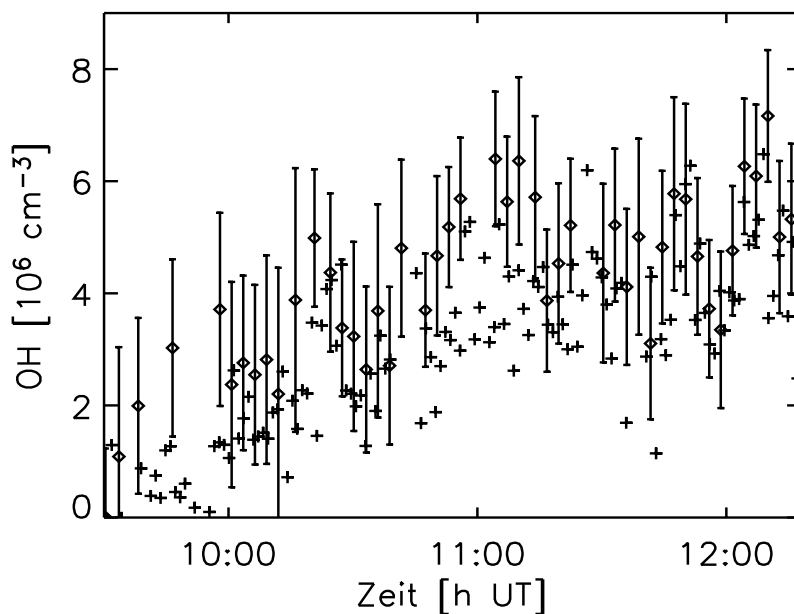


Abbildung D.2: Zeitverlauf der gemessenen OH-Konzentration in Experiment C. Raute: Messung mit DOAS-Instrument, Fehlerbalken kennzeichnet 1σ Standardabweichung. Kreuze: Messung mit LIF-Instrument. Eine gute Übereinstimmung beider Messungen ist zu erkennen.

Tabelle D.2: Modellierung von Experimenten zur Untersuchung des Langzeitverhaltens der Kammerquelle von HCHO. Entweder wurde die experimentelle bestimmte Zeitverlauf eines Modellparameters¹ in der Modellierung verwendet (E) oder der Zeitverlauf wurde modelliert (M).

Modell- parameter	QF1	QF2	QF3	QF4	QF5
Datum	15. Aug. 2002	30. Sept. 2002	26. Mai 2003	12. Juni 2003	16. Sept. 2003
Ort: 51° Nord, 6° Ost					
Beginn	10:18 UT	08:50 UT	08:30 UT	06:30 UT	08:36
Dauer [h]	5.7	3.3	5.6	3.4	5.9
Photolysebed.: $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$ gemessen ²					
Anfangsmischungsverhältnisse, $[\text{X}](0)$ [ppbv]					
O ₃	1.8	0.1	0.1	0.2	0.1
NO	0.11	0	0	0	0.02
NO ₂	0.06	0.02	0.02	0.05	0
HCHO	0.6	0.02	0.02	0.04	0.02
CO [ppmv]	500	0	0	0	500
H ₂ O [%]	0.02	0.015	0.03	0.017	0.017
Zeitabh. Konzentrationen, $[\text{X}](t)$					
HCHO	M	M	M	M	M
O ₃	E	E	E	E	E
OH	M	E ³	E ⁴	E ⁴	M
HO ₂	M	E ³	M	M	M
NO	E	E	E	E	E
NO ₂	E	E	E	E	E

¹ Temperatur, Druck, H₂O-Mischungsverhältnis, Experimentfluss (F_e) immer aus Messung an SAPHIR.

² Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert.

³ Messung mit LIF.

⁴ Messung mit DOAS.

Tabelle D.3: Modellierung von Experimenten zum photochemischen Abbau von HCHO. Entweder wurde die experimentelle bestimmte Zeitverlauf eines Modellparameters¹ in der Modellierung verwendet (E) oder der Zeitverlauf wurde modelliert (M).

Modell- parameter	FE1	FE2	FE3	FE4
Datum	06. Juni 2003	31. Mai 2003	31. Mai 2003	11. Juni 2003
Ort: 51° Nord, 6° Ost				
Beginn	08:30 UT	08:00 UT	08:00 UT	09:50 UT
Dauer [h]	5.5	6.5	1	4.5
Photolysebed.: $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$ gemessen ²				
Anfangsmischungsverhältnisse, $[\text{X}](0)$ [ppbv]				
O ₃	0.3	0.3	0.3	11.8
NO	0.007	1.3	1.3	0
NO ₂	0.05	54	54	1.9
HCHO	30	24.5	24.5	32
HONO	0.02	0.07	0.07	0
CO [ppmv]	500	0	0	0
H ₂ O [%]	0.02	0.02	0.02	0.03
Zeitabh. Konzentrationen, $[\text{X}](t)$				
HCHO	M	E	E	M
O ₃	E	M	E	E
OH	E ³	M	M	E ³ bzw. E ⁴
HO ₂	E ³	M	M	E ³
NO	E	M	E	E
NO ₂	E	M	E	E
HONO	E	M ⁵	E	M ⁵

¹ Temperatur, Druck, H₂O-Mischungsverhältnis, Experimentfluss (F_e) immer aus Messung an SAPHIR.

² Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert.

³ Messung mit LIF.

⁴ Messung mit DOAS.

⁵ $Q(\text{HONO})$ nach Gl. (5.18) mit $A = 8.1 \times 10^{-3}$ K.

Tabelle D.4: Modellierung von Experimenten zur Isoprenoxidation mit O_3 . Entweder wurde die experimentelle bestimmte Zeitverlauf eines Modellparameters¹ in der Modellierung verwendet (E) oder der Zeitverlauf wurde modelliert (M).

Modell- parameter	D	E	F
Datum	05. Okt. 2002	23. Feb. 2003	31. Okt. 2003
Beginn	21:30 UT	13:00 UT	16:50 UT
Dauer [h]	12	9	12
Anfangsmischungsverhältnisse, $[X](0)$ [ppbv]			
ISO	4.5	21.4	15.5
O_3	87	20	61
CO [ppmv]	500	500	500
H ₂ O [%]	0.08	0.007	0.85
Zeitabh. Konzentrationen, $[X](t)$			
ISO	E	M	M
O_3	E	E	E
NO	E	E	E
NO ₂	E	E	E
HCHO	E	M	M

¹ Temperatur, Druck, H₂O-Mischungsverhältnis, Experimentfluss (F_e) immer aus Messung an SAPHIR.

