

1. Einleitung

Die Atmosphäre kann als großes Reaktionsvolumen aufgefasst werden, in dem, abhängig von der Höhe über dem Boden eine Variation von Temperatur und Druck eintritt. Um das Gesamtsystem Atmosphäre zu verstehen und somit zu schützen, muss das Reaktionsverhalten einzelner Komponenten, wie z. B. Ozon, organische Spurengase, NO_x etc., sowie deren Quellen und Senken genauestens untersucht werden. Diese Untersuchung einzelner, komplexer Reaktionsmechanismen ist die Aufgabe der Atmosphärenchemie. Die Aktualität der Klimaerwärmung durch das Treibhausgas CO_2 macht die Bedeutung der Atmosphärenchemie und deren Einfluss auf das Leben dieses Planeten bewusst.

Ein wichtiger Bestandteil für das Leben auf diesem Planeten und der meisten chemischen Prozesse in der Atmosphäre ist die Sonne. Die Sonnenstrahlung im ultravioletten Bereich ermöglicht eine Vielzahl photochemischer Prozesse innerhalb der Atmosphäre. Neben der Photochemie in der Gasphase, mit Radikalen als Zwischenprodukt, sind ebenfalls Reaktionen an atmosphärischen Oberflächen möglich (z. B. Eiswolken, Staub- und Russpartikeln, Aerosolen).

Die in dieser Arbeit untersuchten photochemischen Prozesse der Carbonylverbindungen Diacetyl, Acetaldehyd, Propanal, n-Butanal, Acetylcyanid und Essigsäure sind zwar aufgrund ihrer geringen Konzentration nur ein kleiner Teil der atmosphärischen Prozesse, können aber als Quellen und Senken verschiedener Zwischen- und Endprodukte großen Einfluss auf die gesamte Atmosphärenchemie nehmen. Die untersuchten Carbonylverbindungen gehören zur Klasse der oxidierten, organischen Kohlenwasserstoffe (**OVOC = Oxidized Volatile Organic Compounds**).

Einen weiteren Beitrag zur Klärung atmosphärisch relevanter photochemischer Reaktionsprozesse stellen die mittels einer IR-Diodenlaseranlage durchgeführten druck- und wellenlängenabhängigen Messungen dar, bei welchen durch Photolyse der oben genannten Carbonylverbindungen die Endprodukte CO und CO_2 entstanden sind.

Die Untersuchung der entstandenen Endprodukte CO und CO₂ durch die Photolyse der Aldehyde Acetaldehyd, Propanal und Butanal, waren bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen [Meyrahn et al., 1982], [Roof and Blacet, 1941] [Shepson and Heicklen, 1982], [Heicklen et al., 1986], [Leighton et al., 1937], [Blacet and Crane, 1954]. Die widersprüchlichen Ergebnisse machen eine weitere Untersuchung unabdingbar. Besonders die direkte Messung der gebildeten Endprodukte CO und CO₂ aus der Photolyse des Acetaldehyds ermöglicht eine direkte Untersuchung der drei primären Zerfallskanäle (siehe Abbildung 1.1).

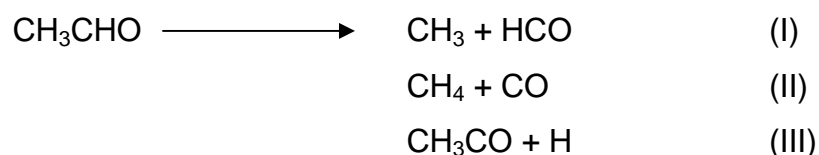


Abbildung 1.1 Mögliche Zerfallskanäle der Photolyse von Acetaldehyd

Die Ermittlung der CHO- und CH₃CO-Radikale erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff über Sekundärchemie durch Messung der Kohlenmonoxiderhöhung bzw. der Bildung von Kohlendioxid. Die Erklärung dieser Sekundärchemie erfolgt ausführlich in den folgenden Kapiteln. Da der Zerfall und die Reaktion der Acetyl- und Acylradikale in Konkurrenz zur stoßinduzierten Deaktivierung durch die jeweiligen Badgasmoleküle stehen, erfolgt die Messung der CO- und CO₂-Quantenausbeute über die Änderung des Druckes über einen Druckbereich zwischen 50 und 800 mbar. Die Messungen der Produkte CO und CO₂ aus der Photolyse von Propanal und n-Butanal sollen neben der Untersuchung der möglichen Zerfallskanäle auch den Einfluss der Kettenlänge eines Aldehyds auf die jeweiligen Produktausbeuten geben.

Im Arbeitskreis Zellner wurden von Herrn Somnitz quantendynamische Berechnungen über die Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls des Acetylradikals zu CO und CH₃ durchgeführt [Somnitz et al., 2005]. Zur Bestätigung dieser Berechnungen wurden die modellierten CO-Quantenausbeuten mit den

gemessenen Ausbeuten aus der Photolyse von Aceton [Dissertation Ufer, 2009] verglichen. Zur Weiterführung dieses quantendynamischen Modells werden in dieser Arbeit Acetylradikale aus den Molekülen Diacetyl, Acetylcyanid und Essigsäure gebildet und deren Zerfall in CO bei verschiedenen Drücken gemessen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen photochemischen Eigenschaften besitzen die entstehenden Acetylradikale unterschiedliche interne Anregungsenergien. Besonders das Diacetyl als doppelte Acetylradikalquelle ($1 \text{ CH}_3\text{COCOCH}_3 = 2 \text{ CH}_3\text{CO}$) eignet sich gut zur quantendynamischen Modellierung. Neben dem Vergleich der gemessenen Ergebnisse mit den theoretisch berechneten CO-Quantenausbeuten sollen mit den ermittelten Daten aus dieser Arbeit die Arbeiten verschiedener Forschungsgruppen ergänzt werden, die sich bei der Untersuchung der photolytischen Endprodukte von Essigsäure und Acetylcyanid auf den quantitativen Nachweis von CN- [North et al., 1999] und OH-Radikalen [Singleton et al., 1988] beschränkt.

2. Grundlagen

In den folgenden Kapiteln sollen der Aufbau und die Funktion der Atmosphäre auf das Leben auf diesem Planeten besprochen werden. Auch der Einfluss der Luftverschmutzungen auf die Atmosphärenchemie, das Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten Carboxylverbindungen und deren photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften werden diskutiert.

2.1 Aufbau der Atmosphäre

Aufgrund der großen Bedeutung des Temperaturverlaufes in Abhängigkeit von der Höhe auf dynamische und chemische Prozesse erfolgt die Einteilung der Atmosphäre in folgende vier Grenzschichten [Finlayson-Pitts, 2000]:

Troposphäre	(0 ≤ 15 km)	(I)
Stratosphäre	(≤ 15 km - 50 km)	(II)
Mesosphäre	(~ 50-85 km)	(III)
Thermosphäre	(> 85 ~ 800 km)	(IV)

Ab einer Höhe von über 800 km befindet sich die so genannte Exosphäre. Die Übergänge zwischen den Schichten I und II wird als Tropopause, die Schichten zwischen II und III als Stratopause und zwischen den Schichten III und IV als Mesopause bezeichnet. In Abbildung 2.1.1 ist das Temperatur-Druck-Höhenprofil der Atmosphäre angegeben. Das vertikal eingezeichnete Temperaturprofil ist der Mittelwert der Bedingungen über eines gesamten Jahres in mittleren Breiten. Desweiteren wird in diesem Kapitel auf den Strahlungshaushalt in den einzelnen Schichten eingegangen.

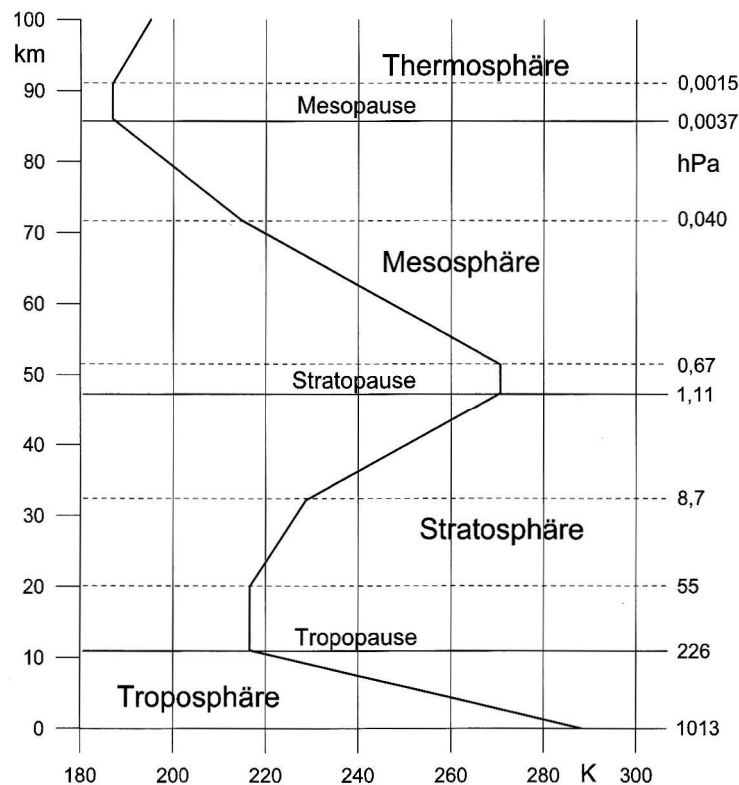


Abbildung 2.1.1 Temperatur-Druck-Höhenprofil mit den jeweiligen atmosphärischen Schichten und Übergangsschichten [Kraus, 2004]

In der Troposphäre nimmt die Temperatur mit Zunahme der Höhe stark ab ($0,65^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$). Die Troposphäre ist aufgrund des hohen Wassergehaltes und seiner starken Vermischung der Luft für die Wolken und Niederschlagsbildung verantwortlich. Der Temperaturmittelwert in der folgenden Übergangsschicht (Tropopause) bleibt mit zunehmender Höhe konstant (siehe Abbildung 2.1.1).

Die Stratosphäre ist im Vergleich zur Troposphäre ohne große atmosphärische Verwirbelungen und somit mit minimaler Vermischung der Luft. Die Temperatur steigt (über den jahreszeitlichen Mittelwert gesehen) auf bis zu etwa 0°C hin an. Da diese Sphäre sehr wasserarm ist, ist keine Wolkenbildung vorhanden. Die Stratosphäre ist die wichtigste Luftschicht in der gesamten Atmosphäre. Die in ihr ablaufenden physikalischen und chemischen Reaktionsprozesse haben großen Einfluss auf die Verhältnisse an der Erdoberfläche. Zum einen bestimmt sie die Stärke der

troposphärischen Tiefdruckgebiete und zum anderen laufen in ihr die wichtigen Ozonreaktionen ab. Diese Ozonchemie macht auf Grund ihrer Schutzfunktion erst ein Leben auf diesem Planeten möglich. Die Reaktionen des Ozons mit der UV-Strahlung und der Einfluss atmosphärisch relevanter Spurengase, wie den volatilen organischen (**VOC = Volatile Organic Compounds**) und oxidierten organischen Spurengase (**OVOC = Oxidized Volatile Organic Compounds**) auf den Auf- und Abbau des Ozons wird in dem Kapitel 2.3 betrachtet. Die Grenzschicht zwischen Strato- und Mesosphäre wird als Stratopause bezeichnet. Dort bleibt, wie bereits in der Tropopause, die Temperatur über den gesamten Höhenbereich konstant. In der Mesosphäre nimmt die Temperatur bis zur nächsten Übergangsschicht, der Mesopause, ab.

Die trockene Luft (keine Wolkenbildung) kann als ein Gas mit konstanter stofflicher Zusammensetzung angesehen werden (konstante Molmasse; $M(\text{Luft}) = 28,964 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ [Kraus, 2000]). In der Thermosphäre steigt bei einer Höhe von 400 km die Temperatur auf 1000 K an. Diese starke Zunahme der Temperatur hängt damit zusammen, dass die Gase in dieser Sphäre durch die Absorption von kurzwelliger ultravioletter ($< 170 \text{ nm}$) und Röntgenstrahlung dissoziiert bzw. teilweise sogar ionisiert vorliegen. Deshalb bezeichnet man die Thermosphäre auch als Ionosphäre. Eine fünfte und letzte Sphäre ist die so genannte Exosphäre. Die Exosphäre ist dadurch charakterisiert, dass schnelle dissoziierte Atome die Erdatmosphäre überwinden und somit in den Weltraum übertreten können.

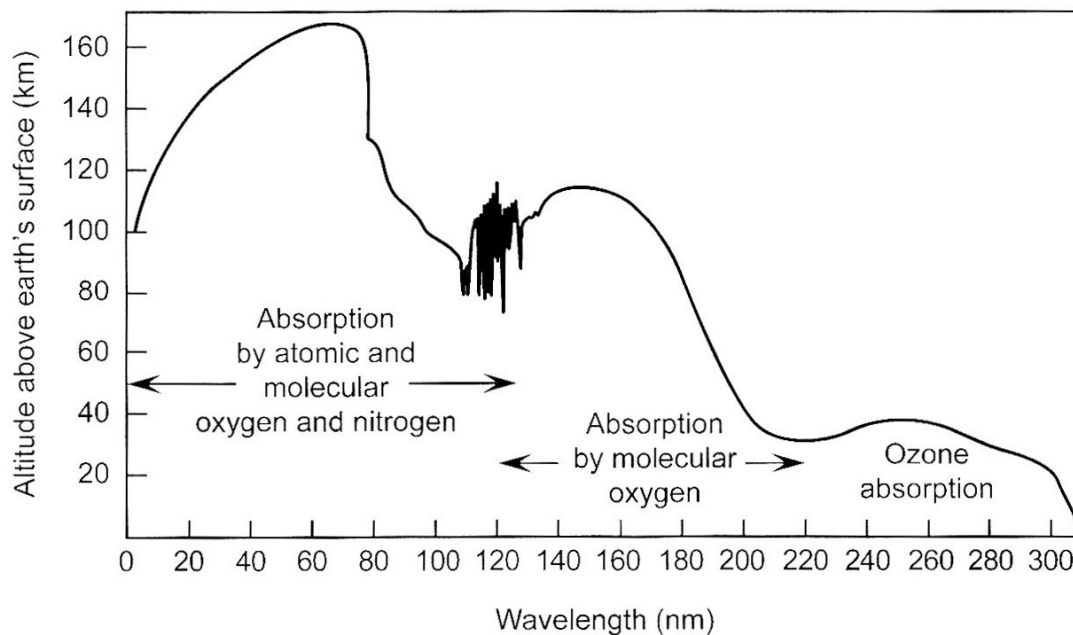


Abbildung 2.4.2 Regionen der maximalen Lichtabsorption der Sonnenstrahlung in Abhängigkeit der Höhe und der Wellenlänge [Finlayson-Pitts, 2000]

In Abbildung 2.1.2 sind die Regionen der maximalen Lichtabsorption der Sonnenstrahlung in Abhängigkeit der Höhe und der Wellenlänge dargestellt. Die Strahlungsleistung der Sonne, bevor sie auf die Erdatmosphäre trifft, beträgt 1368 W/m^2 [Finlayson-Pitts, 2000]. Wie bereits erwähnt, wird die Strahlung mit einer Wellenlänge $> 170 \text{ nm}$ in der Exosphäre zur Dissoziation und teilweisen Ionisierung des vorhandenen Gases verwendet. Die kleineren Wellenlängen bis zu einer Länge von 220 nm werden in der Thermo- und Mesosphäre durch atomaren und molekularen Sauerstoff und Stickstoff abgefangen. Die UV-Strahlung mit einer Wellenlänge $< 220 \text{ nm}$ tritt in die Stratosphäre und wird dort vom Ozon, aufgrund seines Absorptionsverhalten und seiner Menge, absorbiert. Durch die Absorption des Lichtes in der Ozonschicht kommt nur noch eine Strahlung mit einer Wellenlänge von $> 290 \text{ nm}$ in die Troposphäre.

2.2 Chemische Zusammensetzung der Atmosphäre

Die Erdatmosphäre ist die Lufthülle für unseren Planeten. Die Hauptbestandteile sind Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Wasser und Kohlendioxid. Da der Wassergehalt in der Atmosphäre stark variiert (zwischen mehreren Prozent und wenigen ppm (**ppm** = **p**art **p**er **m**illion)) wird bei Angabe der Zusammensetzung die Luft als „trocken“ d.h. ohne Wasser angesehen. Der Grund für den unterschiedlichen Wasserdampfgehalt liegt an der starken Abhängigkeit von Temperatur und der Höhe.

Die Zusammensetzung der Luft in der Atmosphäre ist als globaler Mittelwert in Tabelle 2.2.1 angegeben.

Die Hauptkomponenten (N_2 , O_2 , Ar und CO_2) nehmen 99,98% des Gesamtvolumens in der Atmosphäre ein. Dies liegt an der geringen Reaktivität und dem großen Überschuss der Moleküle. Die restlichen Moleküle stellen einen sehr kleinen Teil (ppm-Bereich) in der Atmosphäre dar. Daher bezeichnet man sie als Spurengase. Da sie teils in der Atmosphäre sehr reaktiv sind, hängt die Größe der jeweiligen Konzentration von der Größe und dem Ort ihrer Quellen und Senken zusammen. Ein Teil der interessanten Spurengase sind in Tabelle 2.2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2.1 Anteile der atmosphärisch relevanten Gase als globaler Mittelwert [Seinfeld and Pandis, 1998]

Gas	Volumenanteil (ppm)
Ar	9.340
Ne	18
Kr	1.1
Xe	0.09
N₂	780,840
O₂	209,460
CH ₄	1.72
CO₂	355
CO	0.18
H ₂	0.58
N ₂ O	0.311
SO ₂	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
NH ₃	10 ⁻⁴ -10 ⁻³
NO	10 ⁻⁶ -10 ⁻²
NO ₂	10 ⁻⁶ -10 ⁻²
O ₃	10 ⁻² -10 ⁻¹
He	5.2

Die Bedeutung eines Spurengases für die Atmosphärenchemie ist dessen Einfluss auf den Strahlungshaushalt. Nur Spurengase, die in ausreichender Menge oder die eine Lebensdauer besitzen, die größer ist als die Mischzeit (liegt zwischen Wochen und Monate) der einzelnen Schichten (Kapitel 2.1) in der Atmosphäre, können einen dementsprechenden Einfluss ausüben. Die Spurengase CO und die Stickstoffoxide NO und NO₂ haben keinen direkten Einfluss auf die Strahlung in der Atmosphäre, aber ihr Einfluss auf die Luftchemie und damit den indirekten Einfluss machen sie zu einem wichtigen Bestandteil der Atmosphärenchemie.

Zu den reaktivsten Spurengasen gehören die freien Radikale. Die Bekanntesten von ihnen sind die HO_x (OH, HO₂) und NO_x (NO, NO₂) - Radikale. Diese Moleküle besitzen ein ungepaartes Elektron und entstehen durch Spaltung der vorhandenen Moleküle in der Atmosphäre durch sichtbare Strahlung und UV-Strahlung. Eine weitere Möglichkeit für die Entstehung von Radikalen ist die Übertragung der Anregung auf ein anderes Molekül z.B. durch Stöße.

Tabelle 2.2.2 Spurengase in der Troposphäre [Zellner, 1995] und [Singh, 2004]

<i>Spurengas</i>	Volumen -anteil (ppb)	Verteilung	Hauptquellen
Distickstoffmonoxid	300	gleichmäßig	Emission aus Böden und Ozean, anthropogen
Ammoniak	0,1 5	Seeluft Festland	Viehzucht, Emission von Pflanzen, Dünger
Kohlenmonoxid	200 50	nördliche Hemisphäre südliche Hemisphäre	Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen, atmosphärische Oxidation von Kohlenwasserstoffen
Schwefeldioxid	~ 0,05	Seeluft Festland ländlich	Fossile Brennstoffe, Vulkane, Sulfid-Oxidation
Ozon	15-50	niedrig über den Ozeanen, hoch über den Kontinenten	Eintrag aus Stratosphäre, photochemische Produktion
Stickoxide (NO+NO ₂)	0,03 0,3 100	Seeluft Festland abgelegen Festland städtisch	Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen, Emission aus Böden, Blitzschlag
Wasserstoff	500	gleichmäßig	Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen
Carbonylsulfid	0,5	gleichmäßig	Emission aus Böden und Ozean, Oxidation von CS ₂ und DMS
Gesättigte volatile organische Spurengase (VOC)			
Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe	1-10	Troposphäre	Industrie, fossile Brennstoffe
Terpene	2	Festland bodennah	Nadelbäume
Methan	1700	gleichmäßig	Reisanbau, Viehzucht, Sümpfe, Biomasseverbrennung, Termiten, Energiewirtschaft, Industrie
Isopren	2	Festland bodennah	Laubbäume
Oxidierete organische Spurengase (OVOC)			
Acetaldehyd	0,2	Troposphäre	Ozean, Emission von Pflanzen
Formaldehyd	0,3	Troposphäre	Industrie, KW-Oxidation
Methanol	1	Troposphäre	Emission von Pflanzen, Biomasse Verrottung, KW-Oxidation
Aceton	0,8	Troposphäre	Anthropogene und biogene Emission Biomassenverbrennung, Verwesung von Biomasse
Methylethylketon	< 0,1	Troposphäre	Emission von Pflanzen, KW-Oxidation

Der größte Anteil an organischem Spurengas ist als kleinster Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre das Methan.

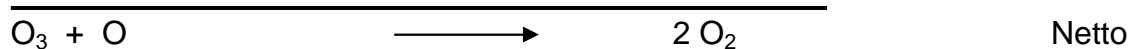
2.3 Die wichtigsten chemischen Reaktionszyklen in der Stratosphäre und Troposphäre

Wegen ihres Ozongehaltes und der Schutzfunktion vor kurzwelliger UV-Strahlung, ist die Stratosphäre für das Leben auf der Erde unabdingbar. Der wichtigste Reaktionszyklus ist der Ab- und Aufbau des Ozons durch Absorption von UV-Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 240 nm. In den Gleichungen (2.3.1-2.3.4) ist dieser Reaktionszyklus dargestellt [Roedel,2000]



Die Bildung des Ozon erfolgt über die Photolyse von Sauerstoffmolekül in zwei atomare Sauerstoffatome im Grundzustand (Gl. 2.3.1) und der anschließenden Reaktion mit einem weiterem Sauerstoffmolekül (Gl. 2.3.2). Der Abbau des Ozons kann durch einen Stoß mit einem weiteren atomaren Sauerstoffatom (Gl. 2.3.3) oder durch photolytische Spaltung mit UV-Strahlung, deren Wellenlänge kleiner als 336 nm ist, erfolgen (Gl. 2.3.4). Diesen Ab- und Aufbauzyklus bezeichnet man nach dem Entdecker der Ozonschicht den Chapman-Zyklus. In den tropischen bis subtropischen Breiten sind in der mittleren Stratosphäre bei einer Höhe zwischen 30 und 35 km die größten Mengen an Ozon (ca. 10 ppm) zu finden.

Neben der photolytischen Spaltung von Ozon gibt es noch weitere Abbaureaktionen. In den 70er-Jahren entdeckten Crutzen [1971] und Johnson [1971] den NO_x - Zyklus als weitere Senke des Ozons (Gl. 2.3.5 und Gl. 2.3.6).



Das Stickstoffmonoxid entsteht durch Oxidation von Distickstoffoxid mit angeregten atomaren Sauerstoff (Gl. 2.3.7).



Der atomare Sauerstoff stammt aus der Photolyse von O_2 (Gl.2.3.1) und O_3 (Gl.2.3.1). Ein weiterer gewichtiger Reaktionszyklus für den Abbau des Ozons ist der von Molina und Rowland [1974] entdeckte Chlor bzw. ClO_x - Zyklus.



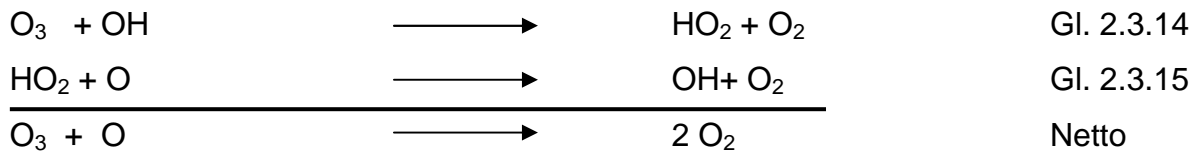
Dieser Zyklus (Gl. 2.3.8 und 2.3.9) beschreibt die Reaktion von atomarem Chlor mit dem Ozon in der Ozonschicht. Die dargestellte Reaktion benötigt elementaren Sauerstoff, was diesen Prozess auf die obere Stratosphäre beschränkt. In den unteren Stratosphären sind die folgenden Reaktionspfade (Gl. 2.3.10 - 2.3.13) bestimmt worden.



Dieser Zyklus wurde von Salomon et al. [1976] zur Erklärung des Ozonloches herangezogen. Als Quelle für das Chlor sind praktisch keine natürlichen Quellen bekannt. Eine indirekte Emissionsquelle für das Chlor waren die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) wie z.B. CFCl_3 (Freon 11) oder CF_2Cl_2 (Freon 12). Diese Substanzen fanden als Kühlmittel in Klimaanlage und Kühlschränken Verwendung. Sie besitzen eine hohe Stabilität und damit eine hohe Lebensdauer (Freon 11, Lebensdauer: 50 -70 Jahre; Freon 12, Lebensdauer: 80 - 150 Jahre), die es ihnen ermöglicht, bis in die Stratosphäre vorzudringen.

Durch die kurzwellige Lichtstrahlung in der Stratosphäre können die FCKWs gespalten werden und somit einen direkten Einfluss auf den Ozonhaushalt nehmen.

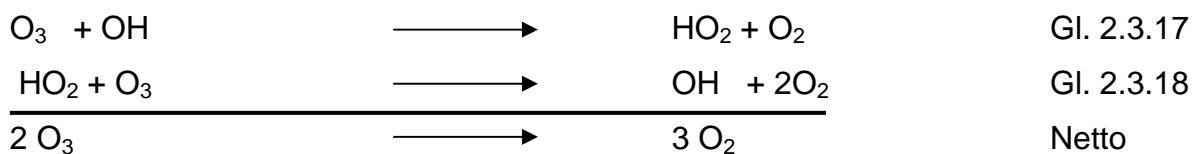
Durch das Montrealer Protokoll (1987), das ein Verwenden von FCKWs, besonders Freon 11 und 12, als Kühlmittel verbietet, sind die antropogen Quellen fast auf null gesunken. Die hohe Lebensdauer macht es jedoch zu einem noch über Jahre relevante Senke für Ozon. Aufgrund des hohen Wasserdampfes in der Tropo- und unteren Stratosphäre ist eine der wichtigsten Ozonabbaureaktion in der Atmosphäre der folgende Zyklus:



Das Hydroxy-Radikal entsteht durch die Reaktion des Wassers bzw. Wasserdampfes mit dem aus der Photolyse von Sauerstoff (Gl.2.3.1) und Ozon (Gl.2.3.4) entstandenen Singulett- Sauerstoffatoms (Gl.2.3.16).



Selbst bei Abwesenheit von atomarem Sauerstoff ist ein Abbau des Ozons weiterhin möglich (siehe Gl. 2.3.17 und Gl. 2.3.18).



Die OH-Radikale haben nicht nur einen großen katalytischen Einfluss auf den Abbau des Ozons, sondern auch aufgrund ihrer hohen Reaktivität auf fast alle organischen Moleküle in der Atmosphäre. Durch den Angriff des Hydroxyl-Radikals wird eine Oxidation der Moleküle in Wasser und Kohlendioxid ermöglicht. Daher wird die maximale Lebensdauer eines Moleküls bei Anwesenheit des OH-Radikals angegeben.