Tabelle D.5: Modellierung von Experimenten zur Isoprenoxidation mit OH zur Bestimmung der Produktausbeuten von MACR und MVK und der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von MACR und MVK mit OH. Entweder wurde die experimentelle bestimmte Zeitverlauf eines Modellparameters¹ in der Modellierung verwendet (E) oder der Zeitverlauf wurde modelliert (M). Photolysebed.: $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$ aus Messung²

Modell- parameter	A	B	C
Datum	01. Okt. 2002	02. Okt. 2002	04. Okt. 2002
Beginn	10:00 UT	09:20 UT	09:35 UT
Dauer [h]	5	6	6
Anfangsmischungsverhältnisse, $[\text{X}](0)$ [ppbv]			
ISO	3.4	5.7	2.7
O ₃	40	40	40
NO	0.09	0.6	0.15
NO ₂	0.5	3.5	0.8
MACR	0.17	0	0.03
MVK	0.16	0	0.02
H ₂ O [%]	1.4	0.8	1.3
Zeitabh. Konzentrationen, $[\text{X}](t)$			
ISO	E	E	E
O ₃	E	E	E
NO	E	E	E
NO ₂	E	E	E
MACR	M	M	M
MVK	M	M	M
OH	E ³	E ³	E ³
HO ₂	E ³	E ³	E ³
HCHO	M ⁴	M ⁴	M ⁴

¹ Temperatur, Druck, H₂O-Mischungsverhältnis, Experimentfluss (F_e) immer aus Messung an SAPHIR.

² Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert.

³ Messung mit LIF.

⁴ $Q(\text{HCHO})$ in $[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$ modelliert mit $Q(\text{HCHO}) = J(\text{NO}_2) \times 1.54 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Tabelle D.6: Modellierung von Experiment C zur Isoprenoxidation mit OH. Entweder wurde die experimentelle bestimmte Zeitverlauf eines Modellparameters¹ in der Modellierung verwendet (E) oder der Zeitverlauf wurde modelliert (M).

Modell- parameter	ISC0	ISC1	ISC2
Datum: 04. Okt. 2002			
Beginn: 09:35 UT			
Dauer [h]: 3			
Photolysebed.: $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$, $J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{HCHO}, \text{m})$, $J(\text{HCHO}, \text{r})$ aus Messung ²			
Anfangsmischungsverhältnisse, $[\text{X}](0)$ [ppbv]			
ISO	2.7	2.7	2.7
O ₃	40	40	40
NO	0.15	0.15	0.15
NO ₂	0.8	0.8	0.8
MACR	0.03	0.03	0.03
MVK	0.02	0.02	0.02
H ₂ O [%]	1.3	1.3	1.3
Zeitabh. Konzentrationen, $[\text{X}](t)$			
ISO	M	E	E
O ₃	E	E	E
NO	E	E	E
NO ₂	E	E	E
MACR	M	E	E
MVK	M	E	E
OH	E ³	M	M
HO ₂	E ³	M	M
HCHO	M ⁴	M ⁴	M ⁴
HONO	M ⁵	M ⁵	M ⁶

¹ Temperatur, Druck, H₂O-Mischungsverhältnis, Experimentfluss (F_e) immer aus Messung an SAPHIR.

² Alle anderen Photolysefrequenzen wurden mit Gl. (B.3) modelliert.

³ Messung mit LIF.

⁴ $Q(\text{HCHO})$ in $[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$ modelliert mit $Q(\text{HCHO}) = J(\text{NO}_2) \times 1.54 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$.

⁵ $Q(\text{HONO})$ nach Gl. (4.12).

⁶ $Q(\text{HONO})$ nach Gl. (5.18) mit $A = 3.0 \times 10^{-3} \text{K}$.

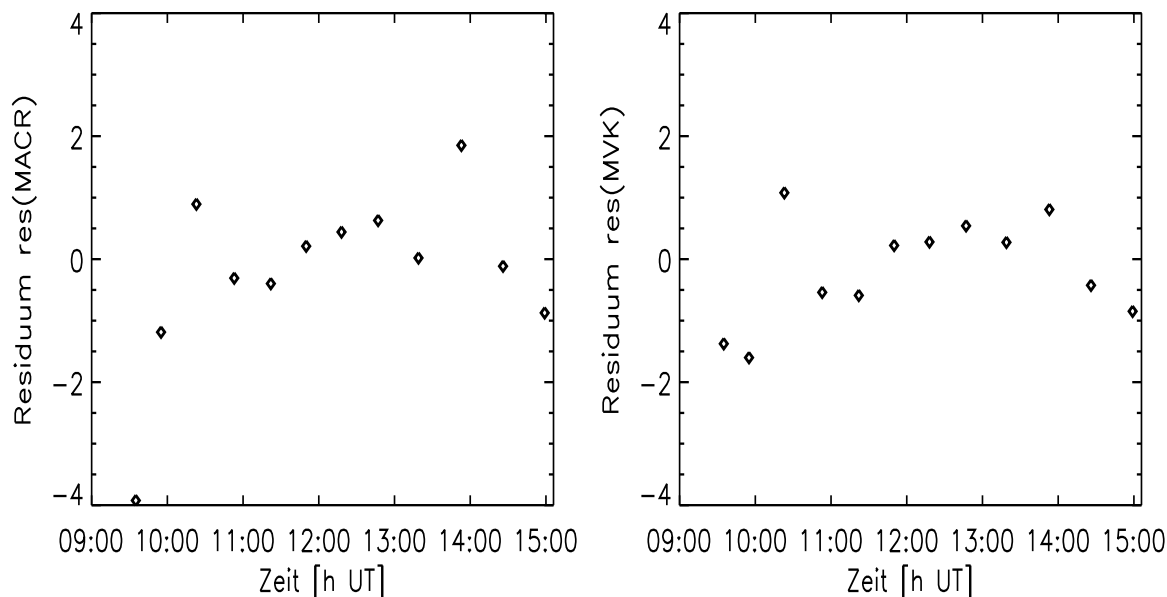


Abbildung D.3: Residuen von MACR (links) und MVK (rechts) in der Simulation von Experiment C mit den in diesem Experiment bestimmten Werten der Skalierungsfaktoren der Produktausbeuten f_α beziehungsweise f_β und Geschwindigkeitskonstanten $f_{7.3.2}$ beziehungsweise $f_{7.3.3}$ (Tab. 7.6). der χ^2 -Minimierung (siehe Kapitel 7.3). Modellrechnungen mit RACM-MIM2 (entspricht Simulation C, Tab. D.5). Die Residuen wurden in Analogie zu Gl. (6.13) berechnet. Bei beiden Residuen ist kein zeitlicher Trend zu erkennen.

Tabelle D.7: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon mit OH und O₃. Angaben in cm³s⁻¹, nach Atkinson (1994).