Organische Spurengase, wie z. B. Methan, sind typische atmosphärische OH-Senken (siehe Abbildung 2.3.1)

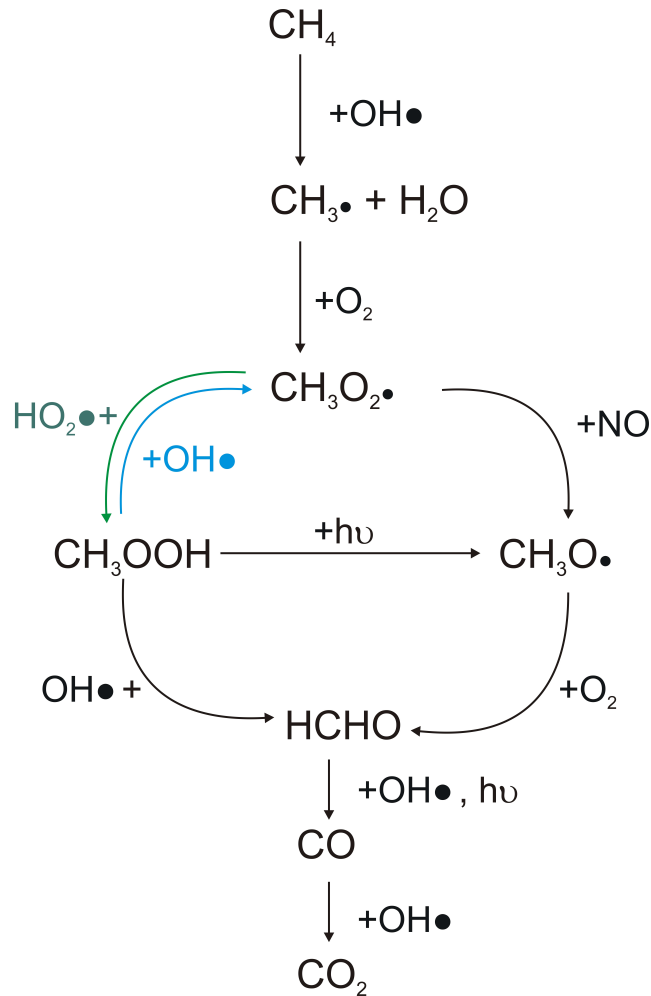


Abbildung 2.3.1 Methanzyklus in der Troposphäre

Die entstehenden CH_3 -Radikale können durch weitere Reaktionen HO_2 -Radikale erzeugen. Diese Radikale können dann bei Anwesenheit von atomarem Sauerstoff (siehe Gleichung 2.3.15), Ozon (siehe Gleichung 2.3.18) und NO (siehe Gleichung 2.3.19) wieder OH -Radikale erzeugen.



Das entstehende Stickstoffdioxid zerfällt bei ausreichender UV-Strahlung dann wieder zu NO und atomarem Sauerstoff. Der Sauerstoff kann dann wieder mit einem Sauerstoffmolekül zu Ozon reagieren. Dies bedeutet, dass bei Anwesenheit von NO_x ein direkter Abbau von Ozon verhindert wird, wohingegen NO_x-ärmere Regionen einen Abbau begünstigen. Dies unterstreicht die Wichtigkeit der Stickoxide für die Atmosphärenchemie. Das NO₂ kann auch mit einem OH zu Salpetersäure reagieren (Gl. 2.3.20).



Die Salpetersäure ist nicht reaktiv und kann z. B. durch Anlagerung an Aerosolpartikeln oder durch Aufnahme von Wolkentröpfchen aus der Troposphäre und somit aus dem Kreislauf entfernt werden.

2.4 Atmosphärische Relevanz von Acetaldehyd, Propanal und Butanal

Die in dieser Arbeit vermessenden Aldehyde (Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd) gehören zur Gruppe der biogenen Carboxylverbindungen. In Tabelle 2.4.1 sind die Konzentrationen der jeweiligen Aldehyde in der Atmosphäre mit ihren Quellen zusammengestellt.

Tabelle 2.4.1 Konzentration und primäre Quellen von Acetaldehyd, Propanal und Butanal in der Atmosphäre [Kotzias et al., 1997]

Substanz	Konzentration [µg/m ³]	Quellen
Acetaldehyd	1 -20	Vegetation, Waldbrände, Insekten, Mikrobiologische Prozesse, Vulkane, sek. Reaktionen von biogenen VOCs
Propanal	0,1 -5,2	Vegetation, Waldbrände, Insekten, Mikrobiologische Prozesse, Vulkane, sek. Reaktionen von biogenen VOCs
Butanal	<1	Vegetation, Waldbrände, Mikrobiologische Prozesse, sek. Reaktionen von biogenen VOCs

Die Hauptquelle für Aldehyde in der Atmosphäre sind sekundäre Reaktionen von biogenen bzw. anthropogenen Kohlenwasserstoffe (Alkenen) mit den Radikalen OH, NO_x und Ozon. In Tabelle 2.4.2 sind die Reaktionspfade verschiedener aliphatischer Alkene mit Hydroxyl-Radikalen und den Ausbeuten von Acetaldehyd, Propanal und Butanal.

Tabelle 2.4.2 Reaktionspfade verschiedener aliphatischer Alkene mit Hydroxyl-Radikalen und den Ausbeuten von Acetaldehyd, Propanal und Butanal [Atkinson et al., 1995]

Reaktionskanäle		Ausbeuten
CH ₂ =CH-CH ₃ + OH	HCHO + CH ₃ CHO	0,98
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃ + OH	HCHO + CH ₃ CH ₂ CHO	0,94
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ CH ₃ + OH	HCHO + CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	0,73

Die Reaktion von Terpenen und Isopren mit Ozon ist eine der biogenen Hauptquellen für Aldehyde [Lloyd et al., 1983], [Hov et al., 1983] [Grosjean et al., 1993], [Altshuller, 1993].

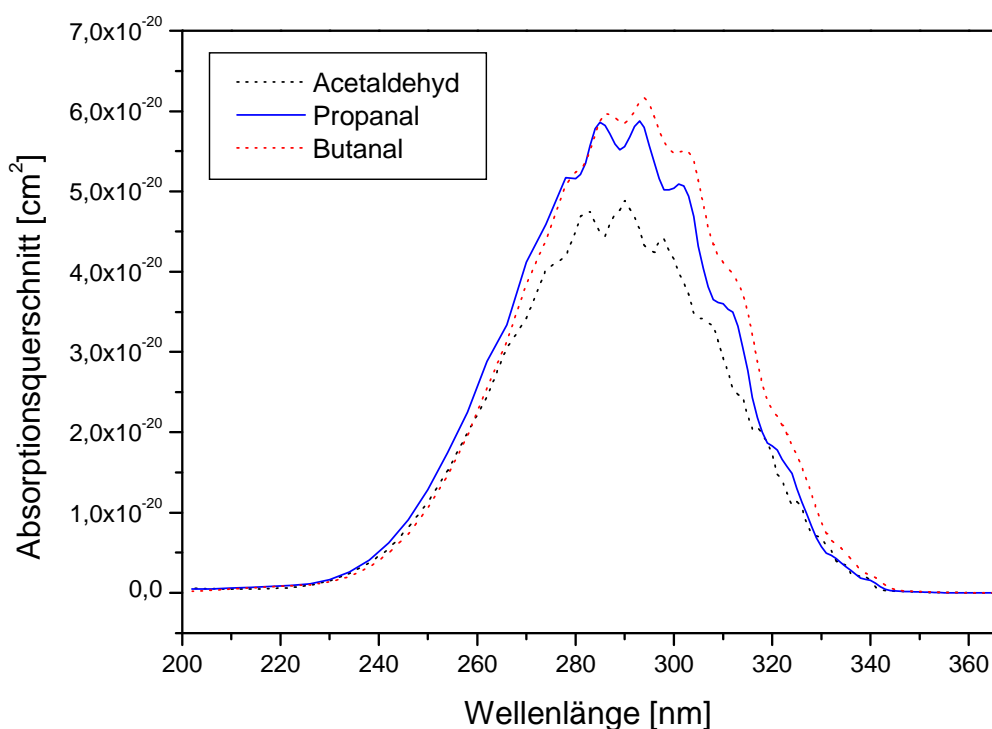


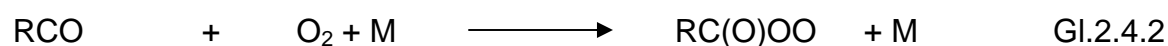
Abbildung 2.4.1 UV-Absorptionsspektren der drei aliphatischen Aldehyde Acetaldehyd, Propanal und Butanal [Martinez et. al., 1991]

Das Acetaldehyd hat eine Lebensdauer von 5 Tagen, in Anwesenheit von Hydroxyl-Radikalen ($c = 0,06$ ppt, part per trillion) eine Lebensdauer von 11 Stunden [Seinfeld and Pandis, 1998]. Bei der Betrachtung der UV-Spektren ist zu erkennen, dass alle drei Aldehyde bereits in der Troposphäre durch Photolyse abgebaut werden können, da bereits ab einer Wellenlänge von $> 290 \text{ nm}$ eine Absorption vorhanden ist. Die Lebensdauer von Propanal liegt bei der Photodissoziation in der Atmosphäre in einem Bereich von 6 bis 17 Stunden [Chen and Zhu, 2001], [Le Crane et al., 2005]. Das Butanal besitzt eine Lebensdauer von 28 Stunden, bei Anwesenheit von Hydroxyl-Radikalen sinkt diese auf knapp 6 Stunden [Tadić et. al., 2001]. In Tabelle 2.4.3 sind die jeweiligen Lebensdauern der in dieser Arbeit untersuchten Aldehyde dargestellt.

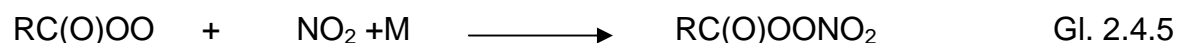
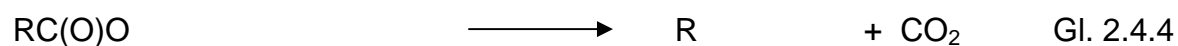
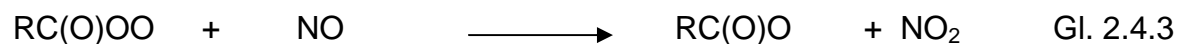
Tabelle 2.4.3 Lebensdauer der Aldehyde Acetaldehyd, Propanal und Butanal in der Atmosphäre bezüglich OH-Reaktionen und Photolyse [Seinfeld and Pandis, 1998], [Chen and Zhu, 2001], [Le Crane et al., 2005], [Tadić et al., 2001]

Substanz	t_{OH}	t_{hv}
Acetaldehyd	5 Tage	11 Stunden
Propanal	6-17 Stunden	
Butyraldehyd	28 Stunden	6 Stunden

Aldehyde (Acetaldehyd, [Tyndall et al., 2002]) reagieren in der Atmosphäre im ersten Schritt mit OH zu Acetylradikalen und Wasser (Gl.2.4.1). Diese reagieren mit hoher Geschwindigkeit in Anwesenheit von Sauerstoff weiter zum Acylperoxy -Radikal (Gl. 2.4.2).



Das Acylperoxy-Radikal kann anschließend bei Anwesenheit von NO weiter zu CO_2 (Gl. 2.4.3 und 2.4.4) oder mit NO_2 zu einem Peroxyacylnitrat (PAN) reagieren (Gl. 2.4.5)



Die entstehenden Produkte wie CO_2 tragen zur globalen Erwärmung bei [Limão-Vieira et al., 2003].

Die durch Photolyse möglichen Zerfallskanäle von Acetaldehyd, Propanal und Butanal sind in Abbildung 2.4.2 dargestellt.

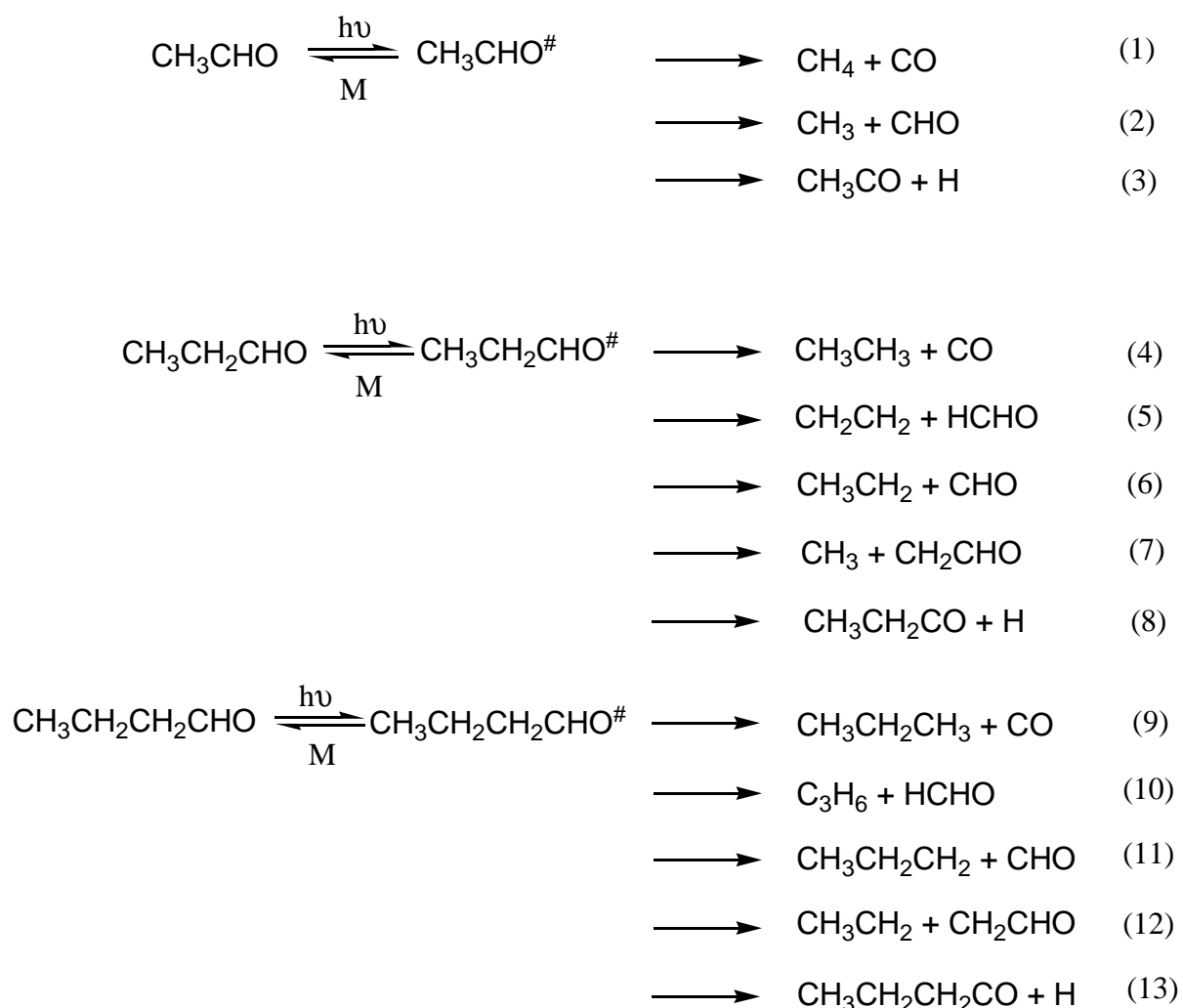


Abbildung 2.4.2 Mögliche photochemische Zerfallskanäle von Acetaldehyd, Propanal und Butanal

Bei der Absorption eines Photons wird das jeweilige Aldehyd elektronisch angeregt. Das angeregte Molekül kann durch einen Stoss wieder deaktiviert oder in Abhängigkeit der Energie des Photons in unterschiedliche Fragmente zerfallen (Abbildung 2.4.2). Die Reaktionskanäle (2), (6) und (11) beschreiben die Spaltung einer C-C-Bindung in α -Position zu der Aldehydgruppe und werden als Norrish-I-Reaktion bezeichnet [Norrish, 1937]. Der Kanal (12) ist eine intramolekulare Umlagerung, die typisch für organische Moleküle ist, die ein γ -Wasserstoffatom

besitzen. Damit ist das Butanal das kleinste aliphatische Aldehyd, welches nach diesem Zerfallsprozess reagiert. Für diese Umlagerungsreaktion wird eine Enthalpie von ca. 80 kJ/mol benötigt [Tadić et al., 2001]. Dieser Mechanismus wird als Norrish-II-Reaktion bezeichnet. Die Reaktionen der Kanäle (1), (4) und (9) sind exotherm und werden als Molekularkanäle bezeichnet [Metha et al., 2002]. Die restlichen Zerfallskanäle sind reine Radikalkanäle. Die in den Kanälen (3), (8) und (13) erzeugten schwingungsangeregten Acetyl-, Propionyl- und Butyl-Radikale können bei ausreichender Energie zu Endprodukten CO und Methyl, Ethyl und Propyl zerfallen. Reicht die Energie der Anregung nicht aus, können diese bei Anwesenheit von Sauerstoff Kohlendioxid erzeugen (siehe Abbildung 2.4.3).

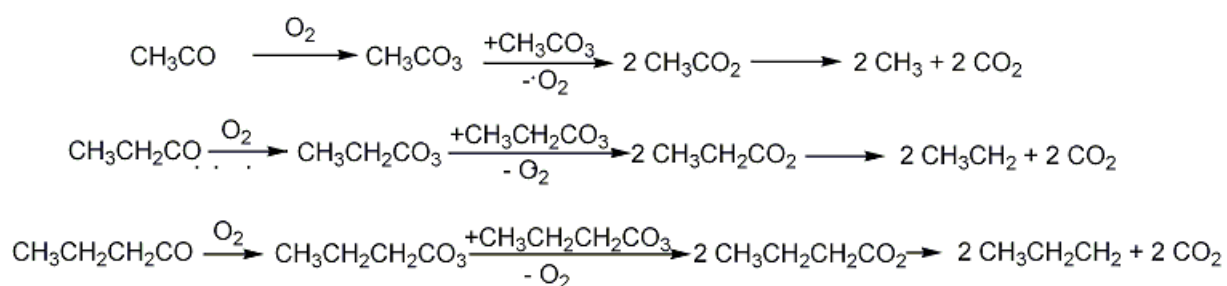


Abbildung 2.4.3 Zerfall der Acetyl-, Propionyl- und Butyl-Radikale in Anwesenheit von Sauerstoff

Die benötigten Dissoziationsenergien für die jeweiligen Reaktionskanäle wurden berechnet und sind in den Kapiteln 4.2, 4.5 und 4.6 gegen die jeweils verwendete Photolysewellenlänge aufgetragen. Die benötigten Aktivierungsenergien für die einzelnen Zerfallskanäle werden ebenfalls im Laufe der Kapitel besprochen.

2.5 Atmosphärische Relevanz von Diacetyl

Eine direkte Emissionsquelle für Diacetyl in ausreichenden Mengen ist nicht bekannt. Eine Quelle von α -Dicarbonylverbindungen ist die Oxidation mit NO_x -Luft von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase [Darnall et al., 1979], [Atkinson et al., 1980], [Kilus et al., 1982]. Das Diacetyl entsteht durch die Photooxidation von ortho-Xylen [Bandow and Washida, 1985a], [Obermeyer, et al., 2009], 1,2,3- und 1,2,4-Trimethylbenzol [Tuazon et. al, 1986], [Bandow and Washida, 1985b] und Dimethylbenzol mit NO_x [Atkinson et. al., 1993]. Diese Kohlenwasserstoffe finden sich zum Großteil im Benzin wieder und werden durch unvollständige Verbrennung in die Atmosphäre gebracht [Najima et. al., 1974]. Da das Diacetyl wasserlöslich ist, findet man diese Substanz in der Atmosphäre meistens im Nebel, in Wolken und im Regen wieder.

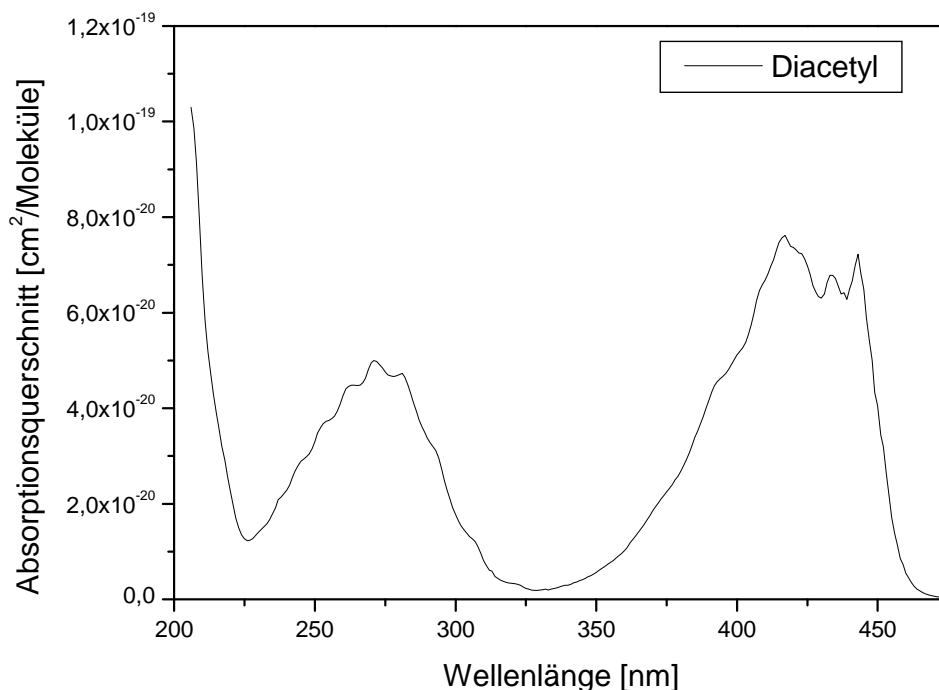


Abbildung 2.5.1 Absorptionsspektrum von Diacetyl [Horowitz et al., 2001]

Die photolytische Lebensdauer des Diacetyls in der wässrigen Phase liegt zwischen 1 und 1,6 Stunden [Faust et al., 1997].

Die Reaktion von Diacetyl mit den OH-Radikalen in der Atmosphäre ist sehr langsam, was nur die Photolyse von Diacetyl als Senke in Frage kommen lässt. [Klotz et. al., 2000]. Am Absorptionsspektrum in Abbildung 2.5.1 ist zu erkennen, dass aufgrund der hohen Absorption bei großen Wellenlängen die Zersetzung, wie schon bereits bei den Aldehyden, in der Troposphäre beginnt. Der einzig mögliche Zerfallskanal für Diacetyl ist der Zerfall in zwei Acetylradikale. Diese können anschließend bei ausreichender Energie in Kohlenmonoxid und zwei Methyl-Radikale zerfallen.

Die Methyl-Radikale sind Initiator einer großen Sekundärchemie innerhalb der Troposphäre (siehe Abbildung 2.5.2)

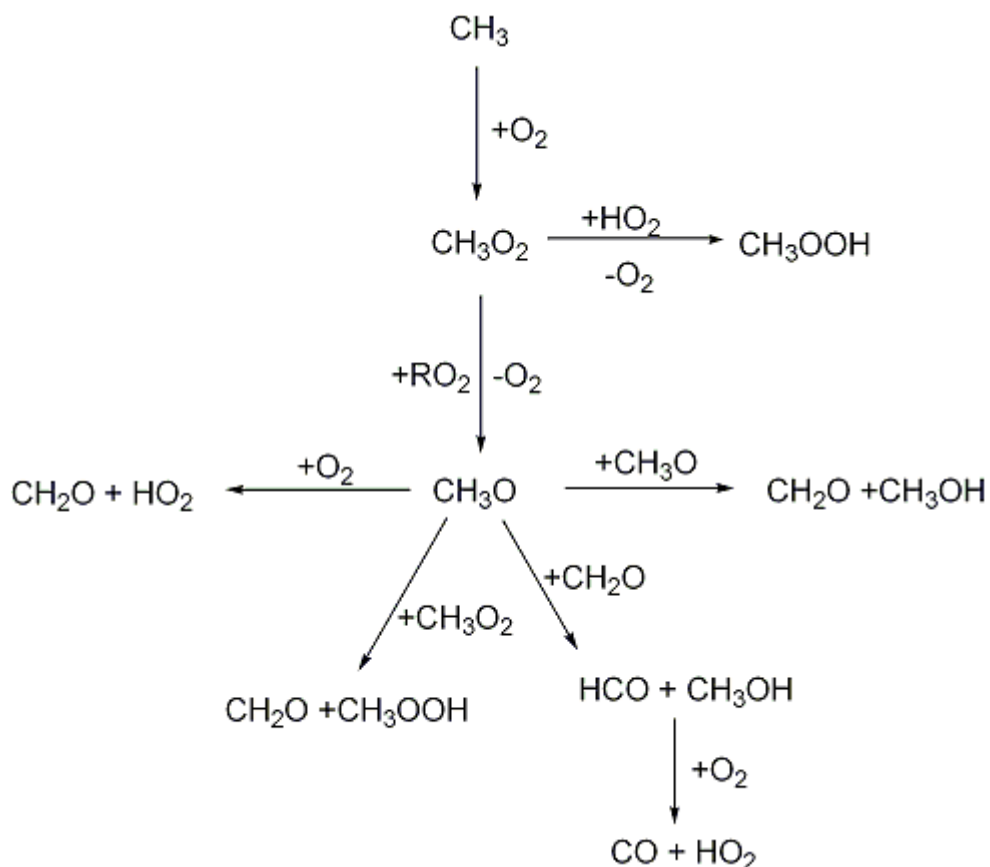


Abbildung 2.5.2 Sekundärchemie des Methylzweiges in der Troposphäre

Das Methyl-Radikal reagiert mit hoher Geschwindigkeit mit dem vorhandenen Sauerstoff in der Atmosphäre zum Peroxyradikal. Dieses Radikal kann mit einem weiteren Peroxyradikal oder einem NO zu einem Methoxyradikal umgesetzt werden. Das Methoxyradikal besitzt mehrere Reaktionsmöglichkeiten, z. B. die Umsetzung mit Sauerstoff zu Formaldehyd und einem HO₂-Radikal. Weitere Reaktionen sind mit einem Methylperoxy-Radikal, Formaldehyd-Radikal oder mit sich selbst möglich, was zu Methanol, einem Formyl-Radikal oder einem Methylhydroperoxy-Radikal führen kann. Das Formyl-Radikal zerfällt mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid. Diese Verhalten ermöglicht eine exakte Untersuchung der Zerfallskanäle (2), (6) und (11), die bei der Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butanal auftreten können.

2.6 Atmosphärische Relevanz von Essigsäure

Essigsäure ist neben der Ameisensäure einer der häufigsten Carbonsäuren in der Atmosphäre. Die Konzentration der Essigsäure in der Atmosphäre liegt regionenabhängig zwischen 1-3 ppb (**ppb = part per billion**) [Puxbaum, 1987], [Puxbaum et al., 1988]. Feldmessungen in den Vereinigten Staaten von Amerika, durchgeführt von Talbot et al. [1995], ergaben einen gemittelten Wert von 2,1 ppb. Die Emissionen für die Essigsäure stammen aus primären anthropogenen Quellen (2%), sekundären anthropogenen Quellen (59%) und biogene Quellen (29%). Die Menge von Essigsäure auf die einzelnen möglichen Quellen ist in Tabelle 2.6.1 angegeben.

Tabelle 2.6.1 Mögliche Emissionsquellen und Emissionsmengen an Essigsäure pro Jahr

⁽¹⁾ [Helas and Kesselmeier, 1993], ⁽²⁾ [Bode et. al., 1997],

⁽³⁾ [Kesselmeier et. al., 1998]

Quellen	Gemittelte Menge an Essigsäure [Gmol/y]
Biomasse-Verbrennung ⁽¹⁾	182 - 650
Vegetation ⁽²⁾	9 -94
Wälder ⁽³⁾	10 -33
Verkehr ⁽¹⁾	1,3
Tiere (Wiederkäuer) ⁽¹⁾	2,5

Die prozentualen Anteile wurden in den Arbeiten von de Gouw et al, [2005], [Khare et al., 1997] durch Messungen und Berechnungen bestimmt. Die Emissionsrate von Essigsäure liegt global bei $62,7 \text{ kg d}^{-1}$ [Khare et al., 1999] oder $0,6 \text{ bis } 2 \text{ t y}^{-1}$ [Helas and Kesselmeier, 1993]. Die organischen Säuren besitzen eine kurze Lebensdauer in der Atmosphäre von 7 bis 9 Tagen [Pruppacher and Klett, 1980].