Substanz	k(OH)	k(O ₃)
Isopren	$2.54 \times 10^{-11} e^{\frac{410}{T}}$	$7.86 \times 10^{-15} e^{\frac{-1913}{T}}$
Methacrolein	$1.86 \times 10^{-11} e^{\frac{175}{T}}$	$1.36 \times 10^{-15} e^{\frac{-2112}{T}}$
Methylvinylketon	$4.13 \times 10^{-12} e^{\frac{452}{T}}$	$7.51 \times 10^{-16} e^{\frac{-1521}{T}}$

Literaturverzeichnis

- Akimoto, H., H. Takagi und F. Sakamaki, Photoenhancement of the nitrous acid formation in the surface reaction of nitrogen dioxide and water vapor: Extra radical source in smog chamber experiments, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 19 S. 539–551, **1987**
- Altshuller, A. P., Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, *Atmos. Environ.*, Bd. 27A(1) S. 21–32, **1993**
- Anderson, L. G., J. A. Lanning, R. Barrell, J. Miygashima, R. H. Jones und P. Wolfe, Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(12) S. 2113–2123, **1996**
- Andrés-Hernández, M. D., J. Notholt, J. Hjorth und O. Schrems, A DOAS study on the origin of nitrous acid at urban and non-urban sites, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(2) S. 175–180, **1996**
- Apel, E. C., D. D. Riemer, A. Hills, W. Baugh, J. Orlando, I. Faloona, D. Tan, W. Brune, B. Lamb, H. Westberg, M. A. Carroll, T. Thornberry und C. D. Geron, Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive., *J. Geophys. Res.*, Bd. 107(D3) S. 4034, doi:10.1029/2000JD000225, **2002**
- Arin, L. M. und P. Warneck, Reaction of ozone with carbon monoxide, *J. Phys. Chem.*, Bd. 76(11) S. 1514–1517, **1972**
- Atkins, P. W., Physical Chemistry, Fifth Edition, Chapter 28: The Properties of Surfaces, Oxford University Press, Oxford, **1994**
- Atkinson, R., Gasphase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. Monograph No.2, **1994**
- Atkinson, R., Gasphase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Bd. 26(2) S. 215–290, **1997**
- Atkinson, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, Bd. 34 S. 2063–2101, **2000**

- Atkinson, R., S. M. Aschman und J. N. J. Pitts, Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of α,β -unsaturated carbonyls at 299 ± 2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 15 S. 75, **1983**
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey und B. Shorees, Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O_3 with a series of terpenes, *J. Geophys. Res.*, Bd. 97(D5) S. 6065–6073, **1992**
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, E. C. Tuazon, J. Arey und B. Zielinska, Formation of 3-methyl furan from the gas-phase reaction of OH radicals with isoprene and the rate constant for its reaction with the OH radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 21 S. 830–840, **1989**
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, J. A. Hampson jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi und J. Troe, Summary of evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version, November 2003*, <http://www.iupac.kinetic.ch.cam.ac.uk/>, **2003**
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. A. Hampson jr., M. J. Rossi und J. Troe, Summary of evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version, March 2000*, <http://www.iupac.kinetic.ch.cam.ac.uk/>, **2000**
- Atkinson, R. und J. N. Pitts, Kinetics of the reactions of the OH radical with HCHO and CH_3CHO over the temperature range 299–426 K, *J. Chem. Phys.*, Bd. 68 S. 3581–3584, **1978**
- Atkinson, R., A. M. Winer und J. N. J. Pitts, Rate constants for the gas phase reactions of O_3 with the natural hydrocarbons isoprene and α - and β -pinene, *Atmos. Environ.*, Bd. 16(5) S. 1017–1020, **1982**
- Aumont, B., F. Chervier und S. Laval, Contribution of HONO sources to the NO_x / HO_x / O_3 chemistry in the polluted boundary layer, *Atmos. Environ.*, Bd. 37 S. 487–498, **2003**
- Barnes, I., V. Bastian, K. H. Becker und Z. Tong, Kinetics and products of the reactions of NO_3 with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes, *Atmos. Environ.*, Bd. 94(6) S. 2413–2419, **1990**
- Becker, K. H., The European Photoreactor EUPHORE, design and technical development of the European photoreactor and first experimental results, *Final Report of the EC-Project, Contract EV5V-CT92-0059, Wuppertal, Germany*, **1996**

- Beekmann, M. und C. Derognat, Monte Carlo uncertainty analysis of a regional-scale transport chemistry model constrained by measurements from the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign., *J. Geophys. Res.*, Bd. 108(D17) S. 8559, doi:10.1029/2003JD003391, **2003**
- Benning, L., Messung von C1-C2-Aldehyd-Konzentrationen während der Feldmeßkampagne POPCORN: Ihr Einfluß auf die Radikalchemie, *Dissertation, Universität Köln*, **1997**
- Bey, I., B. Aumont und G. Toupance, The nighttime production of OH radicals in the continental troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 24(9) S. 1067–1070, **1997**
- Biesenthal, T. A., J. W. Bottenheim, P. B. Shepson, S.-M. Li und P. C. Brickell, The chemistry of biogenic hydrocarbons at a rural site in eastern Canada, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D19) S. 25,487–25,498, **1998**
- Biesenthal, T. A., Q. Wu, P. B. Shepson, H. A. Wiebe, K. Anlauf und G. I. Mackay, A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the lower Fraser Valley, BC, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(14) S. 2049–2058, **1997**
- Bohn, B., Persönl. Mitteilung, **2002**
- Brandt, S., Datenanalyse, mit CD-ROM, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **1999**
- Brauers, T. und F. Rohrer, Easy AtmoSpheric chemistrY (Version 2.), User's Manual, *Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre*, <http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/easy-doc/>, **1999**
- Calvert, J. G., G. Yarwood und A. M. Dunker, An evaluation of the mechanism of nitrous acid formation in the urban atmosphere, *Res. Chem. Intermed.*, Bd. 20(3/4/5) S. 463–502, **1994**
- Campuzano-Jost, P., M. B. Williams, L. D'Ottone und A. J. Hynes, Kinetics of the OH-initiated oxidation of isoprene, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 27(5) S. 693–696, **2000**
- Cantrell, C. A., R. E. Shetter, J. G. Calvert, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, P. D. Goldan, W. Kuster, E. J. Williams, H. H. Westberg, G. Allwine und R. Martin, Peroxy radical as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations, *J. Geophys. Res.*, Bd. 98(D10) S. 18,355–18,366, **1993**
- Carlier, P., H. Hannachi und G. Mouvier, The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review, *Atmos. Environ.*, Bd. 20(11) S. 2079–2099, **1986**
- Carter, W. P. L., Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds, *Atmos. Environ.*, Bd. 29(18) S. 2513–2527, **1995**