Eine der bekanntesten sekundäre anthropogene Quellen für Essigsäure ist die Oxidation von Alkenen durch Ozon [Calvert and Stockwell, 1983], [Horie and Moortgart, 1991], [Grosjean, 1992], [Neeb et. al., 1994]. Weitere Reaktionen sind die Hydrolyse von Aldehyden mit Wasser aus den Wolken und anschließender Reaktion mit OH- Radikalen und die Reaktion von Peroxyacetylradikalen mit HO_2 -Radikalen und organischen Peroxyradikalen [Madronich et al., 1990]. Ein kleiner Anteil der Essigsäureemission kommt aus primären anthropogenen Quellen wie Autoabgase, Verbrennung von Biomasse und Industrieabgasen [Keene and Galloway, 1986], [Talbot et al., 1988], [Talbot et al., 1995].

Die direkte und indirekte biogene Emission durch die Vegetation spielt eine entscheidende Rolle für den Anteil von organischen Säuren, Ameisensäure und Essigsäure, in der Troposphäre [Kesselmeier et al., 1996, 1997], [Kesselmeier and Bode, 1997], [Andreae et al., 1988], [Beresheim et al., 1988], [Helas et al, 1992], [Hartmann et al., 1999]. Bäume gelten als direkte biogene Emissionsquelle von Ameisen- und Essigsäure, während Agrarpflanzen natürliche Senken darstellen [Kesselmeier et al., 1998].

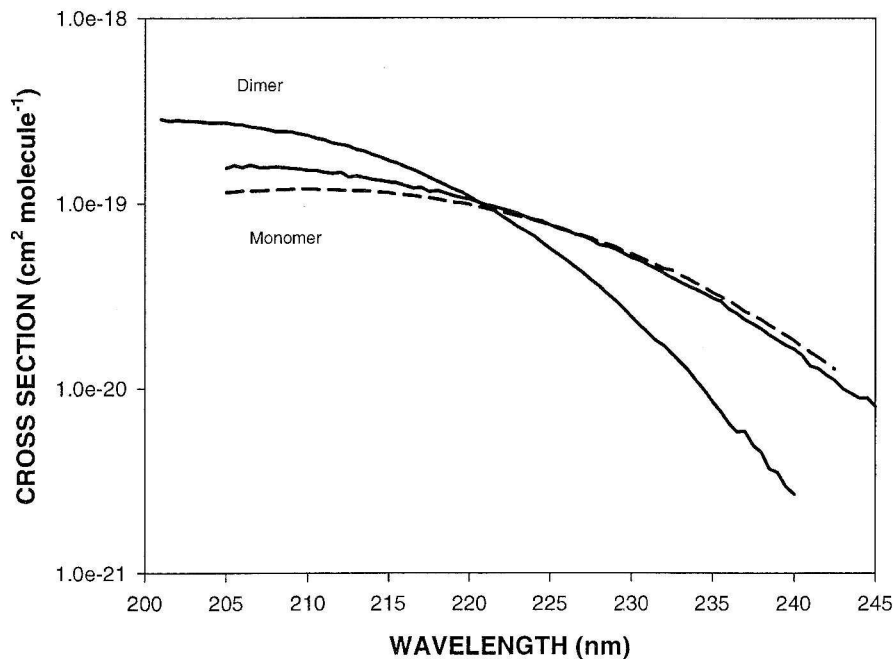


Abbildung 2.6.1 UV-Spektrum von dimerer und monomerer Essigsäure über einen Wellenlängenbereich von 200 - 245 nm [Orlando and Tyndall, 2003]

Am Absorptionsspektrum in Abbildung 2.6.1 ist zu erkennen, dass aufgrund der kleinen Absorption bei großen Wellenlängen (>245 nm) der Abbau in der unteren Troposphäre durch Photolyse in den Hintergrund tritt. Der Abbau der Essigsäure geschieht in Bodennähe durch die OH-Oxidation oder durch Entfernung im Niederschlag. Je höher die Essigsäure in die Atmosphäre dringt, kehrt sich das Verhältnis zugunsten der Photolyse um. Aufgrund der hohen Löslichkeit in Wasser hat die Essigsäure eine große Bedeutung auf die Aerosole in der Troposphäre [Lund-Myhre and Nielsen, 2004].

In Abbildung 2.6.2 sind die möglichen Zerfallskanäle der Essigsäure durch Photolyse dargestellt.

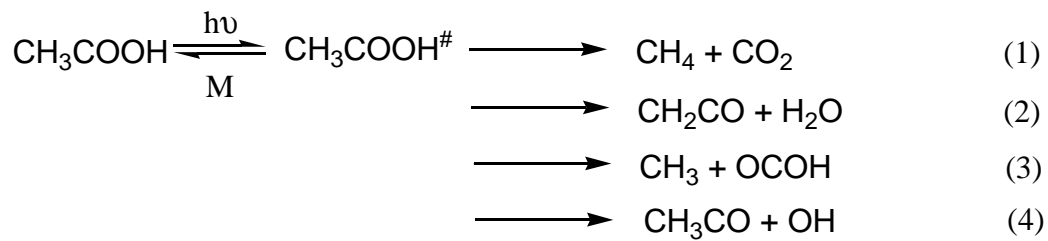


Abbildung 2.6.2 Mögliche Zerfallskanäle der Essigsäure

Essigsäure ist eine direkte Quelle für Kohlendioxid (1) und OH-Radikale (4). Das OCOH-Radikal (3) kann bei ausreichender Energie ebenfalls zu weiteren Hydroxylradikalen zerfallen.

3. Aufbau der verwendeten Versuchsanlage und Beschreibung der Messmethode

3.1 Apparaturaufbau und Messtechnik

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit einer IR-Diodenlaseranlage der Firma Aero-Laser durchgeführt. Weitere Bestandteile des verwendeten Versuchsaufbaus sind ein Gasdosiersystem, PI-Regler, Lock-In Verstärker, verschiedene UV-Lasersysteme, eine Herriott-Messzelle für die IR-Langwegabsorption sowie weitere Mess- und Steuerelektronik. Die IR-Laseroptik, die UV-Lasersysteme und die Herriott- und Photolysezelle werden in den folgenden Kapiteln genauer erläutert. Die übrigen Komponenten wurden bereits in den Arbeiten von Ufer [2009] und Kummer [1999] im Detail beschrieben.

Die Photolyse der zu untersuchenden Substanzen wurde für die Wellenlängen 193, 248 und 308 nm mit Hilfe eines Excimer-Lasers durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.4). Zur Photolyse der Gasmischungen bei 355 nm wurde ein Nd-YAG (Coherent Infintiy) Laser verwendet. Die Anzahl und die Frequenz der Laserpulse werden mittels eines Messrechners über eine eingebaute ADDA-Karte gesteuert, die mit dem externen Eingang des Lasers verbunden ist. Die eingestrahlte Energie wird hinter der Photolysezelle mittels eines pyroelektrischen Messkopfes der Firma Coherent detektiert. Der gemittelte Energiewert in mJ lässt sich dann über die angeschlossene elektronische Anzeige ablesen.

Die Messung der durch Photolyse entstandenen CO und CO₂-Moleküle erfolgt über eine einzelne Rotationslinie im jeweiligen IR-Spektrum (siehe Abbildung 3.1.1). Die benötigte Infrarot-Strahlung stammt aus einem mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlten Blei-Caesium-Diodenlaser. Die Wellenlänge der IR-Strahlung wird zum einen grob über die Heizung der Diode (zwischen 90 und 95 K), zum anderen als Feinjustage über den Diodenstrom eingestellt.

Die Messung startet mit der Photolyse eines Gasgemisches mit der jeweiligen Carbonylverbindung in Stickstoff oder Sauerstoff. Photolysiert wird stationär in einer 70 cm langen Quarzzone mit zwei Kalziumfluoridfenstern. Anschließend wird das Gasgemisch über ein Verbindungsstück mit zwei Young-Hähnen in die Messzelle (Herriott-Zelle) expandiert.

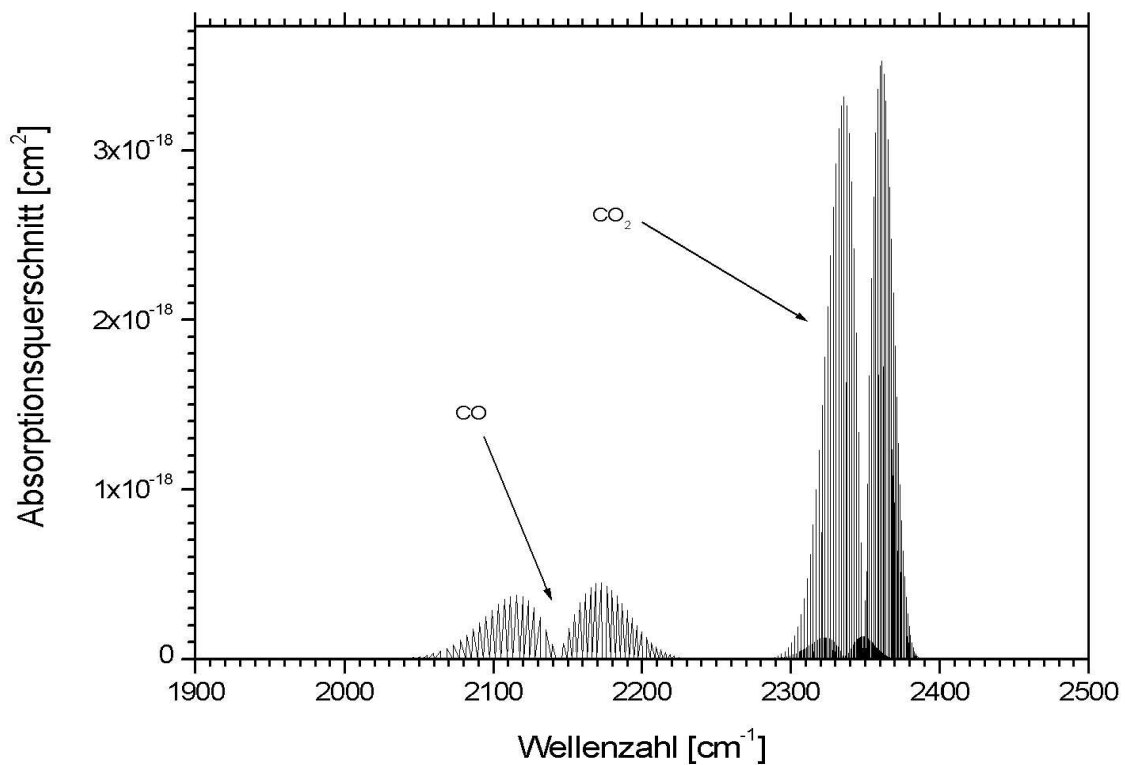


Abbildung 3.1.1 Absorptionsquerschnitt und Absorptionsspektrum von CO und CO₂ in einem Bereich von 1900 bis 2500 cm^{-1} [Rothman et al., 2005]

Zuvor wurde der IR-Strahl durch die Nachweiszelle geleitet, der nach seinem Austritt auf einen HgCdTe-Photodetektor trifft. Das ankommende Signal wird dann analog verstärkt und anschließend zu einem Lock-In-Verstärker weitergeleitet. Dieser Verstärker bildet elektronisch die zweite Ableitung des Absorptionssignales der Rotationslinie. Dies ist möglich, da er mit der doppelten Frequenz (20kHz) der eigentlichen Wellenlängenmodulation (10kHz) läuft.

Zur Aufnahme eines kompletten 2f-Spektrums muss die Wellenlänge des Lasers über die gesamte Bande gefahren werden. Ermöglicht wird dies mit Hilfe eines Fabry-Perot-Interferometers (FPI) und eines Potential- und Integral- (PI) Reglers.

Daher wird der IR-Strahl zum einen durch die Messzelle, zum anderen durch das FP-Interferometer und auf einen zweiten Photodetektor geleitet. Das erhaltene Interferenzmuster wird zu einem weiteren Lock-In-Verstärker geschickt, der mit dem PI-Regler zusammen die Wellenlänge konstant hält. In dem FPI befindet sich eine so genannte Brewsterplatte, die aus Natriumchlorid besteht und die mit Hilfe des Messrechners langsam gedreht wird. Durch das Verstellen der Brewster-Platte ändert sich das FPI-Interferometer. Der PI-Regler regelt durch das Verschieben der Wellenlänge nach, bis die NaCl-Platte wieder stoppt. Somit kann das komplette 2f-Spektrum innerhalb von 5 bis 10 Sekunden aufgenommen werden.

Durch die 2f-Spektroskopie erhält man keine absoluten Absorptionen, sondern nur ein Minimum der 2f-Kurve, deren Wert proportional zur Konzentration des Absorbers ist. Daher müssen zeitgleich 2f-Spektren von Referenzmischungen der zu messenden Produktmoleküle (CO oder CO₂) aufgenommen werden.

Aufgrund der Schmalbandigkeit der IR-Diodenspektroskopie kann eine einzelne Rotationsbande des Produktmoleküls aufgenommen werden, was ein Verfälschen der Spektren durch andere Moleküle in der Gasmischung verhindert.

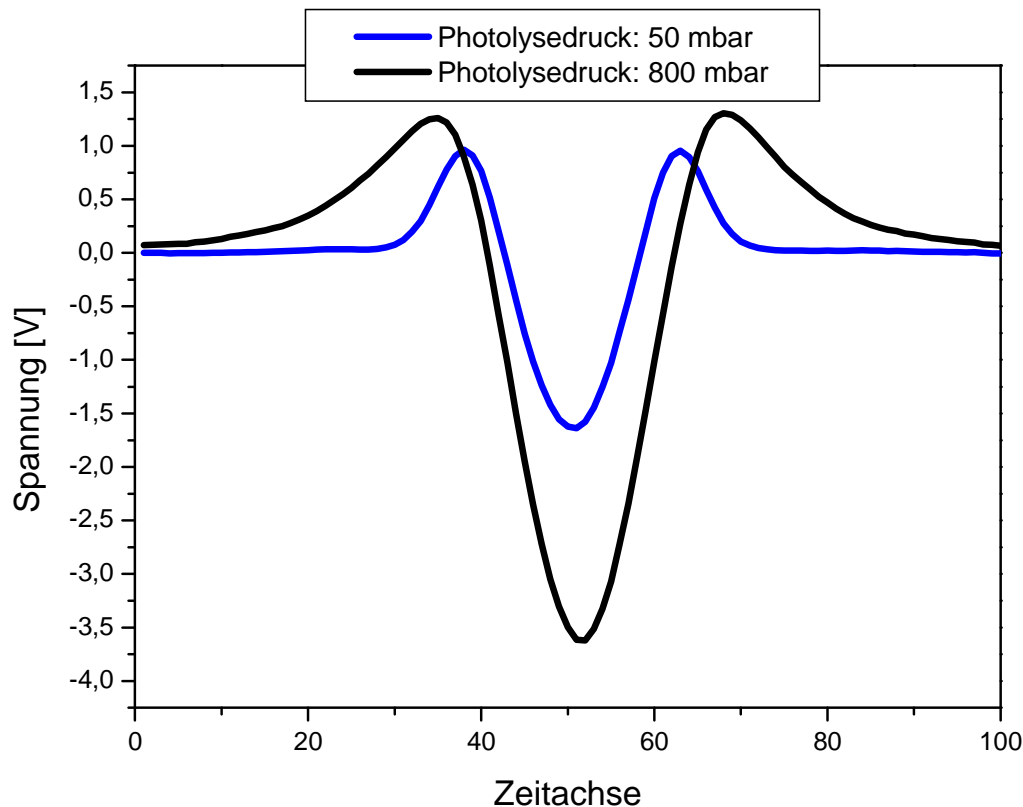


Abbildung 3.1.2 Zwei 2f-Spektren bei einem Messdruck von 50 und 800 mbar

Auch die Verbreiterung der Rotationsbande mit steigendem Druck macht es notwendig, für jeden einzelnen Photolysedruck ein Referenzspektrum bei gleichem Druck aufzunehmen. In Abbildung 3.1.2 ist die Druckabhängigkeit der 2f-Spektren bei den Drücken von 50 und 800 mbar dargestellt.

Bei den zeitaufgelösten Messungen wurde die Änderung der Rotationsbande direkt vermessen, da die Ableitung und die Aufnahme eines 2f-Spektrums zu lange dauern würde, um eine Änderung der Konzentration der Produktmoleküle im Millisekundenbereich zu ermitteln (siehe Kapitel 3.1.3).

In der folgenden Abbildung 3.1.3 ist ein schematischer Aufbau der verwendeten Versuchsanlage dargestellt.

3.1.1 Aufbau des optischen Systems der IR-Diodenlaseranlage

Die IR-Laseroptik besteht aus dem Kollimatormodul, dem Zelleinkopplungsmodul, dem Detektormodul und dem Interferometermodul (Abbildung 3.1.1.1).

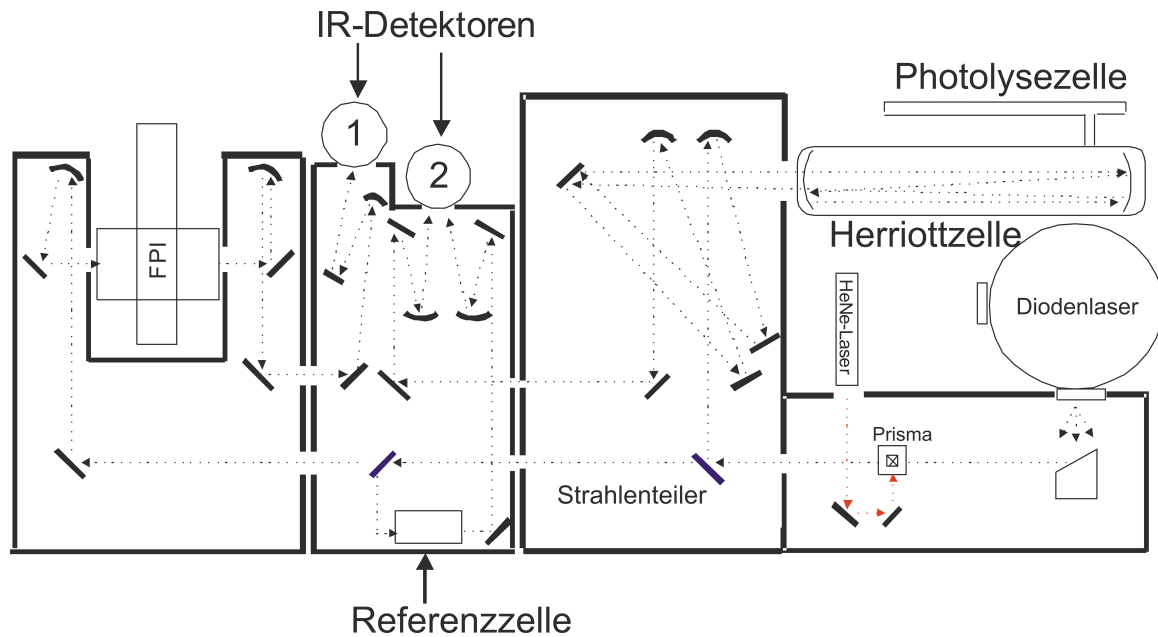


Abbildung 3.1.1.1 Optisches System der IR-Diodenlaseranlage

Im Kollimatormodul wird mit Hilfe einer Diode die erzeugte IR-Strahlung mit einem Parabolspiegel gebündelt und über ein Prisma in das Zelleinkopplungsmodul geleitet. In dieser Apparatur befinden sich vier Dioden, die in einem stickstoffgekühlten Dewar eingebaut wurden. Die vier Bleisalzdioden strahlen im Wellenzahlenbereich von 1200 cm^{-1} (1), 2210 cm^{-1} (2), 2160 cm^{-1} (3) und 2350 cm^{-1} (4). Für den Nachweis von CO und CO₂ werden die Dioden drei und vier bei einer Temperatur von 95 K verwendet. Zum Verstellen des Parabolspiegels befindet sich dieser in einer Halterung, die mit drei Mikroschrauben versehen ist, um den IR-Strahl auf die jeweiligen Photodetektoren auszurichten. Um das Einrichten des Strahles in die Messzelle, Referenzzelle und FP-Interferometer zu erleichtern, wird über das Prisma ein roter Helium-Neon-Laser eingekoppelt.

Im Zelleinkopplungsmodul wird über einen Strahlenteiler ca. 90% des IR-Strahles in die Herriott-Zelle geleitet, wo er nach 26-maligem Reflektieren (Kapitel 3.1.2) wieder austritt und anschließend über mehrere Spiegel im Detektormodul auf den Photodetektor 2 trifft.

Am Strahlenteiler geht der Strahl weiter ins Detektormodul, wo er auf einen weiteren Strahlenteiler trifft. Von dort aus gehen ein Teil in die Referenzzelle und der andere Teil weiter zum Interferometermodul. Die Referenzzelle ist mit dem jeweiligen nachzuweisenden Gas mit einem Druck zwischen 3 und 5 mbar gefüllt. Von dort aus wird der Strahl über mehrere Spiegel ebenfalls auf den Photodetektor 2 geleitet.

Im Interferometermodul wird der Strahl ins Fabry-Perot-Interferometer eingekoppelt. Im Interferometer trifft der IR-Strahl auf einen dritten Strahlenteiler. Ein Teil des Strahles transmittiert, während der andere Teil von 2 Hohlspiegeln viermal reflektiert wird, bevor er wieder auf den Strahlenteiler trifft und das Interferometer wieder verlässt. Der mehrfach reflektierte Strahl hat gegenüber dem ersten Strahl eine Phasendifferenz. Diese Phasendifferenz lässt sich mit der folgenden Formel:

$$\text{FSB} = \frac{1}{4} \cdot d \quad (\text{d: Spiegelabstand im Interferometer})$$

berechnen. Dies bezeichnet man als Freier-Spektral-Bereich (FSB). Der austretende Strahl trifft danach auf den Photodetektor 1.

Um hohe Absorptionen des Strahlengangs von der Diode zum Photodetektor aufgrund des hohen Anteils von CO₂ in der Außenluft (380 ppm) zu vermeiden, muss das gesamte Gehäuse des optischen Systems inklusive der Herriott-Zelle mit Stickstoff gespült werden. Zudem muss das FP-Interferometer alle vier Wochen leergepumpt werden.

3.1.2 Aufbau und Funktionsweise der Messzelle

Um bereits sehr kleine Konzentrationen (im ppm-Bereich) von CO oder CO₂ nachweisen zu können, benötigt man Messzellen, die durch die Anordnung ihrer Spiegel den mehrmaligen Durchgang durch die Zelle ermöglichen. Man spricht hierbei von Langwegabsorptionsmessungen. In die in dieser Arbeit verwendete Herriott-Zelle sind zwei vergoldete sphärische Spiegel eingebaut, deren Abstand zueinander zwischen der einfachen und doppelten Brennweite liegt (siehe Abbildung 3.1.2.1). In den Spiegeln befindet sich in der Mitte ein Loch mit einem Durchmesser von 1,5 cm. Durch dieses Loch kann für die zeitaufgelösten Messungen der Excimer-Laser eingestrahlt werden.

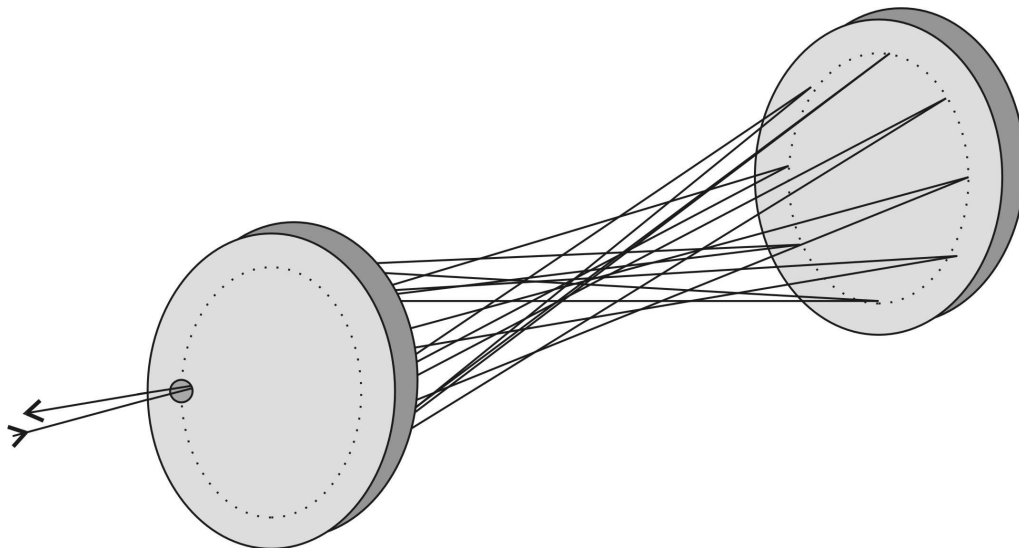


Abbildung 3.1.2.1 Schematischer Strahlengang innerhalb der Messzelle (Herriott-Zelle)

Die mit Gold bedampften Spiegel ermöglichen eine Reflektivität des IR-Strahles von über 99%. Die Spiegel befinden sich in einem 91 cm langen Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 6 cm. An den Enden befinden sich zwei DN 100 Glasflansche der Firma Schott, die mit Edelstahlflansche verschlossen werden. Die Edelstahlflansche, in die CaF₂-Fenster eingelassen wurden, befinden sich an der Innenseite der Spiegelhalterungen. Die vergoldeten Spiegel haben einen Abstand

von 88 cm voneinander. Der IR-Strahl tritt durch eine Bohrung im vorderen Spiegel in die Herriott-Zelle ein, wird 26 mal reflektiert und tritt anschließend aus der Bohrung wieder hinaus. Dadurch erhält man in der Zelle eine Absorptionsstrecke von 22,8 m.

Abbildung 3.1.2.2 zeigt auf der linken Seite die Reflexe auf beide Spiegel in einer gemeinsamen Ebene. Die geraden Nummern befinden sich auf dem vorderen Spiegel, die ungeraden zeigen die Reflexe auf dem zweiten Spiegel am Ende der Herriott- Zelle an.

Die linke Seite zeigt ein Bild der Reflektionspunkte mit Hilfe des roten Helium-Neon-Lasers. Da sich die Herriott-Zelle nicht vollständig abdichten lässt, kann es durch die Diffusion der Außenluft in die Messzelle zu Fehlern bei den CO₂-Messungen kommen. Um dies zu verhindern, wurde um die Zelle ein Plexiglastkasten gebaut und dieser mit Stickstoff gespült.

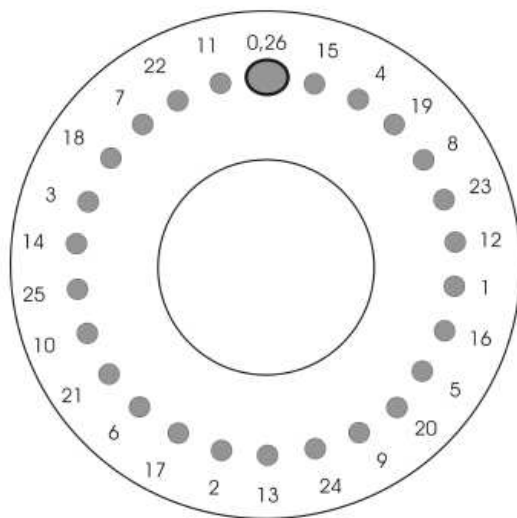


Abbildung 3.1.2.2 (linke Seite): Reflexe des IR-Strahls auf die beiden Goldspiegel. Die geraden Nummern beschreiben die Reflexe auf den Eintritts- und Austrittsspiegel.
(rechte Seite): Reflexe des Helium-Neon-Lasers auf dem Eintritts- und Austrittsspiegel

3.1.3 Durchführung und Auswertung von zeitaufgelösten Messungen

Für die zeitaufgelösten Messungen werden das FP-Interferometer sowie der PI-Regler nicht mehr benötigt, da direkt auf einer einzelnen Rotationsbande gemessen wird, die mit Hilfe der Referenzmischung in der Referenzzelle gesucht wurde. Die Photolyse der Gasmischung erfolgt nun nicht mehr in der Photolysezelle, sondern direkt in der Herriott-Zelle. Das quadratische Strahlenbild des Excimer-Lasers wird mit Hilfe einer verstellbaren Lochblende durch das Loch in der Mitte der vergoldeten Spiegel geführt (siehe Abbildung 3.1.3.5). Die Größe der Lochblende gibt somit auch das Volumen an, in dem photolysiert wird. Es ist wichtig zu vermeiden, dass der Photolyselaser die Spiegel trifft, da diese ansonsten matt würden und so die Absorption des Lasers bereits an den Spiegeln in der Messzelle stattfindet. Das am Photodetektor ankommende Signal wird über einen Verstärker an ein Picometer der Firma Picotech weitergeleitet. Dieses wird mit Hilfe eines dazugehörigen Programmes auf einem schnellen Messrechner mit hoher Arbeitsspeicherleistung gesteuert. Der zweite Eingang des Picometers ist mit dem Excimer-Laser verbunden, der mit einer Verzögerung von 10 ms ein Trigger-Signal vom Picometer erhält und somit einen einzelnen Laserpuls auslöst.

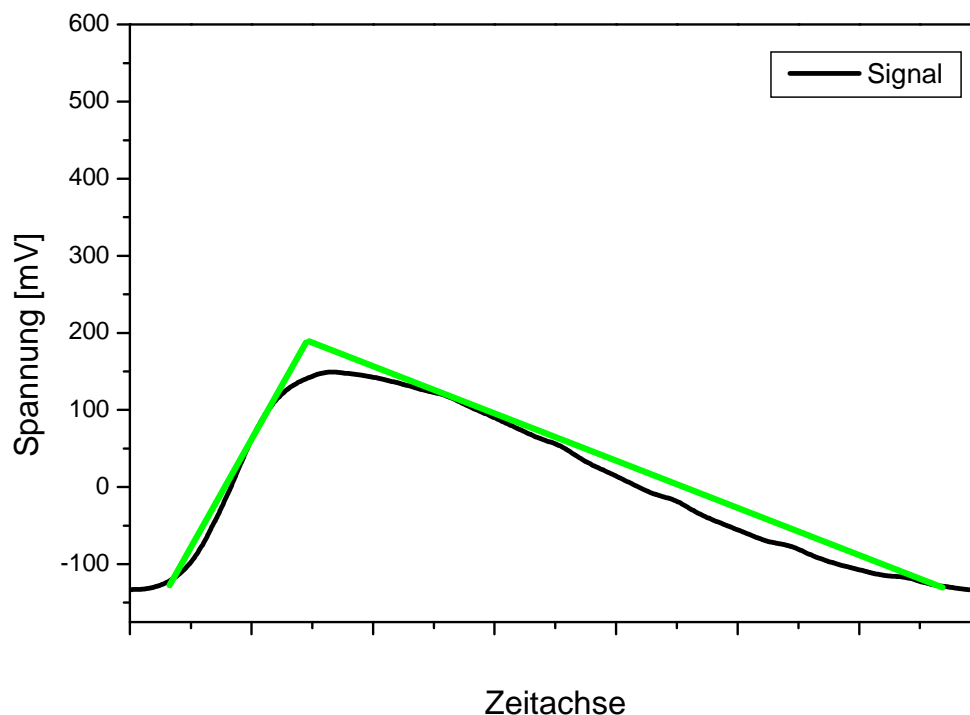


Abbildung 3.1.3.1 Modulation des IR- Diodenlasers als Dreiecksrampe

Die Messung in der Änderung der CO-Konzentrationen über einen festgelegten Zeitraum erfolgt nicht direkt, sondern über die Änderung der Signalstärke. Für die Ermittlung der CO-Konzentration wird, wie bereits bei der 2f-Spektroskopie, eine genau definierte Referenzmischung benötigt. In Abbildung 3.1.3.1 ist der IR-Strahl gezeigt, der mit Hilfe des Steuergeräts als Dreiecksfunktion dargestellt wird. Dieses Signal ist das Hintergrundsignal der Messungen und muss von den Messungen bei Anwesenheit von CO abgezogen werden (Abbildung 3.1.3.2).

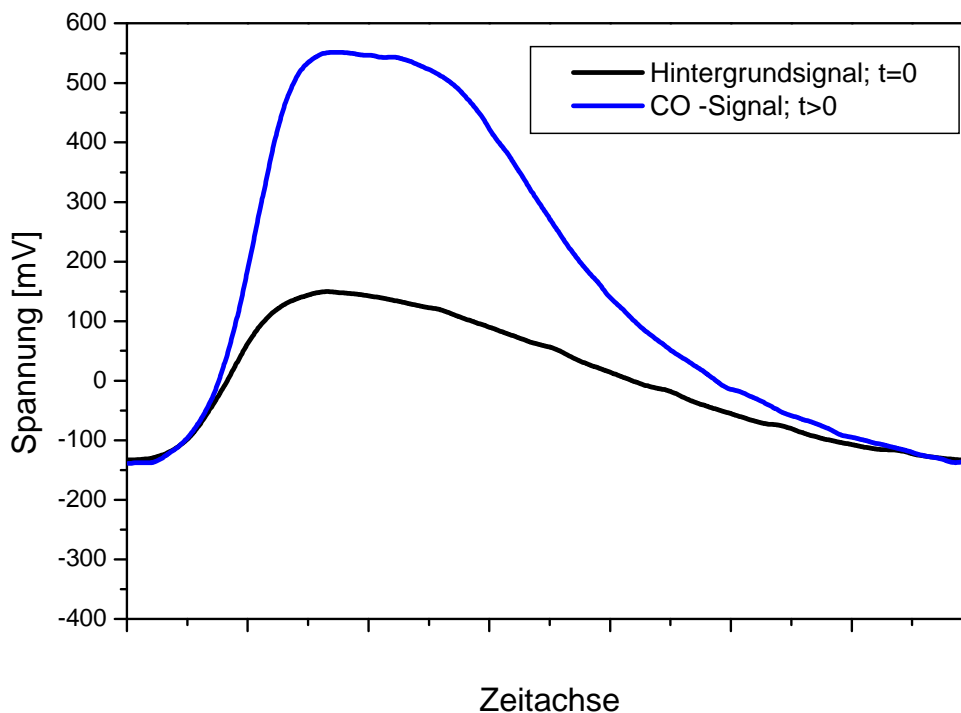


Abbildung 3.1.3.2 Änderung der Signalstärke bei Anwesenheit von CO

Wird am Rekorder des Picometers die Einstellung des Zeitintervalls ($1/800 \text{ ns}^{-1}$) vorgenommen, detektiert der Computer alle 800 ns das komplette Signal und nimmt somit die Änderung in der Höhe bzw. der Spannung über einen Zeitraum von 150 ms auf (Abbildung 3.1.3.2). Je kleiner das Zeitintervall eingestellt wird, desto kleiner ist auch der gesamte Zeitbereich, der vermessen werden kann. Das Programm ist auf 500000 Messpunkte pro Messreihe limitiert.

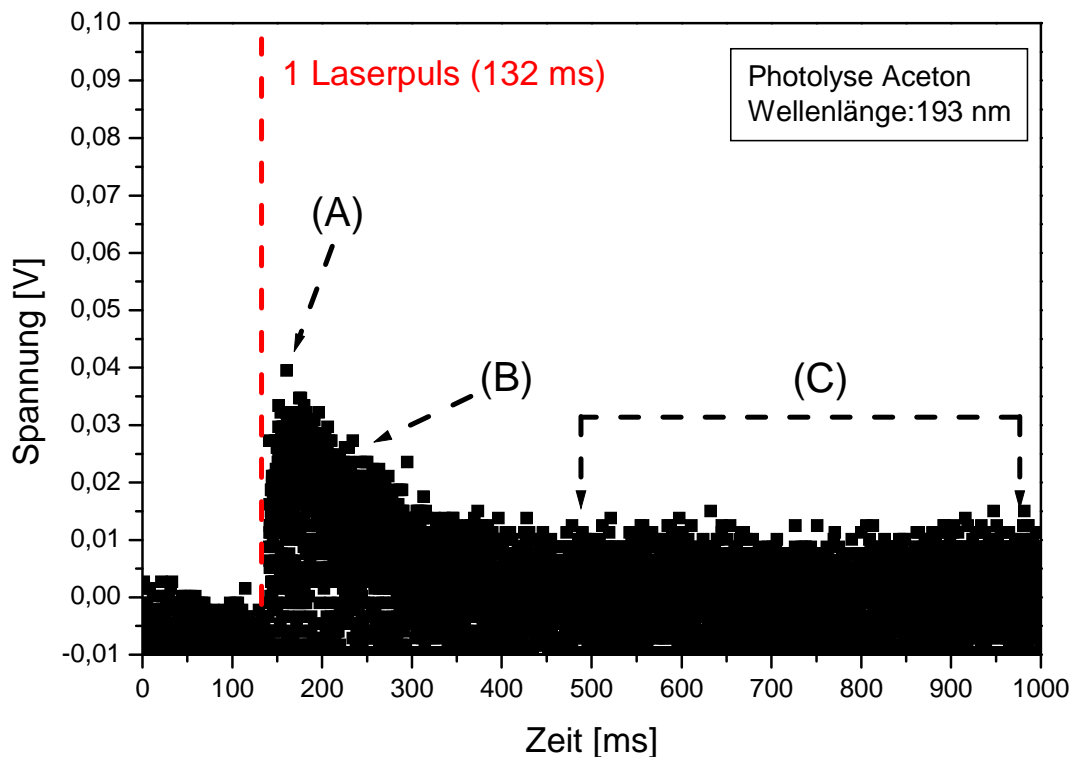
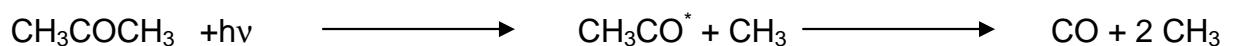


Abbildung 3.1.3.3 Entstehung von Kohlenmonoxid bei der Ein-Puls-Photolyse von Aceton bei einer Wellenlänge von 193 nm über einen Zeitraum von 1 s.

Abbildung 3.1.3.3 zeigt eine durchgeführte zeitaufgelöste Messung von Kohlenmonoxid durch Photolyse von Aceton bei einer Wellenlänge von 193 nm. Aufgrund der hohen Relevanz von Aceton in der Atmosphärenchemie, seines einfachen und klar definierten Zerfallkanales (siehe Abbildung 3.1.3.4) und als Quelle von ausreichenden Mengen an CO wurden die ersten zeitaufgelösten Messungen mit Aceton durchgeführt. Die folgendene Reaktionsgleichung beschreibt den photochemischen Zerfallskanal von Aceton.



Die rot gestrichelte Linie gibt den Zeitpunkt des Laserpulses bei 132 ms an. Die zeitliche Verzögerung der Messung hat zum einen den Grund, dass das Signal des Messrechners zum Excimer-Laser mit einer Verzögerung von 10 ms erfolgt, zum anderen dient die Zeit vor dem Photolysieren als Hintergrundmessung. Der Punkt (A) beschreibt das Maximum der Menge an CO. Damit gibt der Startwert von 132 ms (rote Linie) und das Maximum am Punkt (A) die Dauer an, bis das Aceton zu Kohlenmonoxid zerfallen ist. Die Messungen bei hoher Auflösung und Auswertung der zeitlichen CO-Entwicklung wird in Kapitel 5 gezeigt. Nach dem Erreichen des Maximums tritt eine Abnahme der Spannung ein (Punkt (B)). Dies hängt mit der Bauweise ($V_{\text{Photolyse}} \ll V_{\text{Herriott-Zelle}}$, siehe Abbildung 3.1.3.4) und Strahlenführung in der Herriott-Zelle zusammen (siehe Abbildung 3.1.2.2).

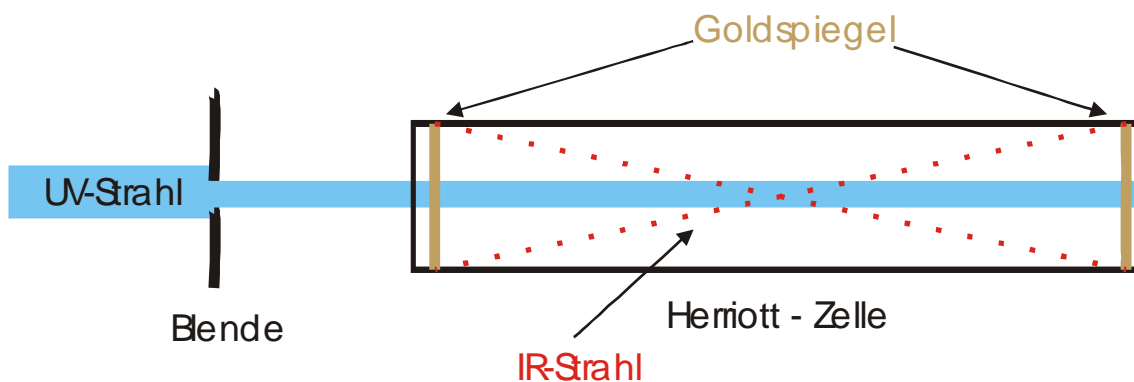


Abbildung 3.1.3.4 Schematischer Versuchsaufbau für zeitaufgelöste Messungen

Es ist in Abbildung 3.1.3.5 zu erkennen, dass nur ein Bruchteil des IR-Strahles durch den Photolysestrahl geht. Dies bedeutet, dass die durch Photolyse hergestellten CO-Moleküle nach dem Entstehen aus dem Photolysestrahl heraus diffundieren und sich im Gesamtvolumen (ca. 3000 ml) der Messzelle verteilen. Die Abnahme am Punkt (B) beschreibt somit nichts anderes als die Diffusion der CO-Moleküle aus dem Photolysevolumen ins Messvolumen. Am Punkt (C) haben sich alle Moleküle in der Herriott-Zelle gleichmäßig verteilt, so dass sich ein Gleichgewicht einstellt. Ein Nachteil ist, dass für die zeitaufgelösten Messungen nur ein Teil der IR-Strahlung benutzt werden kann und dadurch die Empfindlichkeit des Versuches stark gemindert wird. Weitere zeitaufgelöste Messungen werden in Kapitel 5.0 erläutert.

3.1.4 Lasersysteme zur Photolyse und Anregung der verwendeten Substanzen

Zur Photolyse der Carbonylverbindungen wurde je nach verwendeter Wellenlänge mit verschiedenen gepulsten Lasersystem gearbeitet. Für die Wellenlängen 193, 248 und 308 nm wurde ein Excimer-Laser (Lambda-Physik EMG 250) verwendet. Für die Wellenlänge 355 nm stand ein gepulster Nd-YAG (Yttrium-Aluminium-Granat – $Y_3Al_5O_{12}$) der Firma Coherent Infinity zur Verfügung. Beim Excimer-Laser handelt es sich um einen sogenannten Gaslaser, dessen Wellenlänge von der jeweiligen Edelgas-Halogenmischung abhängt (siehe Tabelle 3.1.3.1). Das Wort Excimer ist eine Abkürzung für „excited dimer“. Dies beschreibt ein zweiatomiges (dimer) Molekül (entweder zwei Edelgas oder ein Edelgas-Halogenmolekül), das nur im angeregten (excited) Zustand „stabil“ ist. Es besitzt keinen stabilen Grundzustand, so dass es nach der Abgaben der Anregungsenergie (Laserpuls) wieder zerfällt. Der Neodym-YAG Laser gehört zu der Kategorie der Festkörperlaser. Die entstehende Strahlung wird durch Nd^{3+} -Ionen erzeugt.

Tabelle 3.1.4.1 Lasergasmischungen und verwendete Wellenlängen in der Photolyse der Carbonylverbindungen, Absorptionsquerschnitte von Acetaldehyd [Martinez et al., 1991], Propanal [Martinez et al., 1991], Essigsäure [Liamao-Viera et al., 2006], Acetylcyanid [North et al., 1997], Butanal [Tadic et al., 2001] und Diacetyl [Horowitz et al., 2001]

Wellenlänge [nm]	Gasmischung	Absorptionsquerschnitt [$\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$]					
		Acetaldehyd	Essigsäure	Acetylcyanid	Propanal	Butanal	Diacetyl
193	ArF*	--	15,5	120	--	--	--
248	KrF*	0,973	0,727	--	1,10	0,905	3,05
308	XeCl*	3,33	--	--	3,65	4,34	1,10
355	Nd ³⁺	0,004	--	--	0,002	0,006	0,771

Um sicher zu gehen, dass die Energie des Excimer-Lasers komplett zur Photolyse der jeweiligen Ausgangssubstanz genutzt wird und nicht auf die Wand der Photolysezelle trifft, wurde das quadratische Strahlenbild des Photolyselasers mit Hilfe einer verstellbaren Lochblende genau auf die Mitte der Photolysezelle ausgerichtet. Das Benutzen einer solchen Blende senkt die Energie der einzelnen Laserpulse drastisch ($\lambda = 248 \text{ nm}$; ohne Blende: 147 mJ/Puls; mit Blende $d=1 \text{ cm}$ 37-40 mJ/Puls). Die zur Generierung einer quantitativ nachweisbaren Menge an CO und CO₂-Molekülen benötigte Energie ist abhängig von der Menge an Substanz, des Drucks und dem jeweiligen Absorptionsquerschnitt. Die Gesamtenergie lag meistens zwischen 200 und 1100 mJ und setzte sich aus der Anzahl und der Energie der Einzelpulse zusammen. Die eingestrahlte Photolyseenergie wurde hinter der Photolysezelle mit Hilfe eines pyroelektrischen Energiemesskopfes gemessen. Die Anzahl der Pulse wurde von einem dazugehörigen Messcomputer gespeichert und am Ende aus der Summe der Mittelwert gebildet. Dadurch dass die Messung der eingestrahnten Photolyseenergie am Ende der Photolysezelle erfolgte, wurden die Schwächungen und Reflexionen an den CaF₂-Fenstern bestimmt. Unter Berücksichtigung, dass 1% am Fenster absorbiert wurde und desweiteren 9% der Gesamtstrahlung reflektiert wurden, mussten 19% des angegebenen Wertes dazu addiert werden [Ufer, 2009]. Auch ist darauf zu achten, dass der gemessene Energiewert bei leerer und bei gefüllter Photolysezelle nicht mehr als um 1% voneinander abweicht. Sollte dies dennoch der Fall sein, darf nicht mit der linearisierten Form des Lambert-Beerschen-Gesetz gearbeitet werden. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass kein Ausbleichen der zu photolysierenden Mischung auftritt. Dies kann durch zu langsames Diffundieren der Moleküle ins Photolysevolumen oder durch eine zu hohe Frequenz des Photolyselasers passieren. Um eine Verlangsamung des Diffusionverhaltens der Moleküle zu verhindern, wird auf kleine Umsätze geachtet. Unter dem Photolysevolumen versteht man das Volumen, das der UV-Strahl in der Photolysezelle einnimmt. Die Zelle hat eine Länge von 70 cm, einen Innendurchmesser von 2 cm und ein definiertes Volumen von 340 cm³. Der Blendendurchmesser liegt bei 1 cm, um ein Treffen des Strahls auf die Glaswand zu vermeiden. Daraus ergibt sich ein Photolysevolumen von 65 cm³, das um ca. 1/5 kleiner als das Volumen der Photolysezelle ist.

3.2 Auswertungen und Berechnungen

3.2.1 Bestimmung und Berechnung der CO- und CO₂-Quantenausbeuten

Die Berechnung der CO- und CO₂-Quantenausbeuten erfolgt analog zueinander. Da die Detektion der erzeugten CO- bzw. CO₂-Moleküle über eine 2f-Spektroskopie erfolgt, ist eine direkte Bestimmung der absoluten Konzentration nicht möglich. Daher wird für jede durchgeführte druckabhängige, photolytische Messung eine zeitnahe Referenzmischung mit bekannter Konzentration des jeweiligen Moleküls aufgenommen (siehe Abbildung 3.2.1.1).

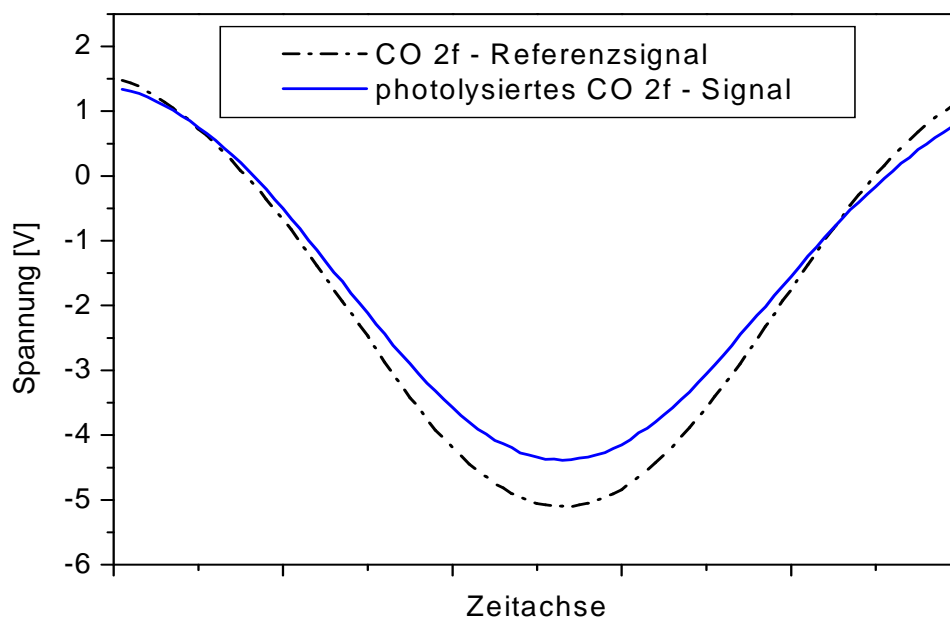


Abbildung 3.2.1.1 2f-Signale von Kohlenmonoxid einer Referenzmischung (gestrichelte Linie) und von einer photolysierten Acetaldehydmischung (0,3%) bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm und einem Photolysedruck von 300 mbar (blaue Linie)

Das Ansetzen der Photolyse und Referenzmischung erfolgt über ein Gasdosiersystem mit Hilfe von 3 Druckmessköpfen, die für verschiedene Druckbereiche ausgelegt sind (0-10 mbar; 0-100 mbar und 0-1000 mbar).

Nach der Ermittlung der erhaltenen CO/CO₂-Konzentrationen der photolysierten Substanz erfolgt die Umrechnung auf das Gesamtvolumen, bestehend aus dem Volumen der Photolyse- (340 cm³) und der Herriottzelle (3000 cm³) (siehe Gleichung I).

$$N(CO)_{\text{Volumen}} = N(CO)_{\text{Photo}} \cdot V_{\text{Gesamt}} \quad V_{\text{Gesamt}} = V_{\text{Herriottzelle}} + V_{\text{Photolysezelle}}$$

Die Berechnung der absorbierten Photonen in der Photolysezelle erfolgt nach dem Lambert-Beer Gesetz:

$$N_{\text{Abs}} = N_{\text{Photon}} \cdot \exp(\sigma \cdot c \cdot l)$$

σ : *Absorptionsquerschnitt der zu photolysierenden Substanz bei der jeweiligen Wellenlänge*

c : *Konzentration der Substanz [cm⁻³]*

l : *Länge der Photolysezelle (70 cm)*

N_{Photon} : *Anzahl der eingestrahnten Photonen in die Zelle*

Bei kleinen Absorptionen (unter 1%) kann mit der vereinfachten Lambert-Beer'schen Gleichung gerechnet werden:

$$N_{\text{Abs}} = N_{\text{Photon}} \cdot \sigma \cdot l \cdot c$$

σ : *Absorptionsquerschnitt der zu photolysierenden Substanz bei der jeweiligen Wellenlänge*

c : *Konzentration der Substanz [cm⁻³]*

l : *Länge der Photolysezelle (70 cm)*

N_{Photon} : *Anzahl der eingestrahnten Photonen in die Zelle*

Die Anzahl der eingestrahlten Photonen N_{Photon} lässt sich mit der folgenden Gleichung bestimmen:

$$N_{Photon} = \frac{n \cdot E_{Laser}}{\mathcal{E}_{Photon}}$$

n : Anzahl der Laserpulse

E_{Laser} : gemittelte Energien der einzelnen Laserpulse [J]

\mathcal{E}_{Photon} : Energie der einzelnen Photonen [J]

Die Quantenausbeute lässt sich nun aus dem Verhältnis der Anzahl der gebildeten CO bzw. CO₂-Moleküle zu der Anzahl der eingestrahlten Photonen ermitteln.

$$\Phi = \frac{N(CO)}{N_{Abs}}$$

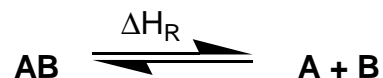
Die Quantenausbeute beschreibt die durch die Absorption von Photonen angeregten Moleküle und deren Produkte.

Primäre Quantenausbeuten sind höchstens gleich eins. Sie können jedoch kleiner als eins werden, wenn angeregte Moleküle ihre Energien durch Stoßprozesse abführen und so wieder in den Grundzustand übergehen (Quenching). Daher hängt die Quantenausbeute nicht nur von der jeweiligen Wellenlänge ab, mit der das zu untersuchende Molekül photolysiert wird, sondern auch von dem Umgebungsdruck.

3.2.2 Berechnung der Photolyseenergien und der Fragmententhalpien

Zur Bestimmung der möglichen Zerfallskanäle einer Substanz bei der Verwendung einer bestimmten Photolysewellenlänge müssen die zur Spaltung benötigten Dissoziationsenergien der jeweiligen Reaktionskanäle berechnet werden. Die Berechnung der Dissoziationsenergien wird am Beispiel der Photolyse des Acetaldehyds für einen der möglichen Reaktionspfade verdeutlicht. Die Berechnung der Zerfallsenergien der übrigen Reaktionskanäle sowie der übrigen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen erfolgten analog.

Alle Werte wurden mit Hilfe folgender Reaktionsgleichung berechnet



Für den Zerfall des Acetaldehyds in ein Acetyl- und ein Wasserstoffradikal gilt:



Das Molekül und die Photolysefragmente besitzen folgende Standardbildungsenthalpien:

$$\Delta H_f (\text{CH}_3\text{CHO}) : -166,2 \text{ kJ/mol [Benson, 1976]} \quad (\pm 20,3 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_f (\text{CH}_3\text{CO}) : -10 \text{ kJ/mol [Benson, 1976]} \quad (\pm 1,6 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H_f (\text{H}) : 218,0 \text{ kJ/mol [Benson, 1976]} \quad (\pm 31,8 \text{ kJ/mol})$$

Alle benötigten Enthalpien zur Ermittlung der Dissoziationsenergien der anderen Substanzen und Reaktionspfade sind in Tabelle 3.2.2.1 aufgelistet. Die Zerfallsenergie ΔH_R lässt sich nun wie folgt ermitteln:

$$\Delta H_R = \Delta H_f (\text{CH}_3\text{CO}) + \Delta H_f (\text{H}) - \Delta H_f (\text{CH}_3\text{CHO})$$

Nach dem Einsetzen der jeweiligen Energien benötigt man theoretisch mindestens eine Dissoziationsenergie von 374,2 kJ/mol. Zu den Zerfallsenergien müssen jedoch auch noch die Aktivierungsenergien der jeweiligen zu untersuchenden

Reaktionskanäle berücksichtigt werden. Alle möglichen Photolysekanäle und deren Dissoziationsenergien der jeweiligen Substanzen werden zu Beginn der einzelnen Kapitel schematisch dargestellt.