- Carter, W. P. L., Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(24) S. 4275–4290, **1996**
- Carter, W. P. L. und R. Atkinson, Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO_x , *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 28 S. 497–530, **1996**
- Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer und P. J. N., The wall as a source of hydroxyl radicals in smog chambers, *Atmos. Environ.*, Bd. 19 S. 1977–1978, **1985**
- Carter, W. P. L. und F. W. Lurmann, Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data, *Atmos. Environ.*, Bd. 25A(12) S. 2771–2806, **1991**
- Chameides, W. L. und D. D. Davis, Chemistry in the troposphere, *Chem. and Eng. News*, Bd. 60(Oct. 4) S. 39–52, **1982**
- Chameides, W. L., F. Fehsenfeld, M. O. Rodgers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman, D. R. Lawson, R. A. Rasmussen, P. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton und T. Wang, Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.*, Bd. 97(D5) S. 6037–6055, **1992**
- Chen, X., D. Hulbert und P. B. Shepson, Measurement of the organic nitrate yield from the OH reaction with isoprene, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D19) S. 25,563–25,568, **1998**
- Chuong, B. und P. S. Stevens, Kinetic study of the OH + isoprene and OH + ethylene reactions between 2 and 6 torr and over the temperature range 300 - 423 K, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 104(22) S. 5230–5237, **2000**
- Chuong, B. und P. S. Stevens, Kinetics of the OH + methyl vinyl ketone and OH + methacrolein reactions at low pressure, *J. Phys. Chem.*, Bd. 107 S. 2185–2191, **2003**
- Cox, R. A., R. G. Derwent und M. R. Williams, Atmospheric photooxidation reactions. Rates, reactivity, and mechanism for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 14(1) S. 57–61, **1980**
- Crutzen, P. J., The role of NO and NO_2 in the chemistry of the troposphere and stratosphere, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, Bd. 7 S. 443–472, **1979**
- Curtis, A. und W. P. Sweetenham, FACSIMILE Release H User's Manual, *AERE Report R11771 HMSO, London*, **1987**
- Demiralp, M. und H. Rabitz, Chemical kinetic functional sensitivity analysis: Elementary sensitivities, *J. Chem. Phys.*, Bd. 74(6) S. 3362–3375, **1981**

- DeMore, W., R. R. Friedl, S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Hampson, M. J. Kurylo, R. E. Huie, G. K. Moortgat und A. R. Ravishankara, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology*, Bd. Eval. 13(Rep. JPL 00-3), **2000**
- DeMore, W., S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Hampson, M. J. Kurylo und C. J. Howard, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, *Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology*, Bd. Eval. 12(Rep. JPL 97-4), **1997**
- Dennis, R. L., J. R. Arnold, G. S. Tonnesen und Y. Li, A new response surface for interpreting Eulerian air quality model sensitivities, *Comp. Phys. Commun.*, Bd. 117 S. 99–112, **1999**
- Derwent, R. und Ø. Hov, Application of sensitivity and uncertainty analysis techniques to a photochemical ozone model, *J. Geophys. Res.*, Bd. 93(D5) S. 5185–5199, **1988**
- Derwent, R. G., M. E. Jenkin und S. M. Saunders, Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(2) S. 181–199, **1996**
- Dodge, M., A comparison of three photochemical oxidant mechanisms, *J. Geophys. Res.*, Bd. 94(D4) S. 5121–5136, **1989**
- Dodge, M., Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: Critical review, *Atmos. Environ.*, Bd. 34 S. 2103–2130, **2000**
- Dorn, H.-P., Persönl. Mitteilung, **2003**
- Dreyfus, G. B., G. W. Schade und A. H. Goldstein, Observational constraints on the contribution of isoprene oxidation to ozone production on the western slope of the Sierra Nevada, California, *J. Geophys. Res.*, Bd. 107(D19) S. 4365, doi:10.1029/2001JD001490, **2002**
- Dunker, A., S. Kumar und P. H. Berzins, A comparison of chemical mechanisms used in atmospheric models, *Atmos. Environ.*, Bd. 18(2) S. 311–321, **1984**
- Dunker, A. M., The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics, *J. Chem. Phys.*, Bd. 81(5) S. 2385–2392, **1984**
- Edney, E. O., T. E. Kleindienst und E. W. Corse, Room temperature rate constants for the reaction of OH with selected chlorinated and oxygenated hydrocarbons, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 18 S. 1355–1371, **1986**
- Ehhalt, D. H., Radical ideas, *Science*, Bd. 279 S. 1002, **1998**
- Ehhalt, D. H., Gasphase Chemistry of the Troposphere, in Zellner, R. (Hg.), *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, Springer, Steinkopff, **1999**

- Ehhalt, D. H., J. S. Chang und D. M. Butler, The probability distribution of the predicted CFM-induced ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, Bd. 84(C12) S. 7889–7894, **1979**
- Ehhalt, D. H., H.-P. Dorn und D. Poppe, The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere, *Proc. R. Soc. Edinburgh*, Bd. 97(B) S. 17–34, **1991**
- Faloona, I., D. Tan, W. Brune, J. Hurst, D. J. Barket, T. L. Couch, P. Shepson, E. Apel, D. Riemer, T. Thornberry, M. A. Carroll, S. Sillman, G. J. Keeler, J. Sagady, D. Hooper und K. Paterson, Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radicals above a deciduous forest canopy, *J. Geophys. Res.*, Bd. 106(D20) S. 24,315–24,333, **2001**
- Finlayson-Pitts, B. J., L. M. Wingen, A. L. Sumner, D. Syomin und K. A. Ramazan, The heterogenous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 5 S. 223–242, **2003**
- Fried, A., S. McKeen, S. Sewell, J. Harder, B. Henry, P. Goldan, W. Kuster, E. Williams, K. Baumann, R. Shetter und C. Cantrell, Photochemistry of formaldehyde during the 1993 Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(12) S. 2113–2123, **1996**
- Gao, D., W. R. Stockwell und J. B. Milford, First-order sensitivity and uncertainty analysis for a regional-scale gas-phase chemical mechanism, *J. Geophys. Res.*, Bd. 100(D11) S. 23,153–23,166, **1995**
- Gear, C., The automatic integration of ordinary differential equations, *Commun. ACM.*, Bd. 14(3) S. 176–179, **1971**
- Geiger, H., I. Barnes, I. Bejan, T. Benter und M. Spittler, The tropospheric degradation of isoprene: an updated module for the regional atmospheric chemistry mechanism, *Atmos. Environ.*, Bd. 37 S. 1503–1519, **2003**
- Gery, M. W., G. Z. Whitten, J. P. Killus und M. C. Dodge, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 94(D10) S. 12925–12956, **1989**
- Gierczak, T., J. B. Burkholder, R. K. Talukdar, A. Mellouki, S. B. Barone und A. R. Ravishankara, Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein, *J. Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, Bd. 110 S. 1–10, **1997**
- Gill, K. J. und R. A. Hites, Rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with isoprene, α - and β -pinene, and limonene as a function of temperature, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 106(11) S. 2538–2544, **2002**
- Graedel, T. E. und P. J. Crutzen, Chemie der Atmosphäre, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **1994**