Tabelle 3.2.2.1 Standardbildungenthalpien von Acetaldehyd, Essigsäure, Diacetyl, Propanal, Butyraldehyd, Acetylcyanid und den jeweiligen Photolysefragmenten, [Benson, 1976]

Substanzen/Fragmente (gas)	Standardbildungenthalpien ΔH_f [kJ/mol]
Acetaldehyd	-166,2
Diacetyl	-20,2
Acetylcyanid	-28,0
Essigsäure	- 432,8
Propanal	-185,6
n-Butanal	- 204,8
CO	-110,5
CO ₂	-393,5
CHO	37,2
CH ₃ CO [•]	-10,0
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-104,7
CH ₂ =CH ₂	52,5
CH ₃ [•]	146,0
CH ₄	-159,0
CH ₂ CH ₂ CHO	83,4
CH ₃ CH ₂ CH ₂ [•]	87,9
HCHO (Formaldehyd)	-108,7
CN [•]	435,0
CH ₃ -CH ₂ [•]	110,9
CH ₃ -CH ₃	-84,6
CH ₂ CHO	14,8
H [•]	218,0
H ₂ O	-241,8
CH ₂ CO	-47,7
OH [•]	39,0
COOH [•]	-209,2
COCN [•]	185,0
C ₃ H ₆	20,5

3.2.3 Berechnung der Konzentrationen in den verwendeten Mischungen

Das Ansetzen der Photolyse- und Referenzmischungen erfolgt manometrisch über ein Gasdosiersystem. Die Messung des Druckes erfolgt mittels dreier Druckmessköpfen (Fa. MKS) mit den Messbereichen 10, 100 und 1000 mbar. Das Ansetzen der Photolysemischung erfolgt in einem 20l-Glaskolben angesetzt. Dieser wurde zuvor von einer Drehschieberpumpe evakuiert. Die jeweiligen, reinen Substanzen werden in einem angeschlossenen Glasfinger ausgedampft. Diese wurden zuvor durch mehrmaliges Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und Erwärmen auf Raumtemperatur entgast. Dies ist besonders wichtig bei der Bestimmung der CO₂-Moleküle, um zu verhindern, dass die Photolysemischungen durch die Außenluft und dem darin enthaltenen CO₂ kontaminiert wurden. Für die Referenzmischungen wurde das CO und CO₂ aus Druckdosen (1l; Fülldruck 12 bar) der Firma Linde entnommen. Die Badgase Sauerstoff und Stickstoff stammen aus jeweils 50 Liter Stahlflaschen der Firma Air Liquide mit einem Reinheitsgrad von 5.0.

Die Referenzmischungen werden verdünnt, bis sie in einem Mischungsverhältnis zwischen 1 und 6 ppm vorliegen.

Die Teilchenzahldichte der in der Messzelle befindlichen Moleküle (CO bzw. CO₂) werden mit der folgenden Formel berechnet:

$$N(\text{CO}/\text{CO}_2) = x(\text{CO}/\text{CO}_2) \cdot p \cdot (N_A / R \cdot T)$$

x: Molenbruch

p: Druck in der Messzelle

N_A: Avogadro-Konstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

R: Allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

Für den Molenbruch *x* gilt:

$$x(\text{CO}/\text{CO}_2) = N(\text{CO}/\text{CO}_2) / (N(\text{CO}/\text{CO}_2) + N(\text{Badgas}))$$

Da $N(\text{CO}/\text{CO}_2) \ll N(\text{Badgas})$ gilt:

$$x(\text{CO}/\text{CO}_2) = N(\text{CO}/\text{CO}_2) / N(\text{Badgas})$$

Da es durch kleinere Lecks im Gasdosiersystem beim Ansetzen der zu photolysierenden Gasmischung zu messbaren „Fremd“-CO₂-Konzentrationen kommen kann, muss vor jeder Messreihe eine Blindmessung erfolgen. Dabei wird - ohne zu photolysieren - die Gasmischung vermessen, um das druckabhängige Blindsignal zu ermitteln. Dieses wird dann benutzt, um das Messsignal zu korrigieren. In Abbildung 3.2.2.1 ist der schematische Aufbau des Gasdosier- und Pumpensystems zu sehen.

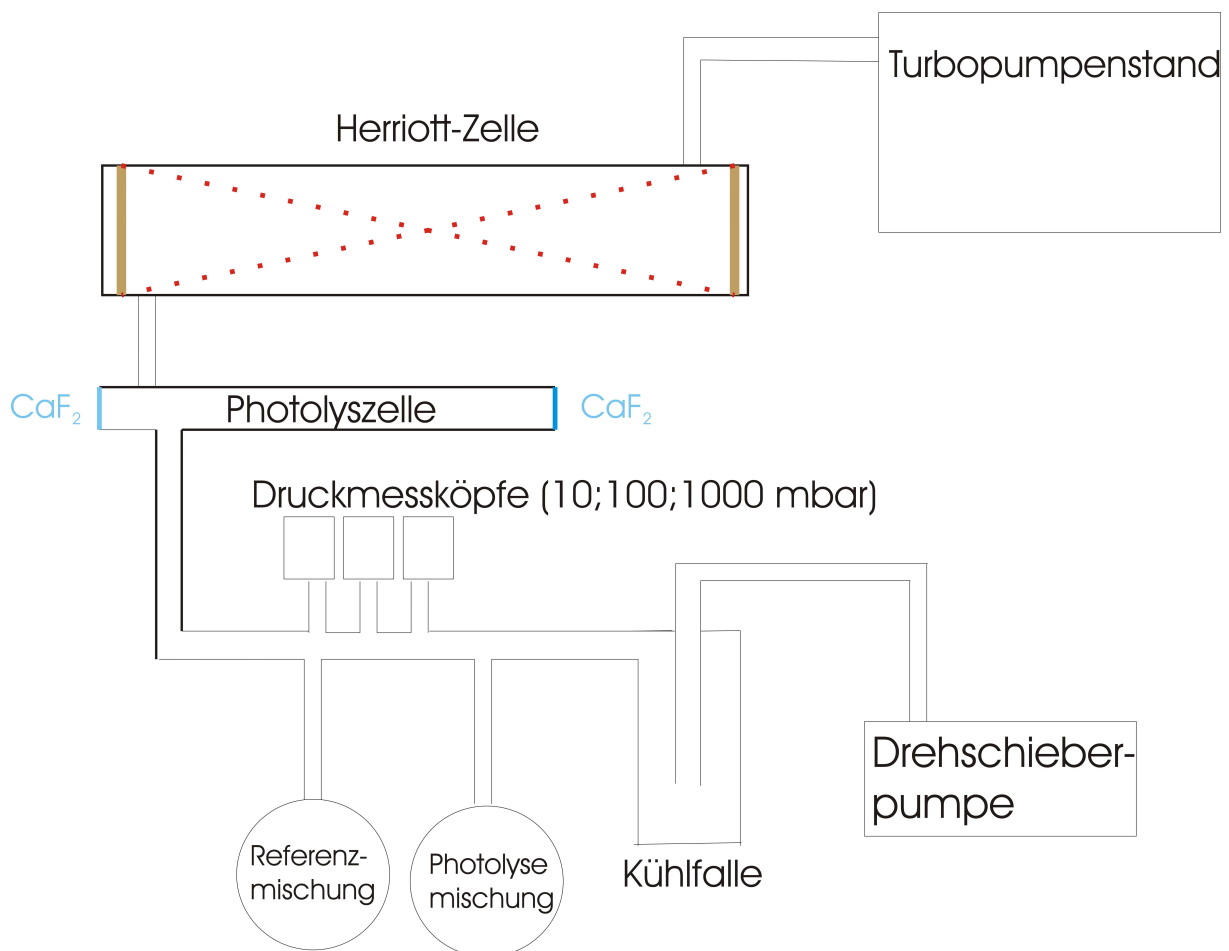


Abbildung 3.2.3.1 Schematischer Aufbau des Gasdosier- und Pumpensystem

4. Messergebnisse und Diskussion

4.1 Photolyse von Diacetyl

Die Bestimmung der druckabhängigen CO und CO₂-Quantenausbeuten durch die Photolyse von Diacetyl bei den Wellenlängen 248 und 308 nm soll Aufschluss über den in Abbildung 4.1.1 dargestellten Zerfallskanal geben. Da bei der Photolyse des Diacetyls bzw. 2,3-Butan-dions als einzige Quelle für CO und CO₂ das Acetylradikal in Frage kommt, konnte mit Hilfe der beiden Summen von ϕ (CO) und ϕ (CO₂) die Primärquantenausbeute des Diacetyls bestimmt werden. Ausgehend davon, dass aus einem Diacetyl-Molekül zwei Acetylradikale entstehen und diese bei ausreichender Anregungsenergie zu je zwei Molekülen Kohlenmonoxid und Methyl zerfallen, müsste sich aus der Summe von ϕ (CO) und ϕ (CO₂) eine Quantenausbeute von maximal 2 ergeben.

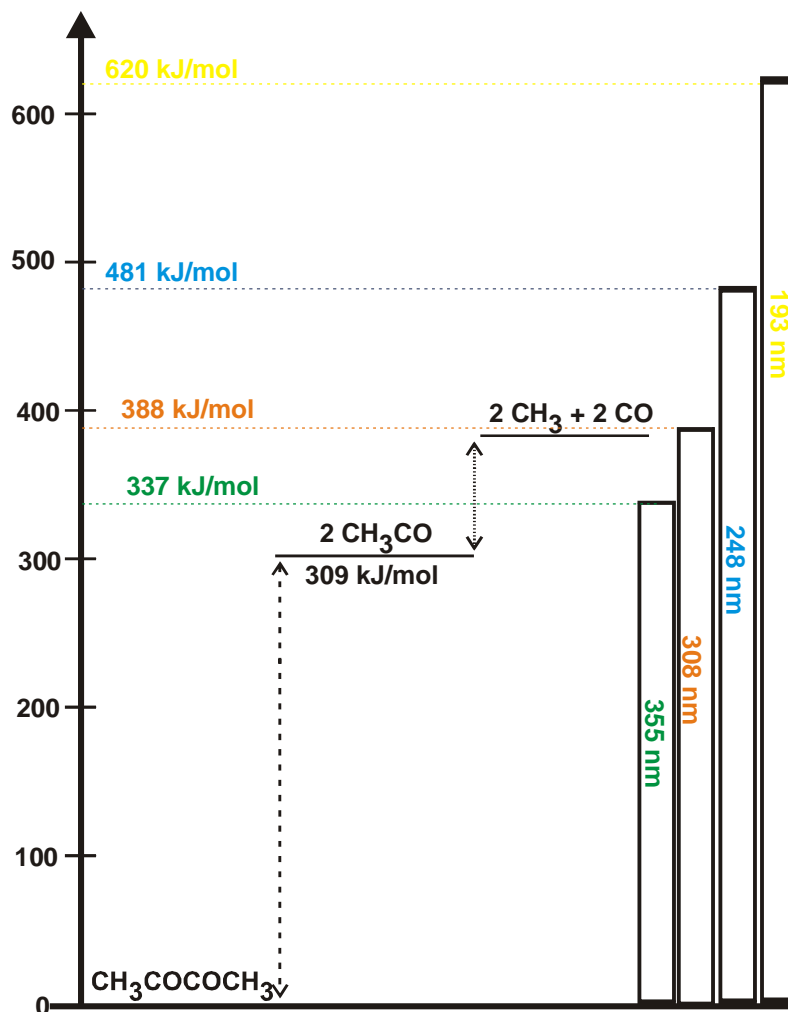


Abbildung 4.1.1 Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Diacetyl bei den Photolysewellenlänge 355, 308, 248 und 193 nm

4.1.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeute bei 248 und 308 nm

Zur Untersuchung des Einflusses des Badgasdruckes auf die einzelnen Produktquantenausbeuten von CO und CO₂ wurde bei einer konstanten Photolysewellenlänge von 248 nm der Gesamtdruck der zu photolysierenden Gasmischung in Schritten von 100 mbar variiert (siehe Abbildung 4.2.1.1).

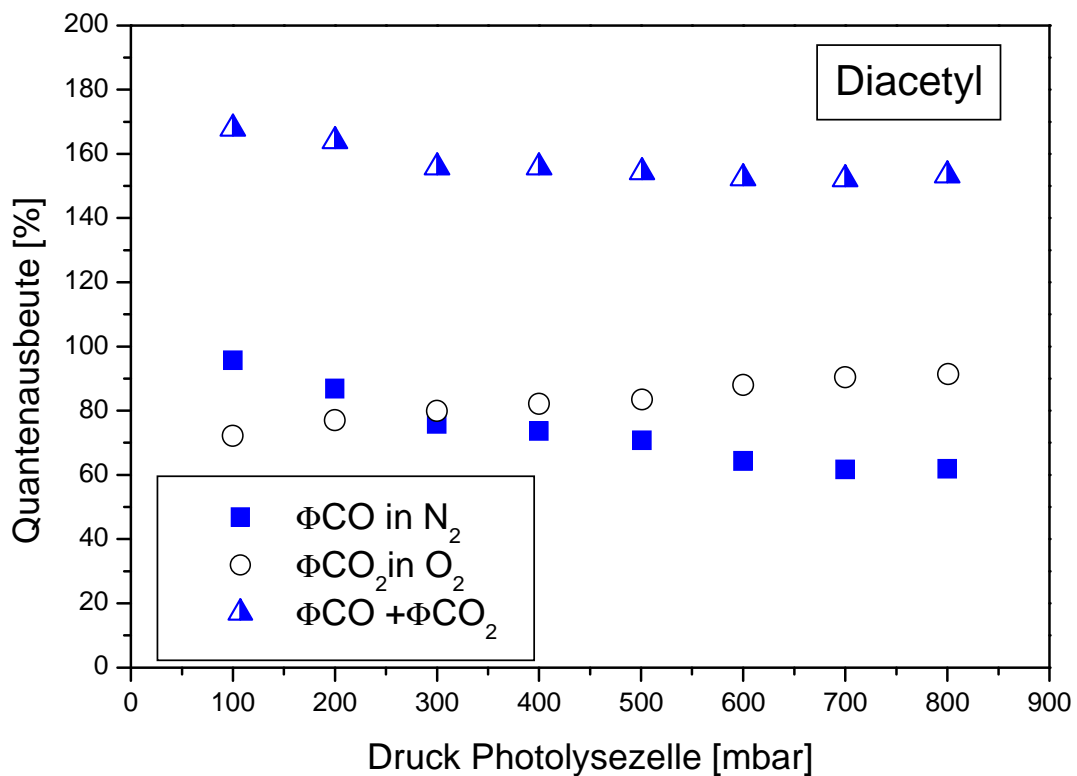


Abbildung 4.1.1.1 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Diacetyl in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm. CO-Messung: N₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Die Gesamtphotolyseenergie lag bei ca. 1080 mJ. Die Teilchenanzahl des Diacetyls bei dieser Messreihe lag zwischen $5.15 \cdot 10^{15}$ (100 mbar) und $4.13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (800 mbar). Die CO-Quantenausbeute nimmt bei steigendem Druck von 96% bei 100 mbar zu 62% bei 800 mbar hin ab.

Bei der CO₂-Quantenausbeute ist bei Druckerhöhung, entgegen der Quantenausbeute des Kohlenmonoxid, eine Zunahme von 72% bei 100 mbar zu 92% bei 800 mbar zu beobachten. Die Summe der beiden Produktquantenausbeuten von CO und CO₂ liegt über den gesamten Druckbereich von 100 bis 800 mbar bei 166%-155% bzw. einer primären Quantenausbeute von 1,66 bis 1,55.

Die Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten kann mit Hilfe von mehreren Reaktionsschritten erklärt werden. Im ersten Schritt muss die Möglichkeit der stoß-induzierten Deaktivierung oder auch „Löschung“ des angeregten Diacetylmoleküls berücksichtigt werden. Bei ausreichender Lebensdauer können Stöße mit anderem Diacetyl, Badgasmolekülen oder den Photolysefragmenten CO und CH₃ das Diacetyl wieder in den Grundzustand versetzen. Die Wahrscheinlichkeit der Löschung nimmt mit steigendem Druck zu.

Der zweite Prozeßschritt ist der nach dem Zerfall des Diacetyls in zwei schwingungsangeregte Acetyl-Radikale. Diese können bei ausreichender interner Energie direkt in zwei CO und zwei CH₃-Moleküle zerfallen oder wie auch bereits das angeregte Diacetyl durch Stöße mit anderen Molekülen deaktiviert werden. Das thermalisierte Acetyl reagiert bei Anwesenheit von Sauerstoff in mehreren Reaktionsschritten zu Kohlendioxid (Abbildung 4.1.1.2).

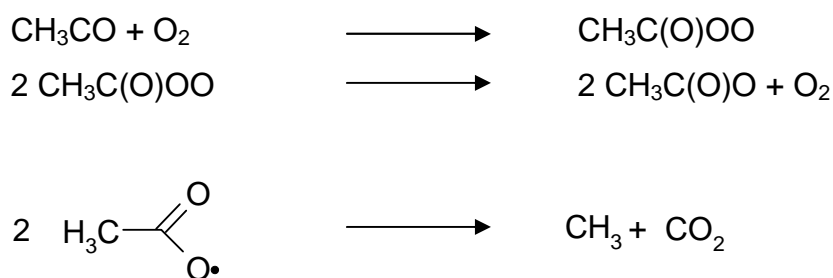


Abbildung 4.1.1.2 Reaktion des Acetyl-Radikals in Anwesenheit von Sauerstoff

Dies bedeutet, dass mit der Erhöhung des Gesamtdruckes die Menge an deaktivierten CH₃CO-Radikale zunimmt. Dies hat zur Folge, dass weniger CO gebildet und dafür bei Anwesenheit von Sauerstoff umso mehr thermalisierte Acetylradikale zu CO₂ reagieren. Bei der Löschung des angeregten Diacetyls würden mit ansteigendem Druck die Quantenausbeuten des CO und CO₂ fallen.

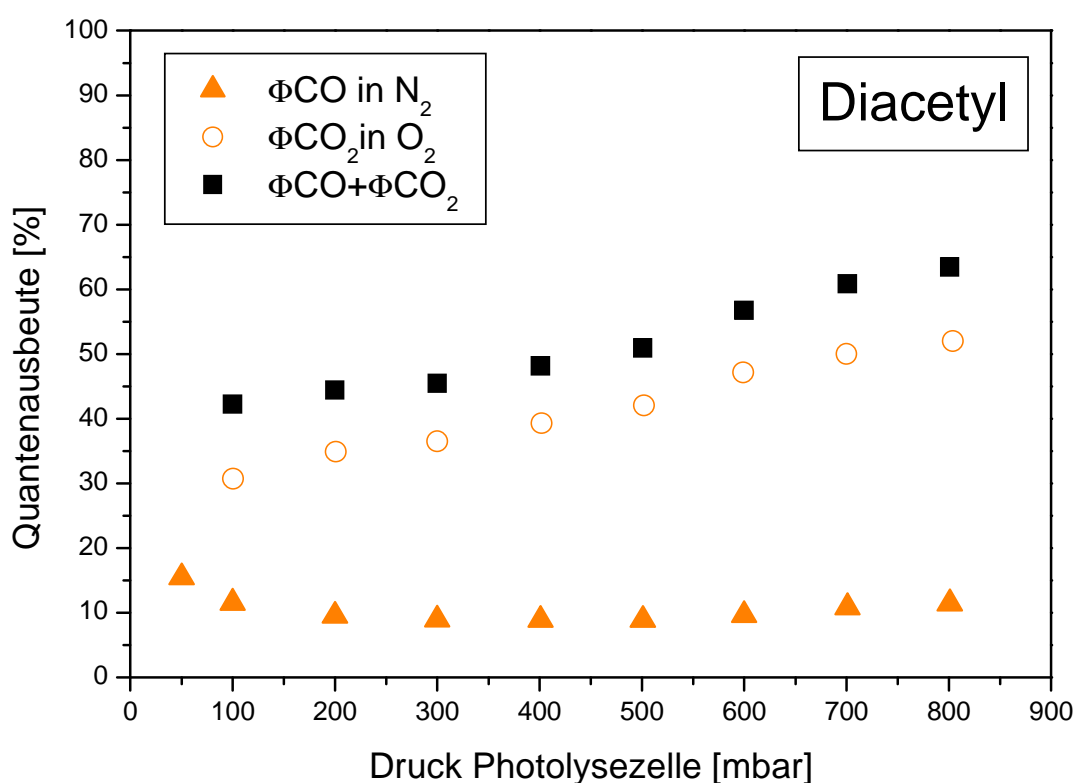


Abbildung 4.1.1.3 CO- und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von Diacetyl in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 308 nm. CO-Messung: N₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Bei der Photolyse des 2,3-Butandions bei einer Wellenlänge von 308 nm (siehe Abbildung 4.1.1.3) unter denselben Druckbedingungen wie bereits bei der Photolysewellenlänge von 248 nm (Abbildung 4.1.1.2) wurde über den gesamten Druckbereich eine konstante CO-Quantenausbeute von 10 % ermittelt.

Die CO₂-Quantenausbeuten steigen über einen Druckbereich von 100 bis 800 mbar von 30% auf 52% an. Die Summe der beiden Produktquantenausbeuten von CO und CO₂ nehmen ebenfalls über denselben Druckbereich von 44% nach 65% hin zu. Betrachtet man das jeweilige Verhalten der CO und CO₂-Quantenausbeuten mit steigendem Druck, ist zu erkennen, dass bei einer Wellenlänge von 308 nm genügend Diacetyl Moleküle photolysiert und somit eine Menge an Acetylradikalen erzeugt werden. Diese sind jedoch sehr schwach angeregt, was eine schnelle Thermalisierung zur Folge hat, die einen weiteren Zerfall in CO und CH₃ unterbindet. Ein weiterer Beweis für die Photolyse des Diacetyls in zwei Acetyl-radikale und deren schnelle Deaktivierung sind die eingesetzten Gesamtenergien, um eine nachweisbare Menge an CO und CO₂-Molekülen zu erzeugen ($E_{CO} \approx 6000$ mJ; $E_{CO_2} \approx 420$ mJ). Es musste ungefähr das 15-fache an Energie aufgewendet werden, um eine ausreichende Menge an CH₃CO-Radikalen in Kohlenmonoxid zu überführen. Das CO muss nicht aus der direkten Photolyse eines Diacetyl-Moleküls kommen, sondern kann auch aus der erneuten Anregung eines vorhandenen Acetylmoleküls im Grundzustand stammen.

4.1.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion

Zur Photolyse des Diacetyls liegen bis jetzt nur wenige Experimente vor, die sich mit der Untersuchung der CO und CO₂-Produktquantenausbeuten befassen. In der Arbeit von Bell und Blacet [1954] wurden die CO-Quantenausbeuten über einen Temperaturbereich von 28-200 °C bestimmt. Die zur Photolyse des Diacetyls verwendeten Wellenlängen lagen bei 238, 253, 265, 280 und 313 nm. Nur bei den Photolysewellenlängen 265 und 313 nm wurde die Produktquantenausbeute für CO bei Raumtemperatur bestimmt. Die durch die Photolyse entstandenen Fragmente wurden durch mehrere Kühlfallen ausgefroren und anschließend massenspektroskopisch analysiert. Die „nicht kondensierbaren“ Gase wie Methan und CO wurden mit einer Toepler-Pumpe aufgefangen und untersucht. Die fehlende Angabe des Druckes bei der Photolyse macht einen direkten Vergleich der CO-Quantenausbeuten mit den Quantenausbeuten in dieser Arbeit nur bedingt möglich. Bei einer Wellenlänge von 265 nm wurde eine CO-Quantenausbeute von 55%, für die Wellenlänge 313 nm eine Ausbeute von 9,5% ermittelt. Besonders die Ergebnisse bei der Photolysewellenlänge von 313 nm lässt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Ausbeuten bei der Wellenlänge von 308 nm in dieser Arbeit erkennen (siehe Abbildung 4.1.2.1).

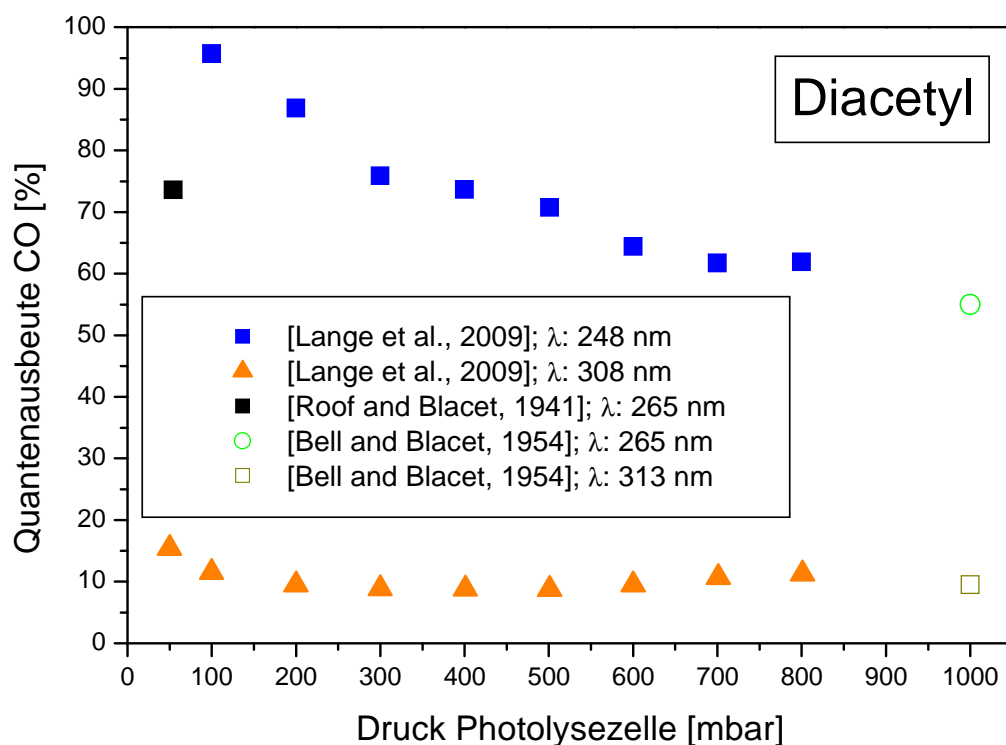


Abbildung 4.1.2.1 Vergleich der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeute in der Photolyse von Diacetyl bei den Photolysewellenlängen 313 und 265 nm von Bell und Blacet [1954], einer Wellenlänge von 265 nm von Roof und Blacet [1941] und dieser Arbeit

In der Arbeit von Roof und Blanchet [1941] wurde bei der Photolyse von Diacetyl bei einer Wellenlänge von 265 nm und einem Druck der Gasmischung von 41 mbar eine CO-Quantenausbeute von 73,6% bestimmt. Vergleicht man die Ergebnisse aus den Arbeiten von Bell und Blacet [1954] und Roof und Blacet [1941] bei einer Wellenlänge von 265 nm ist, wie bei den Experimenten in dieser Arbeit, bei der Zunahme des Gesamtdruckes eine Abnahme in den CO-Produktquantenausbeuten zu erkennen.

In den Messreihen von Rajakumar et al. [2008] wurden die CH_3CO -Moleküle, die durch die Photolyse von Diacetyl bei einer Wellenlänge von 248 nm entstanden sind, mit Hilfe von CRD-(**CRD** = **C**avity **R**ing **D**own) Spektroskopie ermittelt. Dabei werden sowohl die angeregten als auch die durch stossinduzierte Deaktivierung im Grundzustand befindlichen Acetylmoleküle gemessen. Die Messungen erfolgten über einem Gesamtdruckbereich von 60-670 Torr mit Helium und Stickstoff als Badgas. Die CH_3CO -Quantenausbeuten aus der Arbeit von Rajakumar et al. [2008] und die in dieser Arbeit bestimmten CO_2 -Quantenausbeuten wurden über den jeweiligen Gesamtdruck in Abbildung 4.1.2.2 aufgetragen.