- Greene, C. R. und R. Atkinson, Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes at 296±2 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 24 S. 803–811, **1992**
- Grosjean, D., E. L. Williams II und E. Grosjean, Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 27(5) S. 830–840, **1993**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with 1,1-disubstituted alkenes, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 28 S. 911–918, **1996**
- Gu, C., C. M. Rynard, D. G. Hendry und T. Mill, Hydroxyl radical oxidation of isoprene, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 19(2) S. 151–155, **1985**
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, T. R., J. Taylor und P. Zimmerman, A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, Bd. 100(D5) S. 8873–8892, **1995**
- Gutbrod, R., S. Meyer, M. M. Rahman und R. N. Schindler, On the use of CO as scavenger for OH radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 29 S. 717–723, **1997**
- Hanna, S. R., J. C. Chang und M. E. Fernau, Monte Carlo estimates of uncertainties in predictions by a photochemical grid model (UAM-IV) due to uncertainties in input variables, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(21) S. 3619–3628, **1998**
- Harrison, R. M. und A.-M. N. Kitto, Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid, *Atmos. Environ.*, Bd. 28(6) S. 1089–1094, **1994**
- Harrison, R. M., J. D. Peak und G. M. Collins, Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D9) S. 14429–14439, **1996**
- Heintz, A. und G. A. Reinhardt, Chemie und Umwelt, Vieweg u. Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, **1993**
- Heland, J., J. Kleffmann, R. Kurtenbach und P. Wiesen, A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 35(15) S. 3207–3212, **2001**
- Helmig, D., J. Greenberg, A. Guenther, P. Zimmerman und C. Geron, Volatile organic compounds and isoprene oxidation products at a temperate deciduous forest site, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D17) S. 22,397–22,414, **1999**
- Holland, F., A. Hofzumahaus, J. Schäfer, A. Kraus und H.-W. Pätz, Measurements of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ, *J. Geophys. Res.*, Bd. 108(D4) S. 8246, doi:10.1029/2001JD001393, **2003**

- Homma, T. und A. Saltelli, Use of Sobol's quasirandom sequence generator for integration of modified uncertainty importance measure, *J. Nucl. Sci. Tech.*, Bd. 32(11) S. 1164–1173, **1995**
- Horie, O. und G. K. Moortgat, The effect of the addition of CO on the reaction of ozone with ethene, *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 288 S. 464–472, **1998**
- Hough, A., An intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants, *J. Geophys. Res.*, Bd. 93(D4) S. 3789–3812, **1988**
- Hutterli, M. A., R. Röthlisberger und R. C. Bales, Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 12 S. 1691–1694, **1999**
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change; The Scientific Basis, edited by J. T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, **2001**
- Jenkin, M. E., A. A. Boyd und R. Lesclaux, Peroxy radical kinetics resulting from the OH-initiated oxidation of 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and isoprene, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 29 S. 267–298, **1998**
- Jenkin, M. E., R. A. Cox und D. J. Williams, Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour, *Atmos. Environ.*, Bd. 22 S. 487–498, **1988**
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders und M. J. Pilling, The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(1) S. 81–104, **1997**
- Jonsson, A., K. A. Person und V. Grigoriadis, Measurement of some low molecular-weight oxygenated, aromatic, and chlorinated hydrocarbons in ambient air and in vehicle emissions, *Environ. Internat.*, Bd. 11 S. 383–392, **1985**
- Karl, M., T. Brauers, H.-P. Dorn, F. Holland, M. Komenda, D. Poppe, F. Rohrer, L. Rupp, A. Schaub und A. Wahner, Kinetic study of the OH-isoprene and O₃-isoprene reaction in the atmosphere simulation chamber, SAPHIR, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 31 S. L05117, doi:10.1029/2003GL019189, **2004**
- Khamaganov, V. G. und R. A. Hites, Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, α - and β -pinene, and limonene as a function of temperature, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 105(5) S. 815–822, **2001**
- Killus, J. P. und G. Z. Whitten, Background reactivity in smog chambers, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 22 S. 547–575, **1990**
- Kleffmann, J., Persönl. Mitteilung, **2002**

- Kleffmann, J., K. H. Becker und P. Wiesen, Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: possible atmospheric implications, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(16) S. 2721–2729, **1998**
- Kleffmann, J., R. Kurtenbach, J. Lörzer, P. Wiesen, N. Kalthoff, B. Vogel und H. Vogel, Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part I: Field measurements, *Atmos. Environ.*, Bd. 37 S. 2949–2955, **2003**
- Kleindienst, T. E., G. W. Harris und J. N. J. Pitts, Rates and temperature dependences of the reaction of OH with isoprene, its oxidation products, and selected terpenes, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 16(12) S. 844–846, **1982**
- Kleindienst, T. E., D. F. Smith, E. E. Hudgens, R. F. Snow, E. Perry, L. D. Claxton, J. J. Bufalini, F. M. Black und L. T. Cupitt, The photooxidation of automobile emissions: measurements of the transformation products and their mutagenic activity, *Atmos. Environ.*, Bd. 26A S. 3039–3053, **1992**
- Komenda, M., A. Schaub und R. Koppmann, Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air, *J. Chromatogr. A*, Bd. 995 S. 185–201, **2003**
- Kraus, A. und A. Hofzumahaus, Field measurements of atmospheric photolysis frequencies for O₃, NO₂, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂ and HONO by UV spectroradiometry, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 31 S. 161–180, **1998**
- Krinke, S., Experimentelle Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Formaldehyd und Ozon über einem Laubwaldbestand, *Dissertation, Universität Stuttgart*, **1999**
- Kuhn, M., P. J. H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Anderson-Sköld, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, Ø. Hov, F. Kirchner, P. A. Makar, J. B. Milford, M. G. M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel und H. Vogel, Intercomparison of the gasphase chemistry in several chemistry and transport models, *Atmos. Environ.*, Bd. 32(4) S. 693–709, **1998**
- Kwok, E. S. C., S. M. Aschmann, J. Arey und R. Atkinson, Product formation from the reaction of the NO₃ radical with isoprene and rate constants for the reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone with the NO₃ radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 28 S. 925–934, **1996**
- Kwok, E. S. C., R. Atkinson und J. Arey, Observation of hydroxycarbonyles from the OH radical-initiated reaction of isoprene, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 29(9) S. 2467–2469, **1995**
- Lamb, B., D. Gay, H. Westberg und T. Pierce, A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model, *Atmos. Environ.*, Bd. 27A(11) S. 1673–1690, **1993**

- Lightfoot, P. D., R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat und F. Zabel, Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry, *Atmos. Environ.*, Bd. 26A(10) S. 1805–1961, **1992**
- Lloyd, A. C., R. Atkinson, F. W. Lurmann und B. Nitta, Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons - I. Development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air photooxidations of isoprene and α -pinene under ambient conditions, *Atmos. Environ.*, Bd. 17(10) S. 1931–1950, **1983**
- Makar, P. A., J. D. Fuentes, D. Wang, R. M. Staebler und H. A. Wiebe, Chemical processing of hydrocarbons within and above a temperate deciduous forest, *J. Geophys. Res.*, Bd. 104(D3) S. 3581–3603, **1999**
- Martinez, R. I. und J. T. Herron, Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase: tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.*, Bd. 91(4) S. 946–953, **1987**
- McGivern, W. S., I. Suh, A. D. Clinkenbeard, R. Zhang und S. W. North, Experimental and computational study of the OH-isoprene reaction: isomeric branching and low-pressure behavior, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 104 S. 6609–6619, **2000**
- McKay, M. D., R. J. Beckman und W. J. Conover, A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code, *Technometrics*, Bd. 21(2) S. 239–245, **1979**
- McKeen, S. A., G. Mount, F. Eisele, E. Williams, J. Harder, P. Goldan, W. Kuster, S. C. Liu, K. Baumann, D. Tanner, A. Fried, S. Sewell, C. Cantrell und R. Shetter, Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D5) S. 6467–6493, **1997**
- Meller, R. und G. K. Moortgat, Temperature dependence of the absorption cross section of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225 - 375 nm, *J. Geophys. Res.*, Bd. 105(D6) S. 7089–7101, **2000**
- Middleton, P., W. R. Stockwell und W. P. L. Carter, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Environ.*, Bd. 24A(5) S. 1107–1133, **1990**
- Miyoshi, A., S. Hatakeyama und N. Washida, OH radical-initiated photooxidation of isoprene: an estimate of global CO production, *J. Geophys. Res.*, Bd. 99(D9) S. 18,779–18,787, **1994**
- Mölders, S., Experimentelle Untersuchung der Photolysefrequenz von Formaldehyd unter troposphärischen Bedingungen, *Dissertation, Universität Köln*, **2002**

- Montzka, S. A., M. Trainer, W. M. Angevine und F. C. Fehsenfeld, Measurements of 3-methyl furan, methyl vinyl ketone and methacrolein at a rural forested site in the southeastern United States, *J. Geophys. Res.*, Bd. 100(D6) S. 11,393–11,401, **1995**
- Montzka, S. A., M. Trainer, P. D. Goldan, W. C. Kuster und F. C. Fehsenfeld, Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere, *J. Geophys. Res.*, Bd. 98(D1) S. 1101–1111, **1993**
- Morris, E. D. und H. Niki, Mass spectrometric study of the reaction of hydroxyl radical with formaldehyde, *J. Chem. Phys.*, Bd. 55 S. 1991–1992, **1971**
- Neeb, P. und G. K. Moortgat, Formation of OH radicals in the gas-phase reaction of propene, isobutene, and isoprene with O₃: Yields and mechanistic implication, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 103(45) S. 9003–9012, **1999**
- Nielsen, T., U. Samuelsson, P. Grennfelt und E. L. Thomsen, Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air, *Nature*, Bd. 293 S. 553–555, **1981**
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach und M. D. Hurley, FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.*, Bd. 91(4) S. 941–946, **1987**
- NIST, National Institute of Standards and Technology (NIST), Chemical Kinetics Database on the Web, <http://kinetics.nist.gov/index.php>, **2000**
- Notholt, J., J. Hjorth und F. Raes, Formation of HNO₂ on aerosol surfaces during foggy periods in the presence of NO and NO₂, *Atmos. Environ.*, Bd. 26A(2) S. 211–217, **1992**
- Park, J.-Y. und Y.-N. Lee, Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, Bd. 92(22) S. 6294–6302, **1988**
- Paulson, S. E., M. Y. Chung und A. S. Hasson, OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism, *J. Phys. Chem.A*, Bd. 103(41) S. 8125–8138, **1999**
- Paulson, S. E., R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, Atmospheric photooxidation of isoprene part I: the hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 24 S. 79–101, **1992**
- Paulson, S. E. und J. J. Orlando, The reaction of ozone with alkenes: an important source of HO_x in the boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 23(25) S. 3727–3730, **1996**
- Pierotti, D., S. C. Wofsy, D. Jacob und R. A. Rasmussen, Isoprene and its oxidation products: methacrolein and methyl vinyl ketone, *J. Geophys. Res.*, Bd. 95(D2) S. 1871–1881, **1990**

- Pitts, J. N., H. W. Biermann, A. M. Winer und E. C. Tuazon, Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust, *Atmos. Environ.*, Bd. 18(4) S. 847–854, **1984a**
- Pitts, J. N., E. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, A. M. Winer, G. W. Harris und C. N. Plum, An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 16 S. 919–939, **1984b**
- Platt, U. und F. Heintz, Nitrate radicals in tropospheric chemistry, *Israel J. Chem.*, Bd. 34 S. 289–300, **1994**
- Poppe, D., B. Aumont, B. Ervens, H. Geiger, H. Hermann, E. P. Röth, W. Seidl, W. R. Stockwell, B. Vogel, S. Wagner und D. Weise, Scenarios for modeling multiphase tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 40 S. 77–86, **2001**
- Poppe, D., M. Wallasch und J. Zimmermann, The dependence of the concentration of OH on its precursors under moderately polluted conditions: A model study, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 16 S. 61–78, **1993**
- Pöschl, U., R. von Kuhlmann, N. Possion und P. J. Crutzen, Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 37 S. 29–52, **2000**
- Rabitz, H., M. Kramer und D. Dacol, Sensitivity analysis in chemical kinetics, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, Bd. 34 S. 419–461, **1983**
- Ridley, B. A., Recent measurements of oxidized nitrogen compounds in the troposphere, *Atmos. Environ.*, Bd. 25A(9) S. 1905–1926, **1991**
- Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates, *Atmos. Environ.*, Bd. 24A(2) S. 243–287, **1990**
- Roberts, J. M., J. Williams, K. Baumann, M. P. Buhr, P. D. Goldan, J. Holloway, G. Hübler, W. C. Kuster, S. A. McKeen, T. B. Ryerson, M. Trainer, E. J. Williams, F. C. Fehsenfeld, S. B. Bertman, G. Nouaime, C. Seaver, G. Grodzinsky, M. Rodgers und V. L. Young, Measurements of PAN, PPN, and MPAN made during the 1994 and 1995 Nashville intensives of the Southern Oxidant Study: implications for regional ozone production from biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D17) S. 22,473–22,490, **1998**
- Rodriguez Bares, S., Untersuchung zur Ozonolyse einfacher Alkene in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR, Dissertation, Berichte des Forschungszentrums Jülich, ISSN 0944-2952, Jül 4040, Forschungszentrum Jülich GmbH, **2003**
- Rohrer, F., Persönl. Mitteilung, **2001**
- Rohrer, F., Persönl. Mitteilung, **2004**