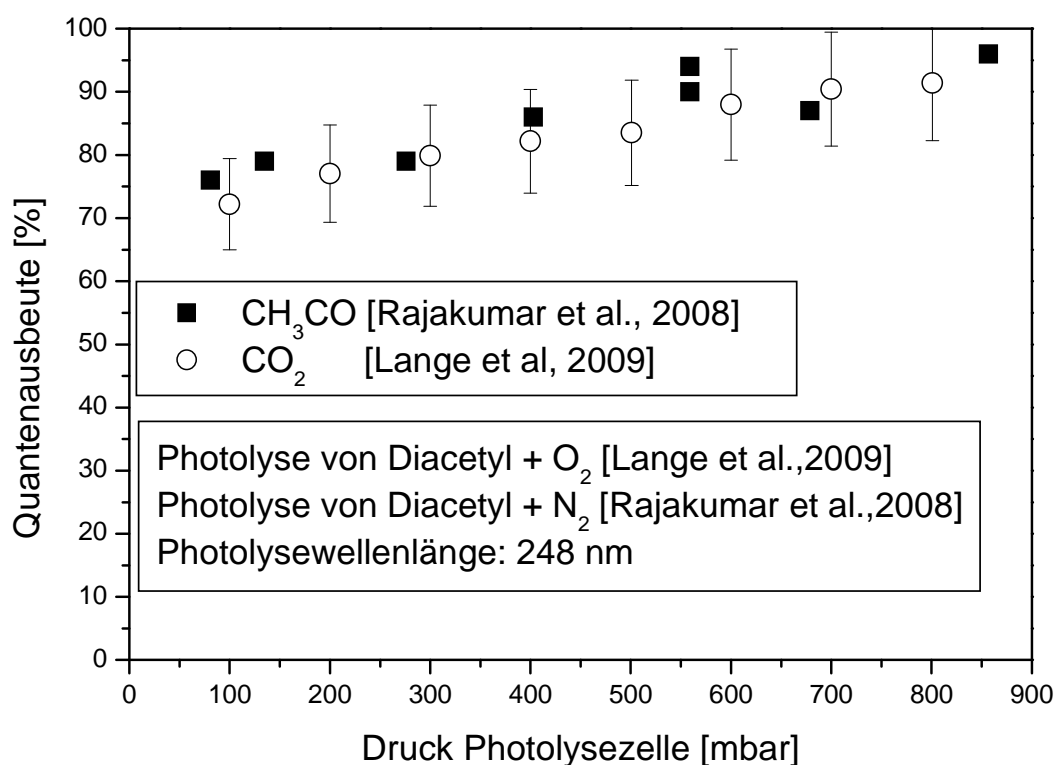


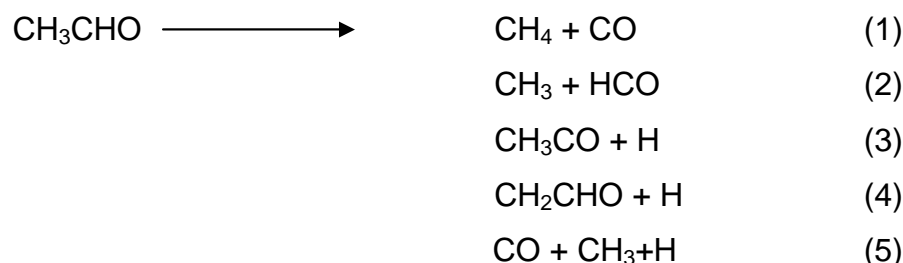
Abbildung 4.1.2.2 Vergleich der Druckabhängigkeit der CH_3CO -Quantenausbeute bei 248 nm von Rajakumar et al. [2008] und den CO_2 -Quantenausbeuten in dieser Arbeit

Wie die CO₂-Produktquantenausbeuten nehmen auch die CH₃CO-Ausbeuten mit steigendem Druck zu. Dies ist zu erwarten, da nach erfolgter Primärphotolyse des Diacetyls in zwei Acetylradikale, letztere mit steigendem Druck zunehmend stabilisiert werden anstatt nicht-thermisch zu zerfallen.

In Abbildung 4.1.2.2 ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den CH₃CO und den CO₂-Quantenausbeuten zu erkennen. Dies ist ein Beweis dafür, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff alle vorhandenen CH₃CO-Moleküle, unabhängig davon, ob sie sich im angeregten oder Grundzustand befinden, über die Sekundärchemie (siehe Abbildung 4.1.1.2) zu CO₂ umgewandelt werden.

4.2 Photolyse von Acetaldehyd

Die Bestimmung der druckabhängigen CO und CO₂-Quantenausbeuten durch die Photolyse von Acetaldehyd bei den Wellenlängen 248, 308 und 355 nm soll Aufschluss über die folgenden Zerfallskanäle geben.



Die in den Zerfallskanälen (2) und (3) gebildeten HCO- bzw. CH₃CO -Radikale können bei ausreichender Überschussenergie weiter zu CO und H bzw. CH₃ und CO reagieren (Reaktionskanal (5)). Der Reaktionskanal (4) ist auf Grund seiner hohen Aktivierungsenergie zu vernachlässigen. Zum Nachweis des Zerfallkanals (1) wurde das Acetaldehyd in N₂ und O₂ bei einer Wellenlänge von 355 nm photolysiert. Die Untersuchung des Photolysekanals (2) erfolgte ebenfalls mit den Badgasen N₂ und O₂, bei einer Photolysewellenlänge von 308 nm. Die Untersuchung vom Reaktionskanal (4), speziell des Acetylradikals, erfolgte durch die Messung der CO₂-Quantenausbeuten bei Anwesenheit von Sauerstoff bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm.

In Abbildung 4.2.1 sind die möglichen Zerfallskanäle bei der Photolyse von Acetaldehyd bei den Photolysewellenlängen 355, 308, 248 und 193 nm dargestellt

Die thermodynamischen Energien wurden, wie bereits im Kapitel 3.2.2 beschrieben, berechnet und mit Hilfe verschiedener Literaturstellen ([Houston and Kable, 2006]; [Shepler et al., 2007]; [Kang et al., 2007]; [Rubio-Lago et al., 2007]) auf deren Konsistenz überprüft.

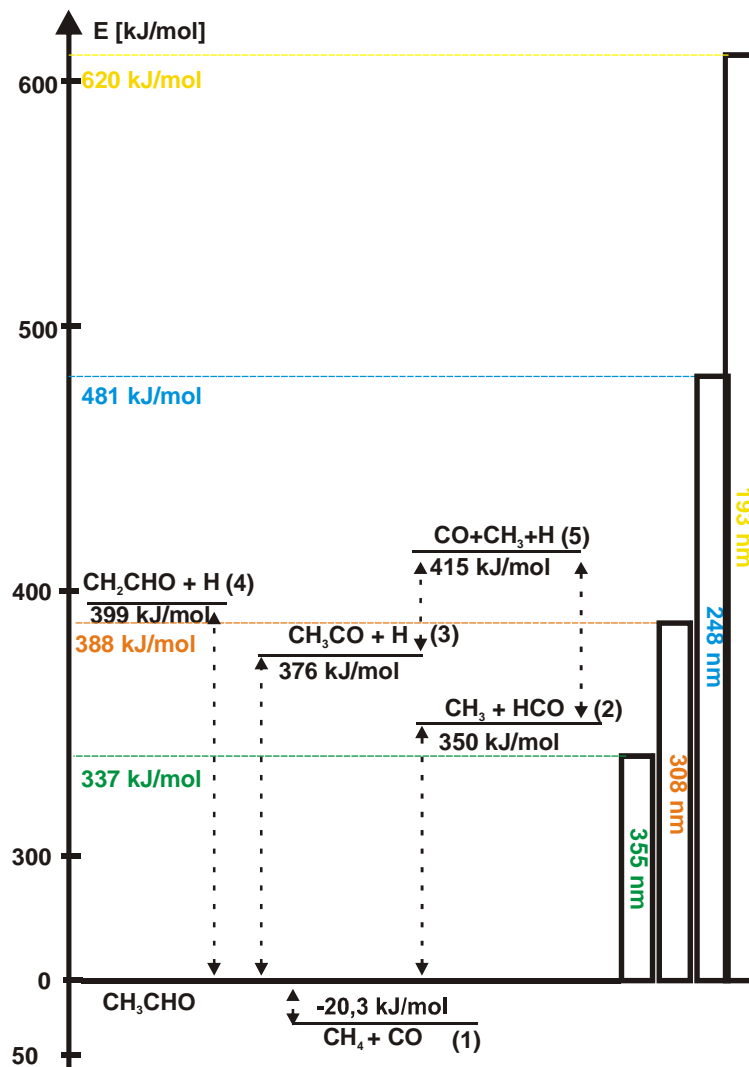


Abbildung 4.2.1 Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Acetaldehyd

4.2.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeuten bei 248, 308 und 355 nm

Als erstes Experiment wurde die CO-Quantenausbeute der Acetaldehydphotolyse bei verschiedenen Drücken und einer Photolysewellenlänge von 355 nm bestimmt (Abbildung 4.2.1.1). Da die Strahlung bei 355 nm relativ energiearm und die Quantenausbeute relativ klein ist, wurde bei einer Frequenz von 2 Hz und mit 3000 Pulsen photolysiert, um eine nachweisbare Menge CO zu erzeugen. Der Anteil des Acetaldehyds in der Mischung lag bei dieser Messung bei 0,3%. Die Bildung des Kohlendioxids erfolgte unter Anwesenheit von Sauerstoff über die Reaktion mit Acetylradikalen (Acetylchemie), die bereits in Kapitel 4.1.1 erläutert wurde.

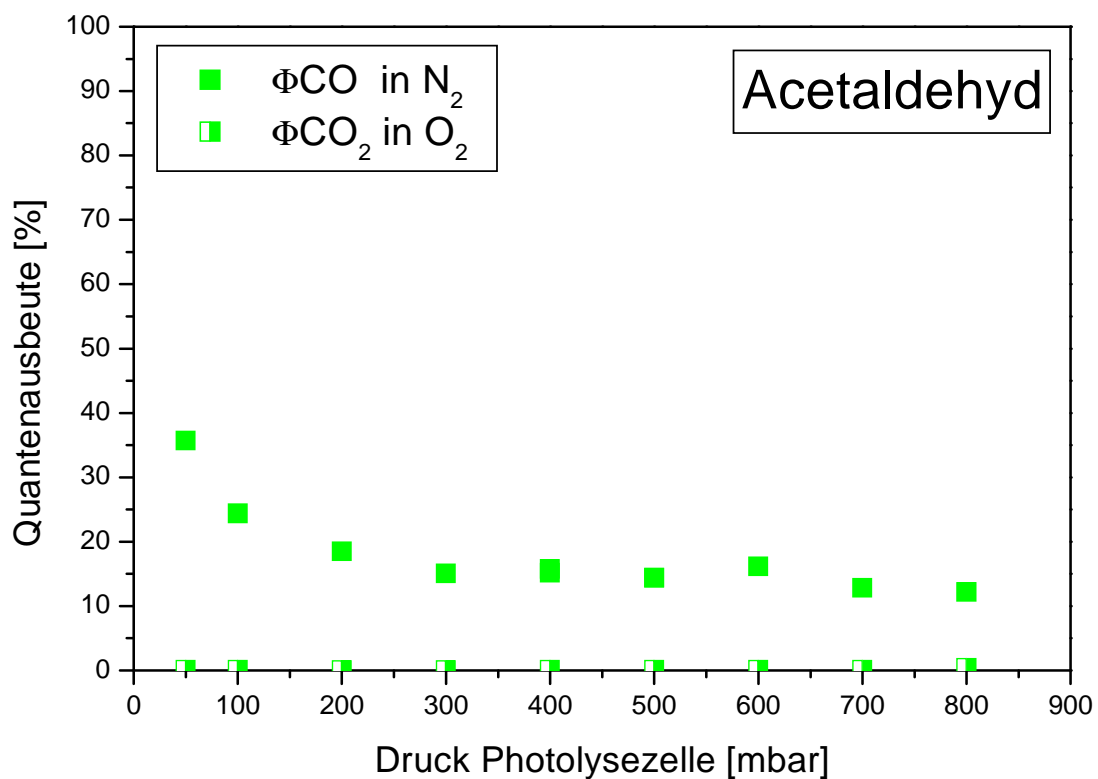


Abbildung 4.2.1.1 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 355 nm. CO-Messung: N₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Die Messtemperatur lag bei 298 K. Die Quantenausbeute des CO nimmt über den gesamten Druckbereich von 50 bis 800 mbar von anfänglichen 35% auf 12% ab. Dies lässt sich damit erklären, dass mit steigendem Druck die Stoßhäufigkeit der Stickstoffmoleküle mit dem angeregten Acetaldehyds steigt und diese dann wieder in den Grundzustand übergehen, bevor sie zu Kohlenmonoxid und Methan zerfallen können. Die CO₂-Quantenausbeute liegt unter der Nachweisgrenze von 10%. Dies war zu erwarten, da kein Zerfallskanal zur Verfügung steht, der Acetylradikale und somit CO₂ erzeugen könnte.

Bei der Betrachtung von Abbildung 4.2.1 wird deutlich, dass das erhaltene Kohlenmonoxid eigentlich nur aus dem CH₄ + CO-Kanal stammen kann, da für die anderen Kanäle nicht genug Photolyseenergie zur Verfügung steht. Berechnungen aus den Arbeiten von Liu et al. [1996]; Shepler et al. [2007] und Houston and Kable [2006] geben jedoch an, dass für den Zerfall des Acetaldehyds in Methan und Kohlenmonoxid eine Aktivierungsenergie von 346 kJ/mol benötigt wird. Eine Erklärung für die Entstehung des Kohlenmonoxid könnte deshalb die thermische Reaktion zu CO und CH₄ sein. Dies würde allerdings implizieren, dass die berechnete Schwelle zu groß ist. Da der Unterschied zwischen Photolyseenergie (337 kJ/mol) und Aktivierungsenergie (346 kJ/mol) nur gering ist, ist diese Möglichkeit durchaus wahrscheinlich.

In der folgenden Messreihe wurde das Acetaldehyd bei einer Wellenlänge von 308 nm über einen Druckbereich von 50-800 mbar photolysiert (siehe Abbildung 4.2.1.2). Die Teilchenanzahl des Acetaldehyds lag bei dieser Messreihe zwischen $4.35 \cdot 10^{15}$ (50 mbar) und $4.13 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (800 mbar). Die Bildung des CO und CO₂ erfolgte bei 30 Laserpulsen und einer durchschnittlichen Gesamtenergie von 960 mJ. Die Messtemperatur betrug 299 K.

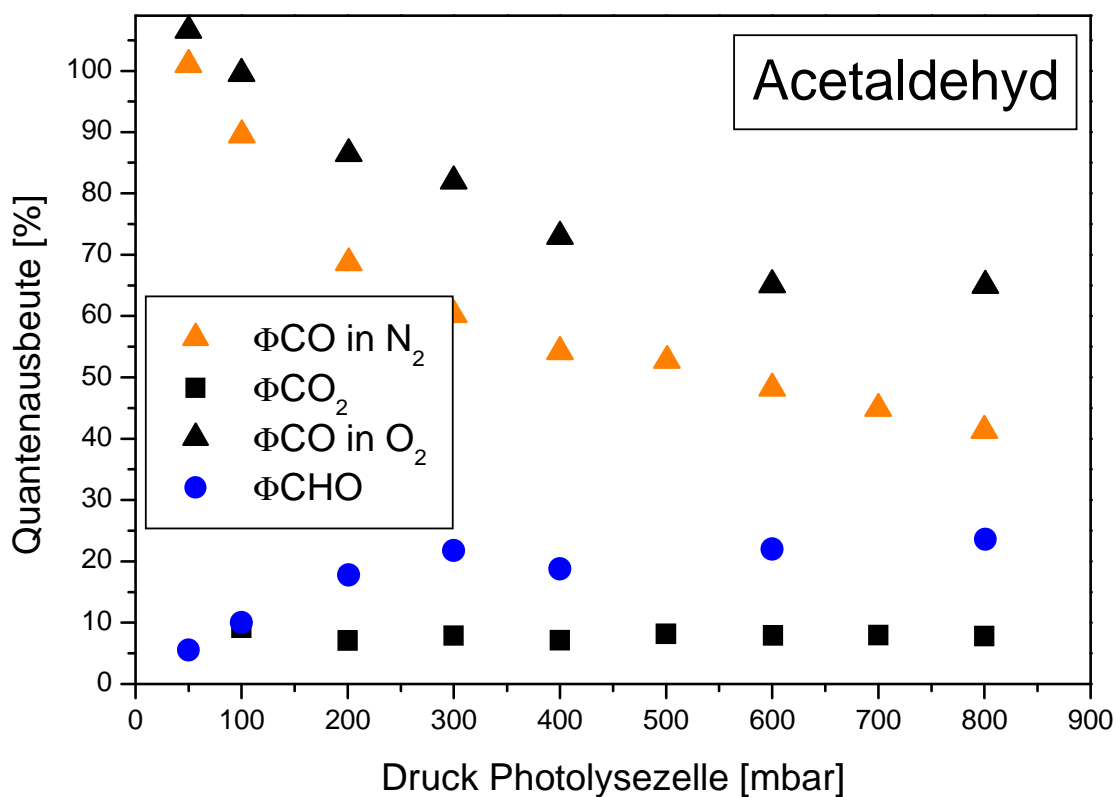


Abbildung 4.2.1.2: CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 308 nm. CO-Messung: N₂ als Badgas (100%) / O₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Bei der CO-Quantenausbeute ist im Vergleich zu den Messungen bei 355 nm eine starke Abnahme der Quantenausbeute über den gesamten Druckbereich zu beobachten ($\Phi_{\text{CO}} = 100\%$ bei 50 mbar bis $\Phi_{\text{CO}} = 41\%$ bei 800 mbar).

Eine schnelle bzw. nichtthermische Bildung von CO aus dem Acetylradikal kann ausgeschlossen werden. Es liegt zwar innerhalb der thermodynamisch berechneten

Grenzenergie (376 kJ/mol bei einer zur Verfügung stehenden Energie von 388 kJ/mol), in den Arbeiten von Ufer [2009] und Somnitz et al., [2005] wurde jedoch nachgewiesen, dass der Zerfall des Acetylradikals in Kohlenmonoxid und Methyl eine Aktivierungsenergie von weiteren 68 kJ/mol benötigt (siehe Abbildung 4.2.1.3).

Dies gilt analog für die Kohlenmonoxidbildung aus dem CHO + CH₃ Kanal ohne Sauerstoffzugabe. Es ist genügend Energie vorhanden, um CHO zu bilden, jedoch nicht ausreichend, um das CHO in CO zu überführen.

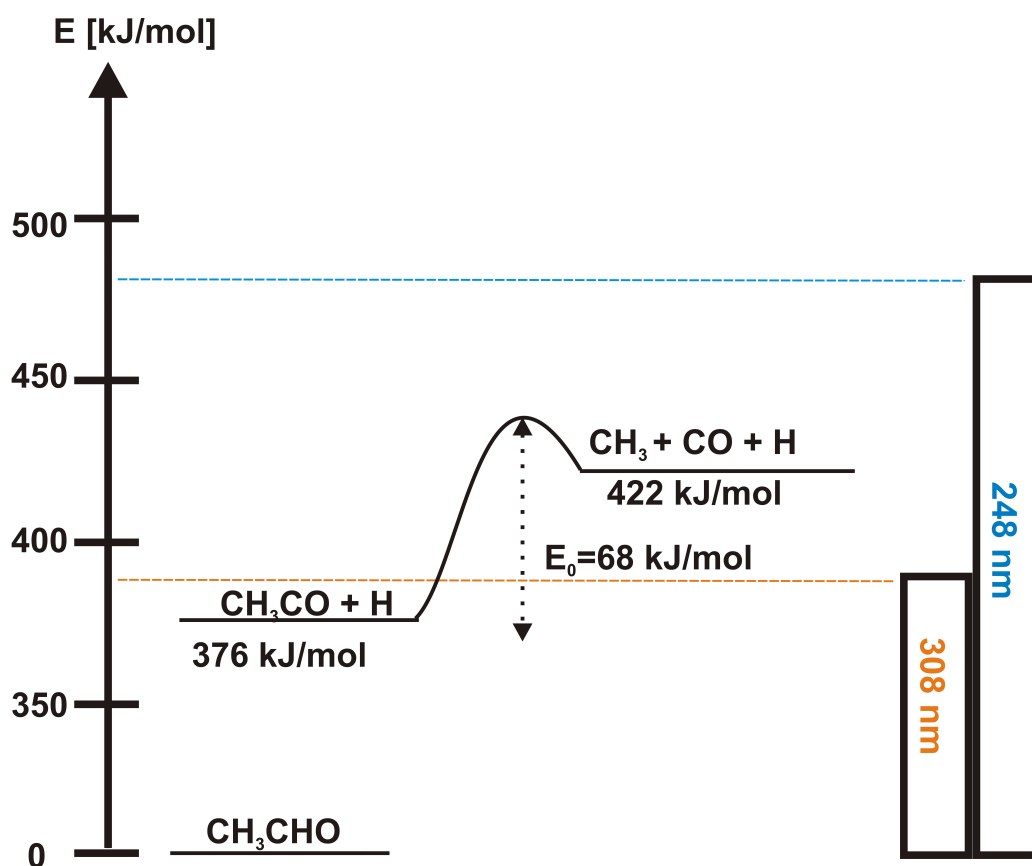
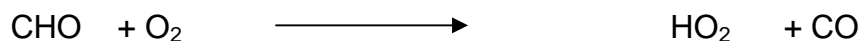


Abbildung 4.2.1.3 Berücksichtigung der Aktivierungsenergie E₀ für den Acetylzerfall

Um das gebildete CHO bei einer Wellenlänge von 308 nm direkt in Kohlenmonoxid überführen zu können, muss die Photolyse des Acetaldehyds in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt werden. Durch die Zugabe von Sauerstoff wird folgender Reaktionspfad ermöglicht:



Aus der Differenz von den CO-Quantenausbeuten bei An - bzw. Abwesenheit von Sauerstoff lässt sich somit die CHO-Quantenausbeute ermitteln. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 4.2.1.2 aufgetragen.

Der Anteil des Acetaldehyds bei der Photolyse in reiner Sauerstoffatmosphäre lag bei 0,4%. Die Bildung des CO erfolgte bei 20 Laserpulsen und einer durchschnittlichen Gesamtenergie von 610 mJ. Über den gesamten Druckbereich von 50-800 mbar ist ebenfalls eine Abnahme der CO-Quantenausbeute von 106% auf 65% erkennbar. Die Quantenausbeute in einer sauerstoffreichen Atmosphäre liegt bei kleinen Drücken (50 mbar) um 5% und bei größeren Drücken (800 mbar) um 24%, höher als bei der Photolyse des Acetaldehyds in reiner Stickstoffatmosphäre. Dies ist zu erwarten, da das CHO in Anwesenheit von Sauerstoff keine Aktivierungsenergie benötigt, um Kohlenmonoxid zu bilden. Die Subtraktion der CO-Quantenausbeuten voneinander ergeben die CHO-Quantenausbeute. Dies bedeutet, dass mit der Erhöhung des Druckes auch die Anzahl der CHO-Radikale zunimmt. Dies hat zur Folge, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff mit steigendem Druck die CO-Quantenausbeute steigt (Analog zur Zunahme der CO₂-Quantenausbeute bei Anwesenheit von Sauerstoff und CH₃CO-Radikalen).

Die Abnahme der Quantenausbeute bei zunehmendem Druck, unabhängig von dem Badgas O₂ oder N₂, lässt sich damit begründen, dass durch die Stöße eines Badgasmoleküls mit einem angeregten Acetaldehydes dieses von einem angeregten Zustand in den Grundzustand fällt, bevor es in die jeweiligen Fragmente zerfallen kann.

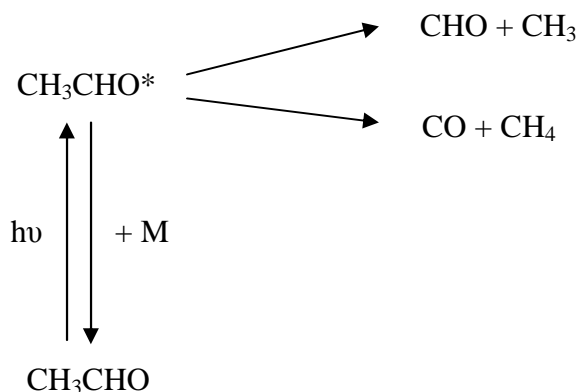


Abbildung 4.2.1.4 Elektronische Anregung und Deaktivierung eines Acetylradikals

In der Dissertation von Ufer [Ufer, 2009] wurde an Hand der Photolyse von Aceton bei verschiedenen Badgasen der Einfluss des jeweiligen Badgasmoleküls auf die Löschung des elektronisch angeregten Moleküls untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass kein Unterschied zwischen Stickstoff und Sauerstoff im Lösungsverhalten erkennbar war.

Die CO₂-Quantenausbeuten blieben über einem Druckbereich zwischen 100 und 800 mbar konstant bei ca. 7%. Wäre der Acetylkanal (4) die CO₂-Quelle, müsste mit steigendem Druck eine Zunahme in der Quantenausbeute zu erkennen sein, da mit der Erhöhung des Druckes die Anzahl der vorhandenen Acetylradikale und somit auch die Menge an CO₂ zu nimmt. Eine Erklärung für die geringe Menge an Kohlendioxid könnte eine Verunreinigung in der Acetaldehydmischung oder das Eindringen von Außenluft während der Messung in die Herriott-Zelle sein. Außerdem liegt eine Quantenausbeute von 7% innerhalb des berechneten Fehlers (10%) des Experimentes.

In der nächsten Messreihe erfolgt die Photolyse des Acetaldehyds bei einer Wellenlänge von 248 nm über einen Gesamtdruckbereich zwischen 50 und 800 mbar. Die Teilchenanzahl, bei dem verwendeten Druckbereich lag zwischen $3.53 \cdot 10^{15}$ und $5.65 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

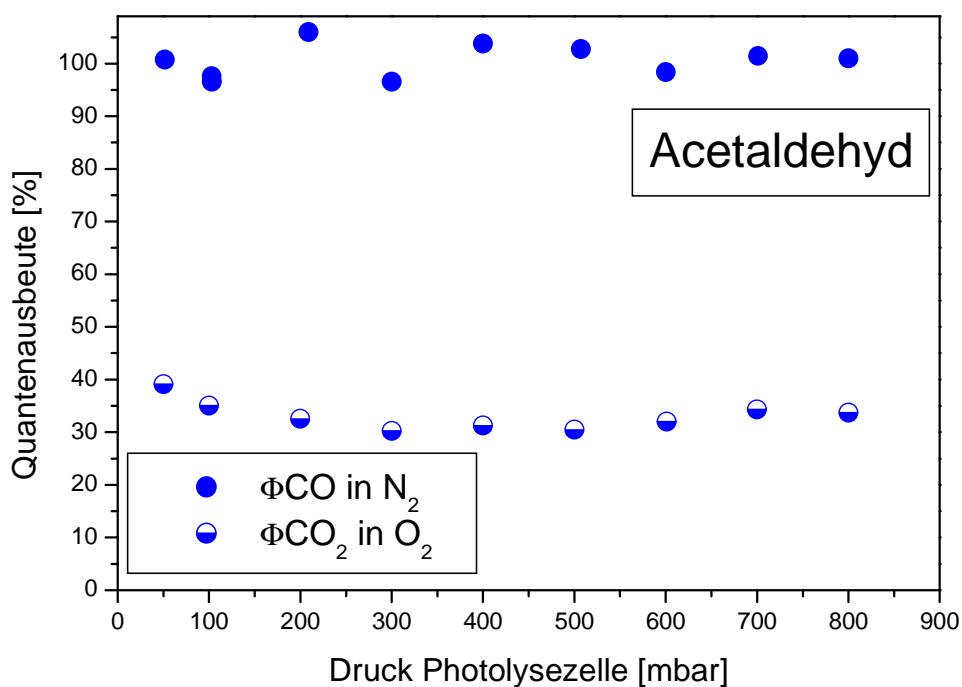


Abbildung 4.2.1.5 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm. CO-Messung: N₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Bei dieser Wellenlänge wird nun der CH₃CO + H-Kanal aktiviert. In Abbildung 4.2.1.5 sind die CO- und CO₂-Quantenausbeuten gegen den jeweiligen Photolysedruck aufgetragen.