- Rohrer, F., D. Brüning, E. S. Grobler, M. Weber, D. H. Ehhalt, R. Neubert, W. Schüßler und I. Levin, Mixing ratios and photostationary state of NO and NO₂ observer during the POPCORN field campaign at a rural site in Germany, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 31 S. 119–137, **1998**
- Ruppert, L. und K. Becker, A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C₅-unsaturated diols, *Atmos. Environ.*, Bd. 34 S. 1529–1542, **2000**
- Sakamaki, F., S. Hatakeyama und H. Akimoto, Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapour in a smog chamber, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 15 S. 1013–1029, **1983**
- Saltelli, A., K. Chan und E. M. Scott, Mathematical and Statistical Methods: Sensitivity Analysis, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, **2000**
- Saltelli, A. und J. Hjorth, Uncertainty and sensitivity analyses of OH-initiated dimethyl sulphide (DMS) oxidation kinetics, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 21 S. 187–221, **1995**
- Sauer, F., C. Schäfer, P. Neeb, O. Horie und G. K. Moortgat, Formation of hydroperoxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions, *Atmos. Environ.*, Bd. 33 S. 229–241, **1999**
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent und M. J. Pilling, Report summary: World Wide Web site of a Master Chemical Mechanism (MCM for use in tropospheric chemistry models, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(8) S. 1249, **1997**
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent und M. J. Pilling, Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (part A), tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, Bd. 3 S. 161–180, **2003**
- Seinfeld, S. und W. R. Stockwell, First-order sensitivity analysis of models with time-dependent parameters: an application to PAN and ozone, *Atmos. Environ.*, Bd. 33 S. 2941–2953, **1999**
- Seinfeld, J. H., Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Chapter 4: Gas-Phase Atmospheric Chemistry, pp. 111-194, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1986**
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, Chapter 21: Atmospheric Chemistry and Climate, pp. 1075-1112, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1998**
- Siese, M., R. Koch, C. Fittschen und C. Zetzsch, Cycling of OH in the reaction systems toluene / O₂ / NO and acetylene / O₂ and the addition of OH to isoprene, *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Proceedings of EUROTRAC Symposium'94, Garmisch-Partenkirchen, Germany*, S. 115–119, **1994**

- Simonaitis, R., J. F. Meagher und E. M. Bailey, Evaluation of the condensed Carbon Bond (CB-IV) mechanism against smog chamber data at low VOC and NO_x Concentrations, *Atmos. Environ.*, Bd. 31(1) S. 27–43, **1997**
- Singh, H. B. und P. L. Hanst, Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 8(8) S. 941–944, **1981**
- Singh, H. B., M. Kanakidou, P. J. Crutzen und D. J. Jacob, High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, Bd. 378 S. 50–53, **1995**
- Sprengnether, M., K. L. Demerjian, N. M. Donahue und J. G. Anderson, Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO, *J. Geophys. Res.*, Bd. 107(D15) S. 4268, doi:10.1029/2001JD000716, **2002**
- Starn, T. K., P. B. Shepson, S. B. Bertman, J. S. White, B. G. Splawn, D. D. Riemer, R. G. Zika und K. Olszyna, Observations of isoprene chemistry and its role in ozone production at a semirural site during the 1995 Southern Oxidants Study, *J. Geophys. Res.*, Bd. 103(D17) S. 22,425–22,435, **1998**
- Steinbrecher, R., Persönl. Mitteilung, **2004**
- Steinfeld, J. I., J. S. Francisco und W. L. Hase, Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice Hall College, Englewood, **1989**
- Stevens, P. S., D. L'Esperance, B. Chuong und G. Martin, Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of isoprene: radical propagation in the OH + isoprene + O₂ + NO reaction system, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 31 S. 637–642, **1999**
- Stief, L. J., D. F. Nava, W. A. Payne und J. V. Michael, Rate constant for the reaction of hydroxyl radical with formaldehyde over the temperature range 228–362 K, *J. Chem. Phys.*, Bd. 73 S. 2254–2258, **1980**
- Stier, J., Untersuchung des physikalischen Verhaltens von Aerosolen und deren heterogenen Reaktionen mit Stickoxiden in einer großen Reaktionskammer, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen*, **1996**
- Stockwell, W. R., F. Kirchner und M. Kuhn, A new mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 102(D22) S. 25847–25879, **1997**
- Stockwell, W. R., P. Middleton und J. S. Chang, The second generation Regional Acid Deposition Model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res.*, Bd. 95(D10) S. 16343–16367, **1990**
- Stolarski, R. S., D. M. Butler und R. D. Rundel, Uncertainty propagation in a stratospheric model 2. Monte Carlo analysis of imprecisions due to reaction rates, *J. Geophys. Res.*, Bd. 83(C6) S. 3074–3078, **1978**

- Stroud, C. A., J. M. Roberts, P. D. Goldan, W. C. Kuster, P. C. Murphy, E. J. Williams, D. Hereid, D. Parrish, D. Sueper, M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, E. C. Apel, D. Riemer, B. Wert, B. Henry, A. Fried, M. Martinez-Harder, H. Harder, W. H. Brune, G. Li, H. Xie und V. L. Young, Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study, *J. Geophys. Res.*, Bd. 106(D8) S. 8035–8046, **2001**
- Stroud, C. A., J. M. Roberts, E. J. Williams, D. Hereid, W. M. Angevine, F. C. Fehsenfeld, A. Wisthaler, M. Hansel, A. Martinez-Harder, H. Harder, W. H. Brune, G. Hoenninger, J. Stutz und A. B. White, Nighttime isoprene trends at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidant Study, *J. Geophys. Res.*, Bd. 107(D16) S. 4291, doi:10.1029/2001JD000959, **2002**
- Sumner, A. L., E. J. Menke, Y. Dubowski, J. T. Newberg, R. M. Penner, J. C. Hemminger, L. M. Wingen, T. Brauers und B. J. Finlaysson-Pitts, The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 6 S. 605–613, **2004**
- Sumner, A. L. und P. B. Shepson, Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, Bd. 398 S. 230–233, **1999**
- Sumner, A. L., P. B. Shepson, A. M. Grannas, J. W. Bottenheim, K. G. Anlauf, D. Worthy, W. H. Schroeder, A. Steffen, F. Dominé, S. Perrier und S. Houdier, Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at polar sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmos. Environ.*, Bd. 36 S. 2553–2562, **2002**
- Svensson, R., E. Ljungström und O. Lindqvist, Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour, *Atmos. Environ.*, Bd. 21 S. 1529–1539, **1987**
- Temps, F. und H. G. Wagner, Rate constants of OH-radicals with CH₂O and HCO, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Bd. 88 S. 415–418, **1984**
- Trainer, M., E. J. Williams, D. D. Parrish, M. P. Buhr, E. J. Allwine, H. H. Westberg, F. C. Fehsenfeld und S. C. Liu, Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone, *Nature*, Bd. 329 S. 705–708, **1987**
- Treacy, J., M. El Hag, D. O’Farell und H. Sidebottom, Reactions of ozone with unsaturated organic compounds, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Bd. 96(3) S. 422–427, **1992**
- Troe, J., Predictive possibilities of unimolecular rate theory, *J. Phys. Chem.*, Bd. 83(1) S. 114–126, **1979**
- Tuazon, E. C. und R. Atkinson, A product study of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NO_x, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 22 S. 1221–1236, **1990**

- Turányi, T., Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications, *J. Math. Chem.*, Bd. 5 S. 203–248, **1990**
- Vogel, B., F. Fiedler und H. Vogel, Influence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state Baden-Wuerttemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures, *J. Geophys. Res.*, Bd. 100 S. 22907–22928, **1995**
- Vogel, B., H. Vogel, J. Kleffmann und R. Kurtenbach, Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part II: Model simulations and indications for a photolytic source, *Atmos. Environ.*, Bd. 37 S. 2957–2966, **2003**
- Wagner, I., H. Strehlow und G. Busse, Flash photolysis of nitrate ions in aqueous solution, *Z. Phys. Chem. N. F.*, Bd. 123 S. 1–33, **1980**
- Wahner, A., T. F. Mentel und M. Sohn, Gas-phase reaction of N_2O_5 with water vapor: importance of heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 and surface desorption of HNO_3 in a large teflon chamber, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 25(12) S. 2169–2172, **1998**
- Warneke, C., R. Holzinger, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger, U. Pöschl, J. Williams, P. Hoor, H. Fischer, P. J. Crutzen, S. H. A. und J. Lelieveld, Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest in Surinam in March 1998, *J. Atmos. Chem.*, Bd. 38 S. 167–185, **2001**
- Wiedinmyer, C., S. Friedfeld, W. Baugh, J. Greenberg, A. Guenther, M. Fraser und D. Allen, Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas, *Atmos. Environ.*, Bd. 35 S. 1001–1013, **2001**
- Yang, Y.-J., W. R. Stockwell und J. B. Milford, Uncertainties in incremental reactivities of volatile organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 29(5) S. 1336–1345, **1995**
- Yang, Y.-J., J. G. Wilkinson und A. G. Russell, Fast, direct sensitivity analysis of multidimensional photochemical models, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 31(10) S. 2859–2868, **1997**
- Yokouchi, Y., Seasonal and diurnal variations of isoprene and its reaction products in a semi-rural area, *Atmos. Environ.*, Bd. 28(16) S. 2651–2658, **1994**
- Yu, J., H. E. Jeffries und R. M. Le Lacheur, Identifying airborne carbonyl compounds in isoprene atmospheric photooxidation products by their PFBHA oximes using gas chromatography/ion trap mass spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 29(8) S. 1923–1932, **1995**
- Zabarnick, S., J. W. Fleming und M. C. Lin, Kinetics of hydroxyl radical reactions with formaldehyde and 1,3,5-trioxane between 290 and 600 K, *Int. J. Chem. Kinet.*, Bd. 20 S. 117–129, **1988**

- Zhang, R., I. Suh, W. Lei, A. D. Clinkenbeard und S. W. North, Kinetic studies of OH-initiated reactions of isoprene, *J. Geophys. Res.*, Bd. 105(D20) S. 24,627–24,635, **2000**
- Zhou, X., K. Civerolo, H. Dai, G. Huang, J. Schwab und K. Demerjian, Summertime nitrous acid chemistry in the atmospheric boundary layer at a rural site in New York State, *J. Geophys. Res.*, Bd. 107(D21) S. 4590, doi:10.1029/2001JD001539, **2002**
- Zhou, X., H. Gao, Y. He, G. Huang, S. B. Bertman, K. Civerolo und J. Schwab, Nitric acid photolysis on surfaces in low-NO_x environments: significant atmospheric implications, *Geophys. Res. Lett.*, Bd. 30(23) S. 2217, doi:10.1029/2003GL018620, **2003**
- Zhou, X., Y.-N. Lee, L. Newman, X. Chen und K. Mopper, Tropospheric formaldehyde concentration at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, Bd. 101(D9) S. 14,711–14,719, **1996**
- Zimmermann, J. und D. Poppe, A supplement for the RADM2 chemical mechanism: the photooxidation of isoprene, *Atmos. Environ.*, Bd. 30(8) S. 1255–1269, **1996**

Danksagung

Bei Prof. Dr. Otto Klemm möchte ich mich für die Betreuung der Arbeit bedanken, sowie für die Ermutigung, die Ergebnisse meiner Modellstudien in realen Kammerexperimenten umzusetzen.

Für zahlreiche erhellende Diskussionen bin ich Prof. Dr. D. Poppe zu großem Dank verpflichtet. Seine wissenschaftliche Anleitung gab mir entscheidende Impulse. Prof. Dr. A. Wahner danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit an seinem Institut anfertigen zu können.

Prof. Dr. W. R. Stockwell hat bei mir die Begeisterung für chemische Mechanismen der Atmosphäre geweckt; dafür bin ich ihm sehr dankbar.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Hans-Peter Dorn, der wesentlich zur Umsetzung meiner Experimentvorschläge und zum guten Gelingen beigetragen hat. Dr. Franz Rohrer und Dr. Theo Brauers möchte ich für ihre große Einsatzbereitschaft und wertvolle Hinweise im Verlauf meiner Arbeit danken. PD Dr. Ralf Koppmann danke ich für die gewährte Unterstützung bei der Veröffentlichung von Ergebnissen zur Kinetik der Isoprenoxidation.

Allen Kollegen, die bei den hier vorgestellten Experimenten an SAPHIR beteiligt waren, möchte ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit danken. Andrea Schaub und Dr. Michael Komenda stellten mir Daten der GC-Analytik von Isopren und den Carbonylen zur Verfügung. Dr. Frank Holland und Dr. Lutz Rupp betreuten die für diese Arbeit sehr wertvolle OH-Messung mit LIF. Dem großen Engagement von Rolf Häseler, Ralf Tillmann, Dr. Birger Bohn, Dirk Brünning und Dr. Robert Wegener bei der kontinuierlichen Betreuung ihrer Instrumente und der Auswertung ihrer Messdaten, sowie von Franz-Joseph Johnen beim Betrieb der Kammer, habe ich für die Umsetzung dieser Arbeit viel zu verdanken.

Dr. habil. Jörg Kleffmann und Dr. Thomas Mentel möchte ich für wichtige Hilfestellungen bei der Interpretation der Kammerquellen danken. Für die Unterstützung bei der Implementierung seines Mechanismus zum Isoprenabbau danke ich Dr. Harald Geiger.

Für kritische Durchsicht von Teilen des Manuskripts bedanke ich mich bei Dr. Eric Schlosser. Mein Dank gilt zudem Helga London und Otto Büchner (ZAM) für ihre Hilfe bei Fragen zu jeglicher Art von Computer- und Netzwerkproblemen. Marjan Pel danke ich herzlich für die sorgfältige Prüfung der Rechtschreibung und Grammatik.

Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des deutschen Atmosphärenforschungsprogramms AFO-2000 unter dem Projekt IDEC (*Ein integriertes Datenarchiv luftchemischer Standardszenarien für die Evaluierung von Chemie-Transport-Modellen*), Förderkennzeichen 07ATF02, ermöglicht. Für diese Unterstützung bedanke ich mich ebenfalls.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jüli-4140
Juli 2004
ISSN 0944-2952