Die CO- und CO₂-Quantenausbeute des Acetaldehyds bei 248 nm ist über einen Druckbereich von 50-800 mbar vermessen worden. Beide Quantenausbeuten sind druckunabhängig, was darauf hinweist, dass die angeregten Moleküle des Acetaldehyds und die jeweiligen entstandenen Photolysefragmente eine sehr kurze

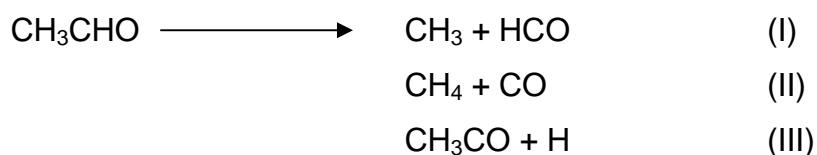
Lebensdauer haben. Die CO-Quantenausbeuten liegen bei 100%, die CO₂-Quantenausbeuten liegen im Durchschnitt bei 32%. Die 100 % Ausbeute von CO in Abwesenheit von Sauerstoff bedeutet, dass CH₃CHO mit einer primären Quantenausbeute von $\Phi(\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{Produkte}) = 1$ dissoziiert.

Die 32%ige Ausbeute an CO₂ ist ein Maß für die Menge der gebildeten Acetylradikale bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm.

4.2.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion

Experimente zur Untersuchung der Produkte und deren Entstehung bei der Photolyse des Acetaldehyds unter atmosphärischen und sauerstofffreien Bedingungen werden bereits seit über 70 Jahren durchgeführt. Die verschiedenen Wellenlängen, unterschiedlichen Konzentrationen der photolysierten Gasgemische und unterschiedlichen Temperaturen erschweren allerdings einen direkten Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten CO- und CO₂-Produktquantenausbeuten. Besonders die bestimmten CO-Quantenausbeuten bei der Photolyse des Acetaldehyds bei einer Wellenlänge von 355 nm lässt keinen direkten Vergleich zu, da in den veröffentlichten Arbeiten nur bei Photolysewellenlängen < 330 nm ausreichende Mengen an Kohlenmonoxid detektiert wurden [Meyrahn et al., 1982].

In der Arbeit von Horowitz und Calvert [1982] wurde das Acetaldehyd pur und in Mischungen aus Sauerstoff und Kohlendioxid bei verschiedenen Drücken und bei den Wellenlängen 290, 313, 320 und 331 nm photolysiert. Der Druck lag in einem Bereich zwischen 8 und 92 mbar. Der Nachweis der Fragmente erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie. Unter der Annahme der folgenden Photolysekanälen



wurden die Quantenausbeuten von Methan, Kohlenmonoxid und H₂ bestimmt. Für die CO-Quantenausbeute bei der Photolyse von reinem Acetaldehyd wurde das CO jedoch nicht gemessen, sondern über folgende Massenbilanz bestimmt:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{nc}} - p_{\text{H}_2} - p_{\text{CH}_4}$$

p_{nc} : Druck nicht kondensierbarer Gase

p_{H_2} : Druck des entstandenen Wasserstoffes

p_{CH_4} : Druck des entstandenen Methan

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit und der Arbeit von Horowitz und Calvert [1982] ist nicht möglich, da bei verschiedenen Wellenlängen photolysiert wurde. Am ehesten lassen sich die bestimmten CO-Produktquantenausbeuten bei einer Photolysewellenlänge von 313 nm mit den in dieser Arbeit gemessenen druckabhängigen Quantenausbeuten vergleichen. Die Ergebnisse werden grafisch in Abbildung 4.2.2.1 dargestellt.

Man erkennt, dass bei der Anwesenheit von Sauerstoff ein starker Anstieg der CO-Quantenausbeute zu beobachten ist.

In dieser Arbeit wurde ohne Sauerstoffzugabe eine höhere CO-Quantenausbeuten gemessen als bei Horowitz und Calvert [1982] mit Sauerstoff. Selbst das Eindringen von Sauerstoff während der Photolyse könnte eine so große Abweichung nicht erklären. Eine Erklärung dagegen wäre das Vorhandensein eines weiteren Photolysekanals, der weiteres Kohlenmonoxid produziert. Einen Ansatz dafür liefern die Arbeiten von Houston und Kable [2006] und Haelewood et al. [2008]. Man stellte bei einer Photolysewellenlänge von 308 nm fest, dass nicht nur der $\text{CH}_4 + \text{CO}$ -Kanal, sondern auch der Kanal $\text{CH}_3 + \text{CHO}$ ohne Sauerstoff eine CO-Quelle darstellt. Diese Möglichkeit bezeichnet man als „Roaming“-Mechanismus. Dieser Mechanismus beschreibt die Abspaltung des Wasserstoffs aus dem CHO und der anschließenden Anlagerung an das Methylradikal. Unter der Berücksichtigung dieses Mechanismus ist eine Bestimmung der CO-Quantenausbeute über die Massenbilanz von Horowitz und Calvert nicht mehr möglich.

In Abbildung 4.2.2.1 wurde ebenfalls das Ergebnis aus der Arbeit von Meyrahn et al. [1982] eingetragen. Die Bestimmung der CO-Quantenausbeute erfolgte bei einem Photolysedruck von 1000 mbar und einer Photolysewellenlänge von 308 nm. Dieser Druck konnte mit der zur Verfügung stehenden Versuchsanlage nicht erreicht werden, da es aufgrund des hohen Druckes zu einer zu starken Verbreiterung des zu detektierenden 2f-Signals kam, was eine Auswertung nicht mehr möglich machte. Man kann jedoch erkennen, dass bei Betrachtung der CO-Quantenausbeuten über die jeweilige Druckzunahme der Wert von Meyrahn et al. [1982] (ca. 33%) mit den in dieser Arbeit ermittelten Druckabhängigkeit übereinstimmt.

Die Photolyse des Acetaldehyds in Anwesenheit von Sauerstoff ergab keine signifikanten Änderungen in den CO-Quantenausbeuten (von 33 auf 35%). Das Ausbleiben der Erhöhung in den CO-Quantenausbeuten wurde von Meyrahn et al. [1982] mit Verunreinigungen des verwendeten Stickstoffs durch Sauerstoff in einer Größenordnung von 1 ppmv begründet.

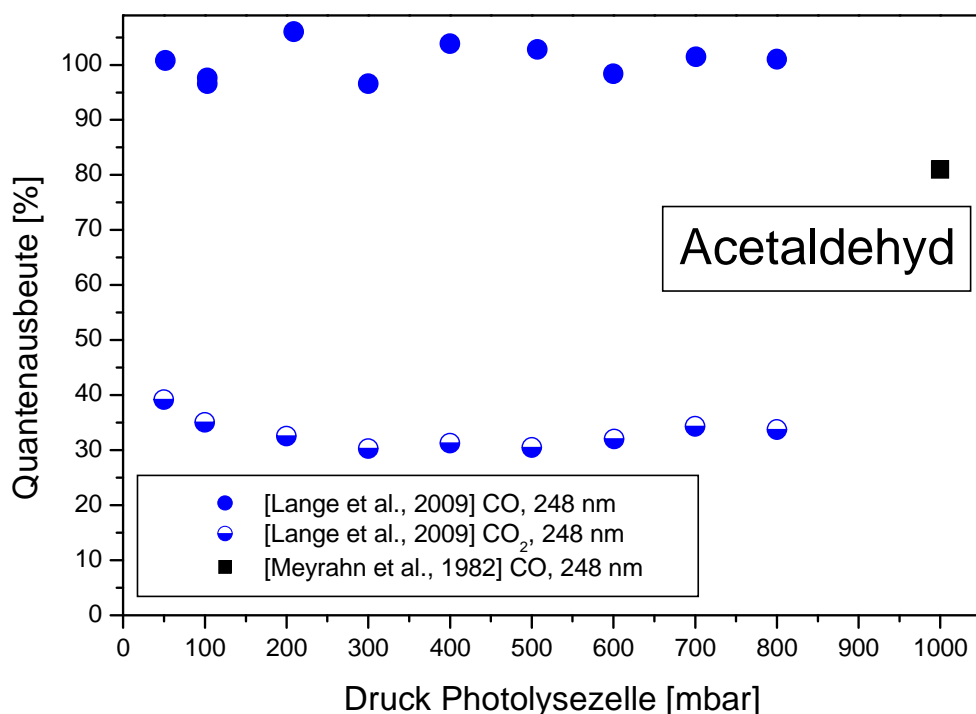


Abbildung 4.2.2.2 Vergleich der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeuten bei 248 nm von Meyrahn et al. [1982] und dieser Arbeit

Eine Literaturdiskussion der ermittelten Quantenausbeuten ist leider nicht möglich. Die einzige Arbeit, die sich mit den CO-Quantenausbeuten bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm beschäftigt, ist die Arbeit von Meyrahn et al. [1982]. Die Quellen für das Kohlenmonoxid wurden jedoch nur auf die Kanäle $\text{CH}_4 + \text{CO}$ und $\text{CH}_3 + \text{CHO}$ beschränkt. Das Acetylradikal wurde als mögliche Kohlenmonoxidquelle nicht berücksichtigt. Die in dieser Arbeit gemessenen CO_2 -Quantenausbeuten lassen auf die Anwesenheit von CH_3CO -Radikalen schließen.

In Abbildung 4.2.2.3 ist die Wellenlängenabhängigkeit der drei Primärprozesse (Abbildung 4.2.1) durch die Photolyse von Acetaldehyd bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 298 K angegeben. Φ_{GH} beschreibt die Summe der Quantenausbeuten aller drei Primärprozesse.

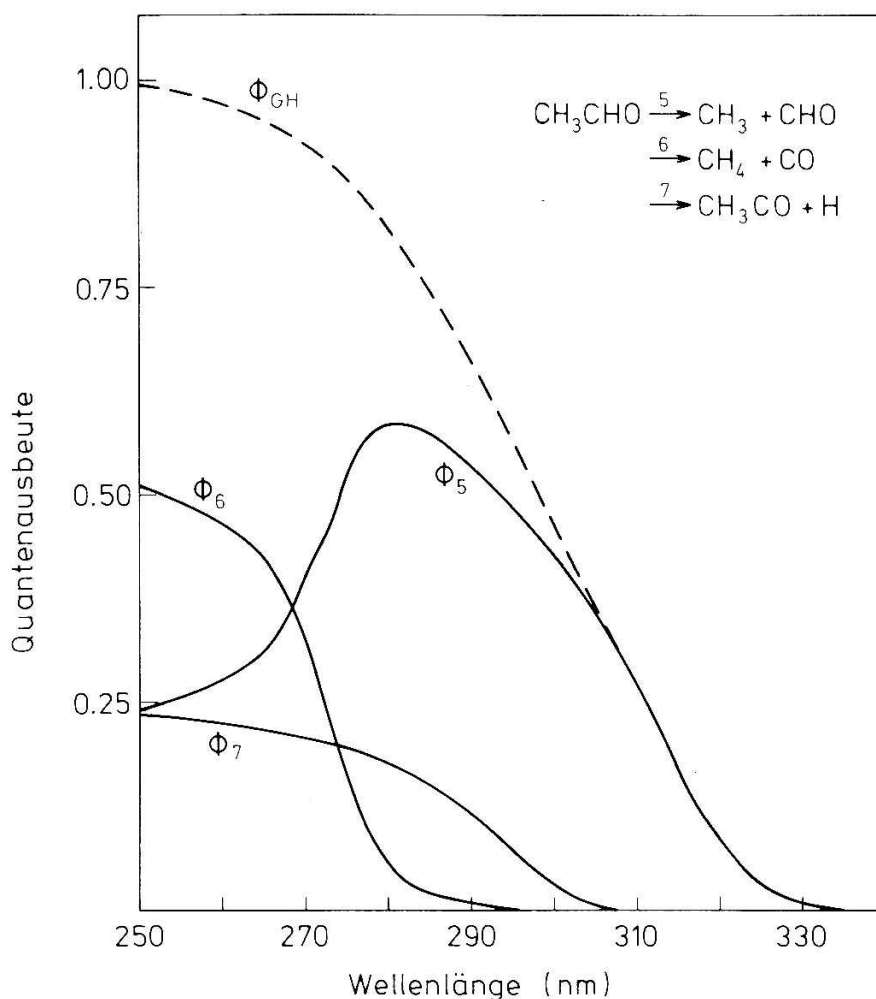


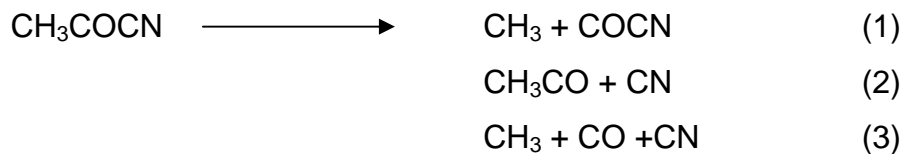
Abbildung 4.2.2.3 Wellenlängenabhängigkeit der drei Primärprozesse in der Photolyse von Acetaldehyd bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 298 K [Atmosphärische Spurenstoffe, 1987]

Für den dargestellten Reaktionskanal 7 wurde bei einer Wellenlänge von 250 nm eine Quantenausbeute von ca. 24% angegeben. In der Arbeit von Blacet et al. [1942] wurde bei der Photolyse bei verschiedenen Wellenlängen von reinem Acetaldehyd kein Wasserstoff gefunden. Dies bedeutet, dass sich die 24% Quantenausbeute aus dem Kanal 7 nur allein auf das CH_3CO bezieht.

Unter der Berücksichtigung des experimentellen Fehlers von 15% bei der Messung von CO_2 in dieser Arbeit liegen die ermittelten CO_2 -Produktquantenausbeuten mit 32% in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 4.2.2.3 dargestellten Quantenausbeuten in Kanal 7.

4.3 Photolyse von Acetylcyanid

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den CO und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von Acetylcyanid bei den Photolysewellenlängen 193 und 248 nm. Bei dieser Substanz sind nur zwei relevante Reaktionskanäle bekannt.



Zum einen der Zerfall in ein Acetyl- und Cyanidradikal (Kanal 1) und zum anderen der Zerfall in ein Methyl und ein OCCN (Kanal 2). Ist die Energie in den CH₃CO und COCN-Radikalen groß genug können diese weiter in die Fragmente in Kanal (3) zerfallen. Dies wird durch die Arbeiten von Sumathi and Nguyen [1998], Horowitz et al. [1997], Guennoun et al. [2005] und North et al. [1997] bestätigt. Bei der Betrachtung der Abbildung 4.3.1 ist zu erkennen, dass in der Photolyse bei den Wellenlängen 308 und 355 nm keine CO und CO₂-Bildung zu erwarten ist. Daher beschränken sich die Untersuchungen auf die Photolyse des Acetylcyanids bei den Wellenlängen 248 und 193 nm.

In Abbildung 4.3.1 sind die möglichen Zerfallskanäle bei der Photolyse von Acetylcyanid bei den Photolysewellenlängen 355, 308, 248 und 193 nm dargestellt.

In der folgenden Abbildung 4.3.1.1 sind die CO und CO₂-Quantenausbeuten bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm und über einen Druckbereich von 50 bis 800 mbar aufgetragen. Bei dieser Messreihe lag der Acetylcyanidanteil bei 0,24%. Die Gesamtphotolyseenergie lag bei ca. 1080 mJ. Die Teilchenanzahl des Acetylcyanid bei dieser Messreihe lag zwischen $2.89 \cdot 10^{15}$ (50 mbar) und $4.62 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (800 mbar).

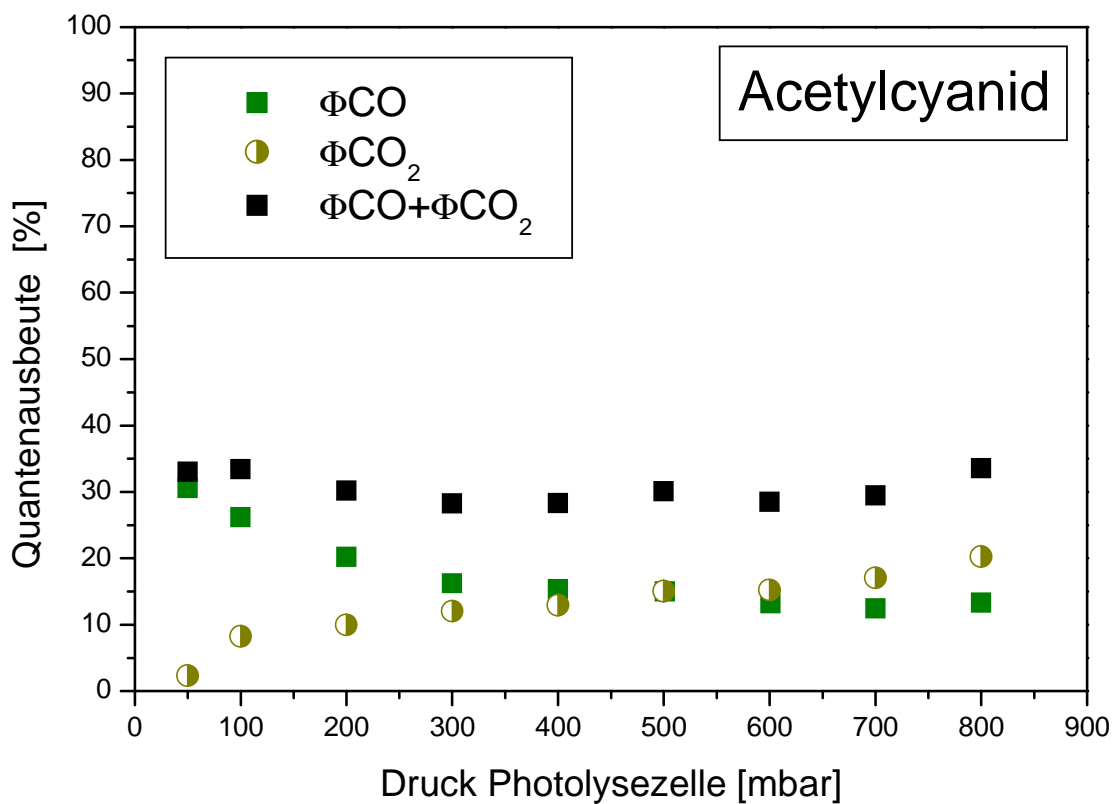


Abbildung 4.3.1.1 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetylcyanid in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm CO-Messung: N₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Die CO₂-Quantenausbeute steigt über einen Druckbereich von 50-800 mbar von 2% auf 20% an. Dieser Anstieg deutet auf die Anwesenheit von Acetylradikalen hin, die mit steigendem Druck auch die Stosswahrscheinlichkeit eines Acetyl-Radikals mit einem Sauerstoffmolekül begünstigt. Die geringe Menge an CO₂- Molekülen, die trotz der hohen Energie gebildet wird, ist ein Indiz dafür, dass der zweite Reaktionskanal (CH₃ + OCCN) bei der Photolyse des Acetylcyanids bei 193 nm der primäre Kanal war. Bei der Betrachtung der CO-Quantenausbeute ist eine Abnahme der Quantenausbeute von 31% auf 12% über einem Druckbereich von 50-800 mbar zu erkennen. Die Abnahme lässt sich mit Hilfe der Löschung der angeregten Acetyl- und OCCN-Radikale aus dem zweiten Reaktionskanal durch Stöße mit den Badgasmolekülen erklären. Eine Trennung der jeweiligen Kohlenmonoxidquelle war nicht möglich. Die Summe der CO und CO₂-Quantenausbeute ergab eine primäre Quantenausbeute von 0,3 bzw. 30% über den gesamten Druckbereich von 50-800 mbar.

In Abbildung 4.3.1.2 sind die thermodynamischen Zerfallsenergien mit den jeweiligen Energiebarrieren der beiden möglichen Photolysekanäle angegeben.

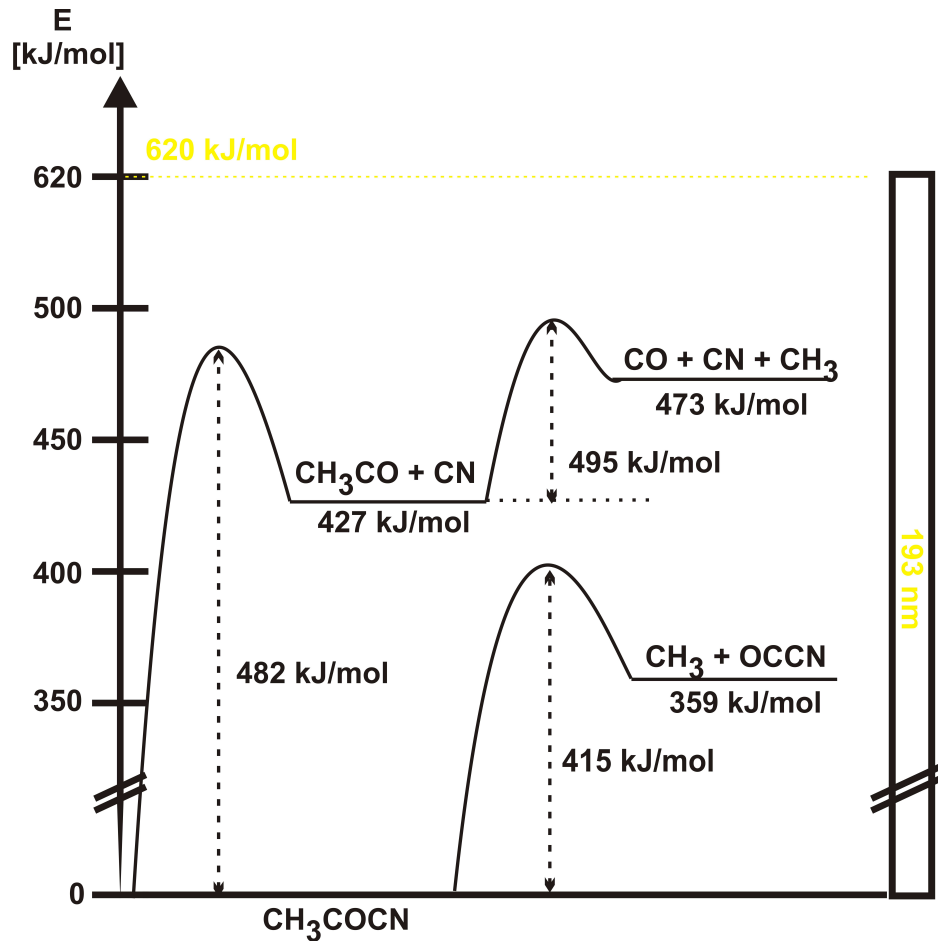


Abbildung 4.3.1.2 Thermodynamische Grenzenergien und zugehörige Energiebarrieren nach Horowitz et al. [1997]

In Abbildung 4.3.1.2 erkennt man, dass der Zerfall des Acetylcyanids in CH₃ + OCCN energetisch günstiger liegt und dies als primärer Photolysekanal bei 193 nm bevorzugt wird. Man erkennt auch, dass die zur Verfügung stehende Energie im System ausreichen sollte, die gebildeten CH₃CO und OCCN-Radikale vollständig über die sekundären Kanäle in CO + CN zu überführen.

4.3.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion

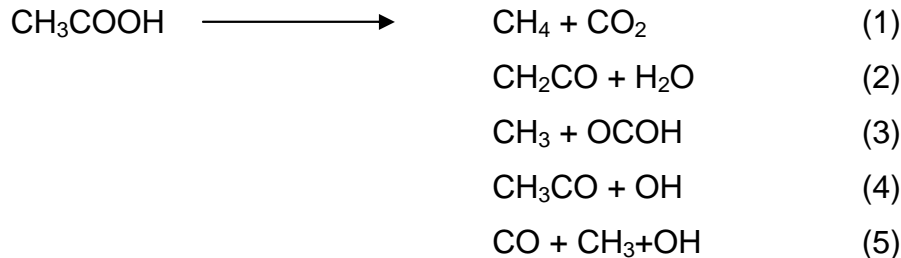
Die meisten durchgeführten Messungen zur Photolyse von Acetylcyanid bei einer Wellenlänge von 193 nm konzentrieren sich auf die Messung des CN-Fragments und nicht wie in dieser Arbeit mit der CO- und CO₂-Quantenausbeute, was eine Diskussion der Ergebnisse sehr erschwert.

In der Arbeit von North et al. [1997] wurden mit Hilfe der Massenspektroskopie die jeweiligen Photolyseprodukte bei einem Druck von 20 mTorr bestimmt. Man stellte auf den Massen m/e 42 und 43 (CH₃CO) und m/e 54 (OCCN) kein Signal fest, was auf einen kompletten Umsatz in CO, CN und CH₃ schließen ließ. Die Messungen in der vorliegenden Arbeit haben allerdings ergeben, dass bei kleinen Drücken die CO-Quantenausbeute nur bei 33% liegt und nicht bei 100%, die man erwarten würde, wenn alle entstandenen CH₃CO und OCCN-Radikale komplett dissoziieren würden.

Bei der Massenzahl m/e 28, also dort wo man das Kohlenmonoxid erwarten würde, wurde von North et al. [1997] aufgrund des zu hohen Hintergrundes kein CO Signal detektiert. Ihre ermittelte CN-Quantenausbeute lag dagegen bei 91%. Dies bedeutet, dass die Summe der CO- und CO₂-Produktquantenausbeuten aus dieser Arbeit ebenfalls bei 91% liegen müssten unter der Annahme, dass Acetyl zu gleichen Teilen wie CN entsteht. Der in dieser Arbeit gemessene Wert ist allerdings um 1/3 kleiner als die CN-Quantenausbeute von North et al. [1997]. Eine Erklärung für diese Abweichung könnte sein, dass das über die Reaktionskanäle (1) und (2) gebildete CN-Radikal einen großen Teil der eingestrahlten Energie absorbiert und somit das Ergebnis der CO- und CO₂-Quantenausbeuten verfälscht. Die Hauptquelle des Methyl-Signals (m/e = 15) wurde dem Zerfall des Acetylcyanids in die Fragmente CH₃ und OCCN zugeordnet. Die Arbeit von Furlan et al. [2000] ist die zurzeit einzig verfügbare Arbeit, die eine Aussage über das Kohlenmonoxid bzw. das Acetylradikal macht. Die CH₃CO-Quantenausbeute lag bei 9%. Dies widerspricht den Arbeiten von North et al. [1997], und Horowitz et al. [1997], dass der primäre Zerfallskanal der nach CH₃CO + CN (85%) und der sekundäre Kanal der nach CH₃ + OCCN (15%) sei.

4.4 Photolyse von Essigsäure

Die Messungen der druckabhängigen CO- und CO₂-Quantenausbeuten bei der Photolyse von Essigsäure bei den Wellenlängen 193 nm und 248 nm soll Aufschluss über die folgenden Reaktionskanäle bringen.



Die Aktivierungsenergie für den Reaktionskanal (1) liegt dabei zwischen 259 bis 303 kJ/mol, die für den Reaktionskanal (2) bei 272 bis 303 kJ/mol [Longfellow und Lee, 1995].

Die Kanäle (3) und (4) führen bei der Photolyse mit einer Wellenlänge von 193 nm direkt zu den Endprodukten CO, CH₃ und OH (Kanal(5)) weiter. Eine Trennung der beiden Kanäle allein über die ermittelten CO-Produktquantenausbeuten ist nicht möglich.

Das CH₃CO-Molekül aus dem Reaktionskanal (4) kann, wie bereits in den vorherigen Kapiteln, durch die Zugabe von Sauerstoff bestimmt werden.

Die in Abbildung 4.4.1 dargestellten Zerfallskanäle und Bindungsenthalpien ΔH_f wurden von den Arbeiten Fang et al. [2000], Naik et al. [2001] und Hunnicutt et al. [1989] bestätigt.

In Abbildung 4.4.1 sind die möglichen Zerfallskanäle bei der Photolyse von Essigsäure bei den Photolysewellenlängen 355, 308, 248 und 193 nm dargestellt.

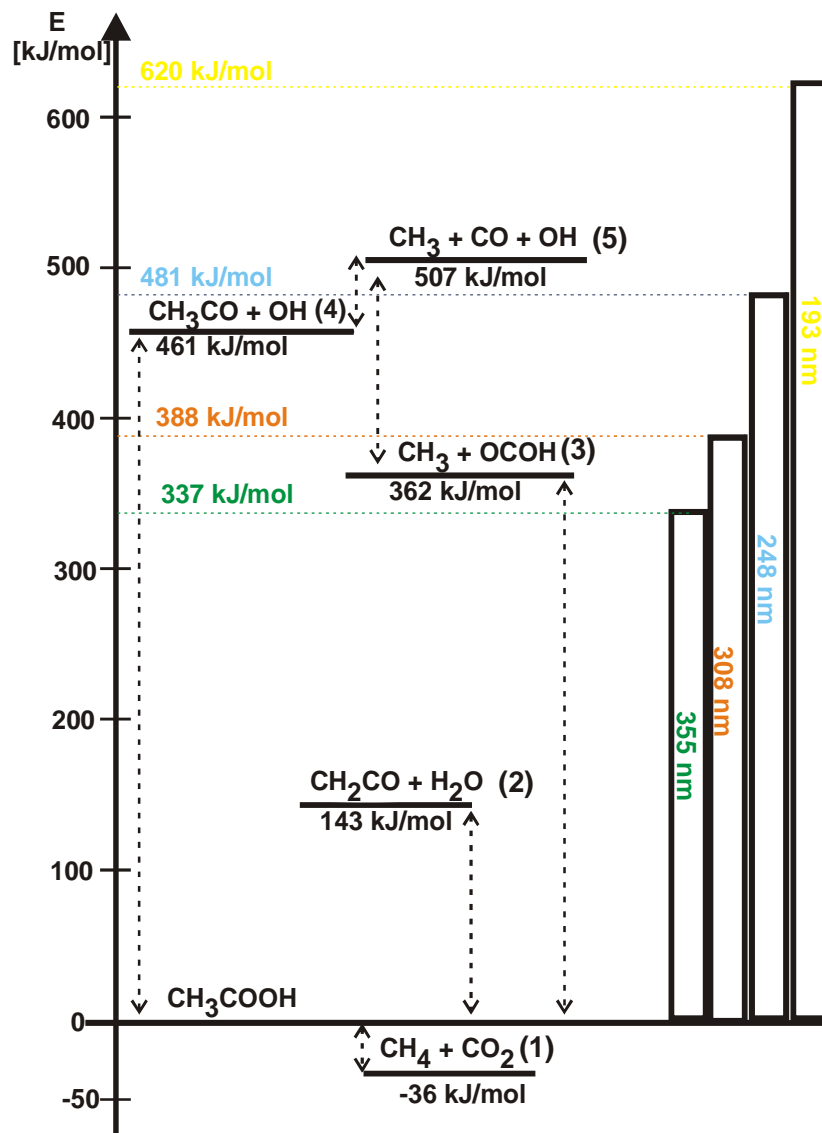


Abbildung 4.4.1 Mögliche Zerfallkanäle bei der Photolyse von Essigsäure bei den Photolysewellenlängen 248, 308 und 193 nm

4.4.1 Druckabhängigkeit der CO - und CO_2 -Quantenausbeute bei 193 und 248 nm

Die Photolyse der Essigsäure bei den Wellenlängen 308 und 355 nm führt nicht zur CO_2 -Bildung. Dies könnte bedeuten, dass die Essigsäuremoleküle in CH_2CO und Wasser (Kanal 2) zerfallen.

Zur Untersuchung der CO₂-Quantenausbeute des Reaktionskanals (1) wurden bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm der Druck über einem Bereich von 50-800 mbar des zu photolisierenden Essigsäure/N₂-Gasgemisches variiert (siehe Abbildung 4.4.1.1). Die Gesamtphotolyseenergie lag bei ca. 200 mJ. Der prozentuale Anteil der Essigsäure lag im Gasgemisch bei 0,31%.

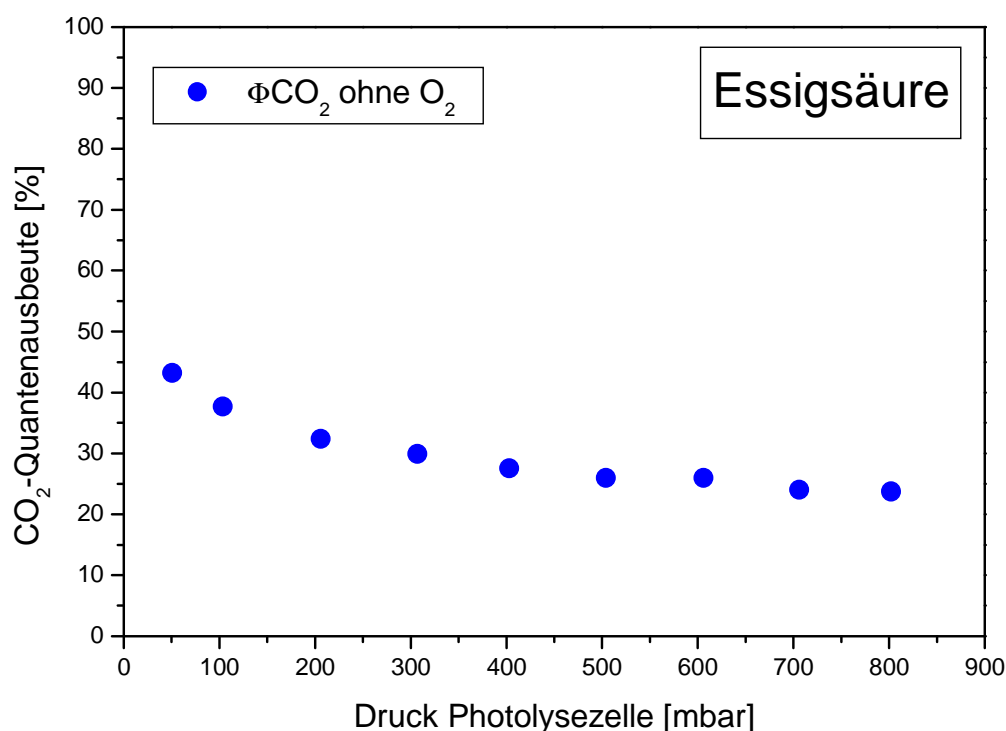


Abbildung 4.4.1.1 CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm, N₂ als Badgas

Wie in Abbildung 4.4.1.1 zu erkennen ist, nimmt die CO₂-Quantenausbeute bei 50 mbar und 44% mit steigendem Gesamtdruck nach 800 mbar mit 24% hin ab. Die Abnahme der CO₂-Quantenausbeuten lässt auf eine kurze Lebensdauer der angeregten Essigsäuremoleküle schließen, die, bevor sie durch stoßinduzierte

Deaktivierung wieder in den Grundzustand versetzt werden können, in Methan und Kohlendioxid zerfallen. Diese Versuchsreihe wurde bei gleichen Messbedingungen bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm wiederholt und zum Vergleich zusammen in Abbildung 4.4.1.2 gegen den Gesamtdruck aufgetragen.

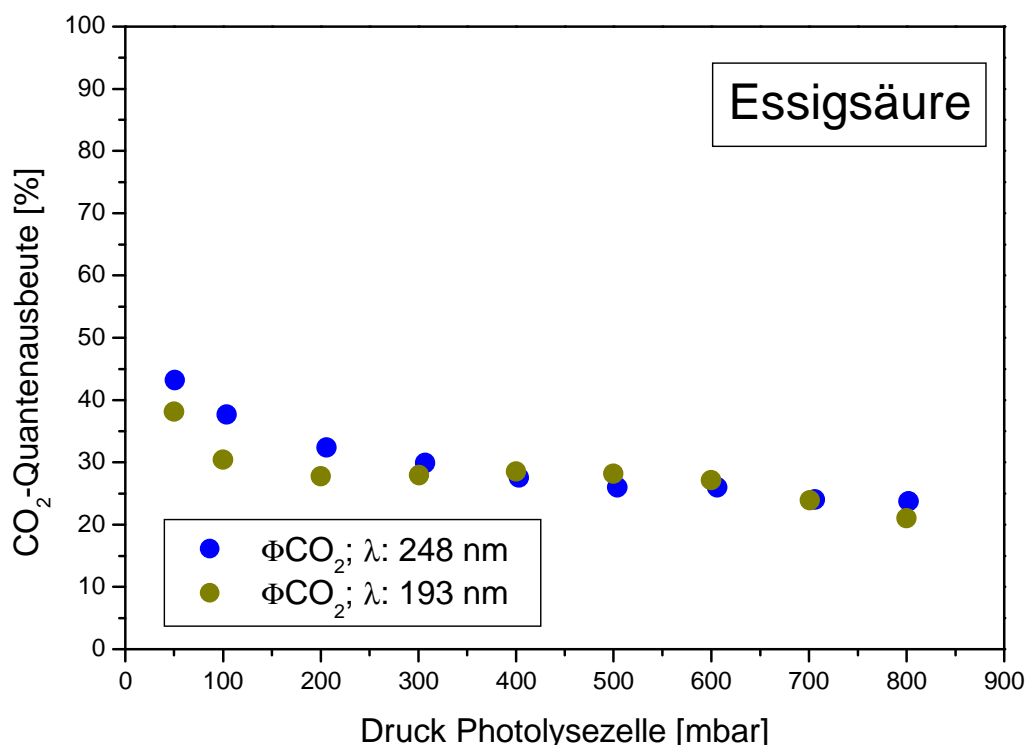


Abbildung 4.4.1.2 CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei den Photolysewellen 248 und 193 nm, N₂ als Badgas

Die Photolyse der Essigsäure bei einer Wellenlänge von 193 nm, im Vergleich zu den Produktquantenausbeuten bei 248 nm, ergibt keine Änderung in den CO₂-Quantenausbeuten über einen Gesamtdruckbereich von 50-800 mbar. Dies bedeutet, dass die eingestrahelte Energie von 481 kJ/mol bei einer Wellenlänge von 248 nm ausreicht, um alle CO₂-Quantenausbeuten aus Reaktionskanal (1) darzustellen. Die Wellenlänge von 248 nm reicht jedoch nicht aus, um entstandene CH₃CO-Moleküle in einem zweiten Zerfallsschritt (5) in messbare Mengen an CO zu überführen.

Zur genaueren Untersuchung der Reaktionskanäle (3) und (4) wurde die Quantenausbeute von CO bei den gleichen Messbedingungen wie bereits im vorherigen Experiment durchgeführt (Abbildung 4.4.1.3). Die Ermittlung der CO₂-Produktquantenausbeute erfolgte diesmal in Anwesenheit von Sauerstoff als Badgas.

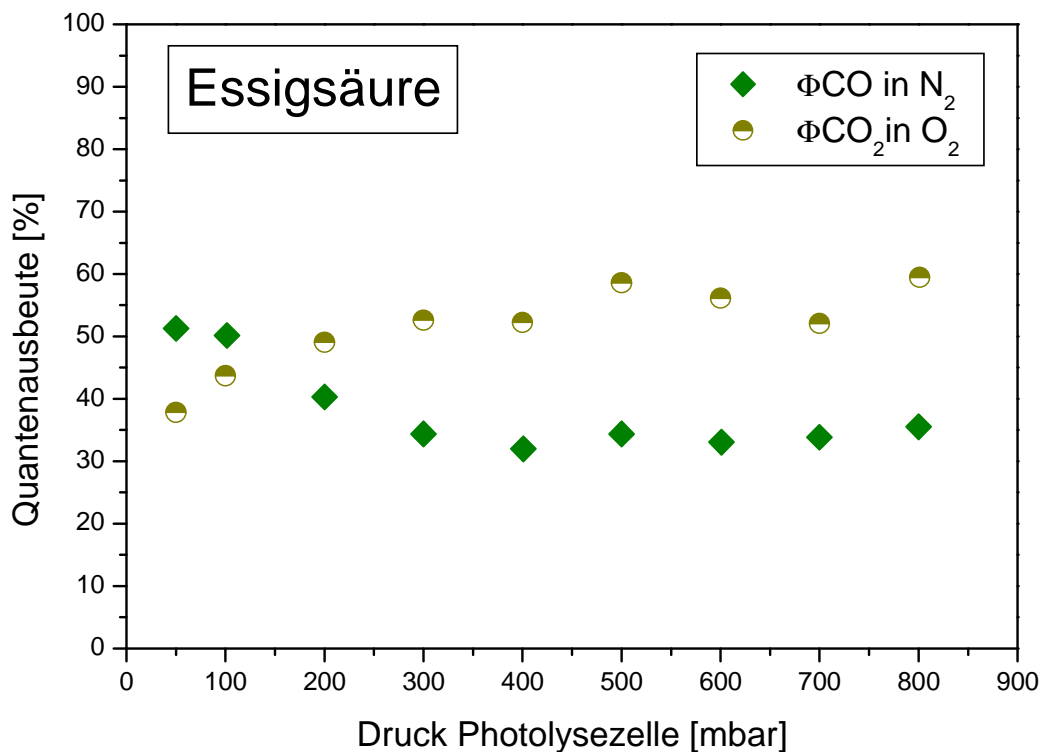


Abbildung 4.4.1.3 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm, CO-Quantenausbeute: N₂ als Badgas, CO₂-Quantenausbeute: O₂ als Badgas

Die Gesamtphotolyseenergie dieser Messreihe lag bei ca. 350 mJ. Die Teilchendichte lag über dem gemessenen Druckbereich zwischen $2.76 \cdot 10^{15}$ (50 mbar) und $4.42 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die CO₂-Quantenausbeuten steigen bei Anwesenheit von Sauerstoff mit zunehmendem Druck von 38% (50 mbar) auf 60% (800 mbar) an (Abbildung 4.1.1.3). Diese Messung beinhaltet die CO₂ Moleküle aus den Reaktionskanälen (1) und (4).

Zur Bestimmung der CO₂-Quantenausbeuten, die aus der Reaktion des Acetyl-Radikals mit dem vorhandenen Sauerstoff stammen, müssen die gemessenen CO₂-Ausbeuten von den CO₂-Quantenausbeuten aus dem Reaktionskanal (1) (Abbildung 4.4.1.2) subtrahiert werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 4.4.1.4 dargestellt.

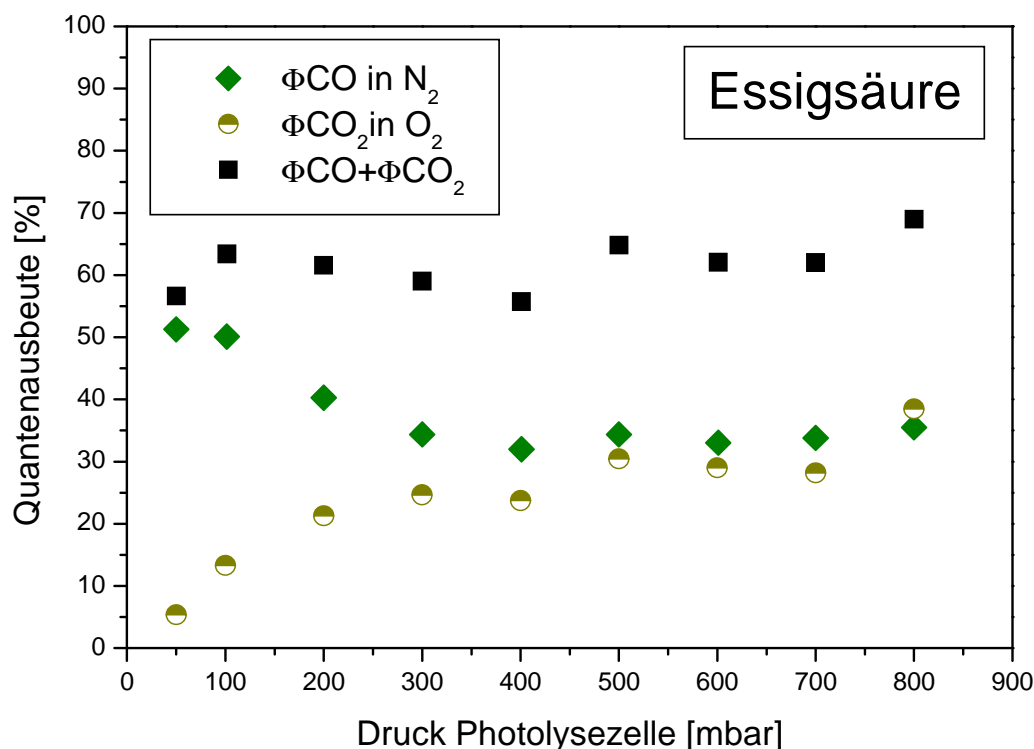


Abbildung 4.4.1.4 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm, CO-Quantenausbeute: N₂ als Badgas, CO₂-Quantenausbeute: O₂ als Badgas

Die CO-Quantenausbeute nimmt in einem Druckbereich von 50 bis 400 mbar von 52 auf 32% ab. Dies weist auf eine zunehmende „Löschung“ der angeregten Acetyl und COOH-Radikale hin, bevor diese in einem weiteren Reaktionsschritt zu Methyl und CO bzw. Hydroxyl und CO zerfallen können.

Bei den Drücken zwischen 500 und 800 mbar bleibt die Produktquantenausbeute von Kohlendioxid bei 32% konstant, d. h. die Stoßhäufigkeit der Badgasmoleküle hat keinen Einfluss auf CO-Quantenausbeuten.

Die CO₂-Quantenausbeuten steigen bei Anwesenheit von Sauerstoff mit zunehmendem Druck von 5,4% (50 mbar) auf 39% (800 mbar) an (Abbildung 4.1.1.2). Über die bereits besprochene Sekundärchemie deutet dies auf die Reaktion des Acetylradikals, mit Sauerstoff zu CO₂ und Methyl hin. Dies beschreibt somit allein den Zerfallskanal (4). Die Summe der CO und der bei Anwesenheit von Sauerstoff gebildeten CO₂-Quantenausbeute ergibt über den gesamten Druckbereich eine konstante primäre Quantenausbeute von 0,64 bzw. 64%.

4.4.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion

Es wurden für die Essigsäure in dem in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängenbereich keine CO- und CO₂-Produktquantenausbeuten ermittelt. In der Arbeit von Blake and Johnson [1969] wurden bei der thermochemischen Zersetzung der Essigsäure nur Wasser und Kohlendioxid als Endprodukte ermittelt. CO und OH-Radikale wurden nicht gefunden.

Jedes Gasgemisch mit Essigsäure hat ein Monomer- und Dimeranteil. Dieser Anteil ist abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der Essigsäure. In dieser Arbeit wurde bei großen Drücken photolysiert, was einen Monomeranteil der Essigsäure in der Gasphase fast gänzlich ausschließt.

Die Arbeiten von Hunnicutt et al. [1991] wurden bei einem Druck von 60 mTorr bei Raumtemperatur durchgeführt, was einen Anteil von 93% Monomer und 7% Dimer zur Folge hatte. In der Arbeit von Chao et al. [1978] wurde bei einem Druck von 100 mTorr und Raumtemperatur ein Monomeranteil von 87 % gemessen.

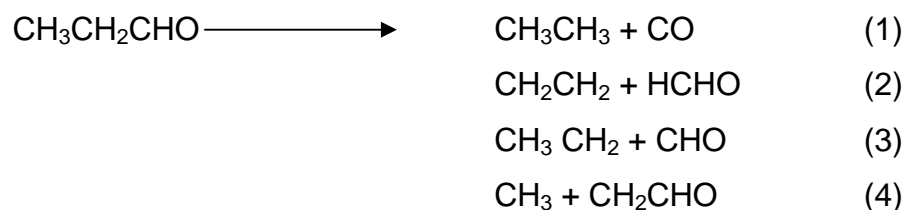
In der Arbeit von Singleton et al. [1990] wurde eine OH-Quantenausbeute bei der Photolyse von Essigsäure als reines Monomer von 0,55 bzw. 55% und als reines Dimer von 0,04 bzw. 4% bestimmt.

Die Summe aus den in dieser Arbeit ermittelten CO und CO₂-Quantenausbeuten ergab eine primäre Quantenausbeute von 0,64% bzw. 64%. In den restlichen 36% sind die bei der Photolyse von Essigsäure bei einer Wellenlänge von 193 nm entstandenen Produkte H₂O, CH₃ und OH enthalten.

In den Arbeiten von Hunnicutt et al. [1989], Naik et al. [2001], Fang et al. [2002] und Kwoen et al., [2001] wird der Zerfallkanal (4) als der dominante Photolysekanal beschrieben. Betrachtet man die Zunahme der CO₂-Quantenausbeute bei Anwesenheit von Sauerstoff über den gesamten Druckbereich von 38% zu 60 %, lässt sich das bestätigen.

4.5 Photolyse von Propionaldehyd

Die Ermittlung der druckabhängigen CO und CO₂-Quantenausbeuten bei der Photolyse von Propanal bei einer Wellenlänge von 248 nm sollen Aufschluss über die folgenden möglichen Reaktionskanäle geben.



Der Photolysekanal (1) ist wie bereits beim Acetaldehyd der einzige Reaktionskanal für eine direkte CO-Quelle (keine Zwischenprodukte (CH_3CO ; CHO) oder sekundäre Chemieprozesse ($\text{CHO} + \text{O}_2$)). Die Entstehung des Kohlenmonoxids erfolgt jedoch nicht über die Radikalchemie, sondern über eine intramolekulare Umlagerung. Der Zerfallskanal (2) beschreibt einen Prozess, der thermodynamisch möglich ist, jedoch eine sehr hohe Aktivierungsenergie benötigt. Mit dem Entstehen von Formaldehyd ist eine weitere Substanz vorhanden, die durch Photolyse eine weitere CO-Quelle darstellt (siehe Abbildung 4.5.1).

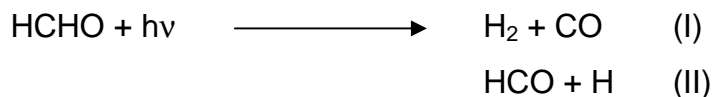


Abbildung 4.5.1 Mögliche Reaktionskanäle bei der Photolyse von Formaldehyd

Der Photolysekanal (3) besitzt eine Energiebarriere, die zwischen 376 kJ/mol [Metha et al., 2002] und 372 kJ/mol [Terentis et al., 1995] liegt. Dies macht somit eine genaue Untersuchung des Reaktionspfades mit Hilfe der CO-Produktquantenausbeuten bei den Photolysewellenlängen 355 und 308 nm nicht möglich.

Der vierte und letzte Zerfallskanal (4) kann durch weitere Photolyse des CH_2CHO -Radikals (die Photolysekanäle müssten denen des Acetaldehyd entsprechen) und anschließender Sekundärchemie mit Sauerstoff CO_2 -Moleküle erzeugen (analog zu Abbildung 4.1.1.2).

Die Bildung eines Propionylradikals durch die Photolyse von Propanal bei 248 nm ist nicht möglich. In Abbildung 4.5.2 sind die möglichen Zerfallskanäle bei der Photolyse von Propanal bei den Photolysewellenlängen 355, 308, 248 und 193 nm dargestellt.

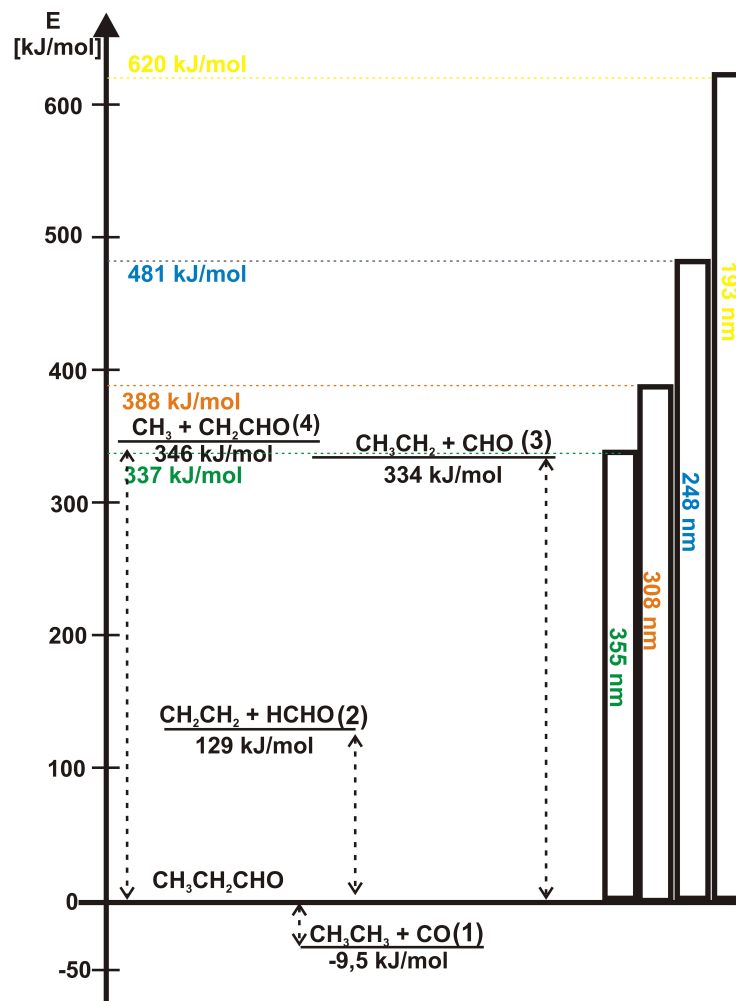


Abbildung 4.5.2 Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Propanal

4.5.1 Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeute bei 248 nm

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Gesamtdruckes der Gasmischung auf die CO- und CO₂-Produktquantenausbeuten, wurde bei der Photolyse von Propanal mit einer Wellenlänge von 248 nm gearbeitet.

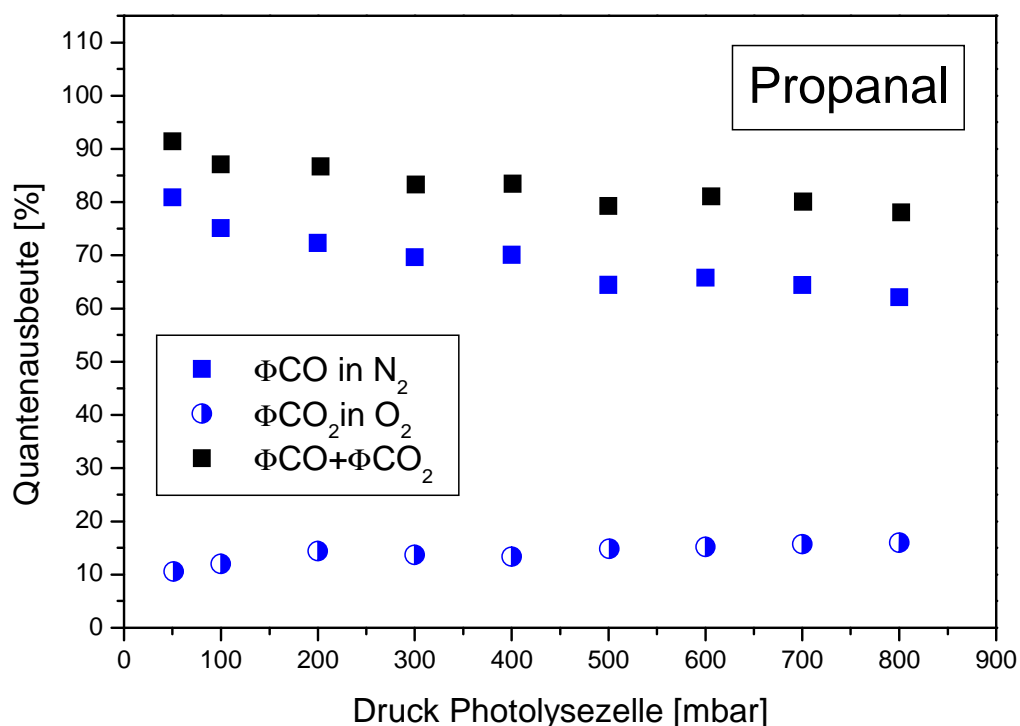


Abbildung 4.5.1.1 CO- und CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Propanal in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm. CO-Messung: N₂ als Badgas (100%), CO₂-Messung: O₂ als Badgas (100%)

Die zur Photolyse des Propanals aufgebrauchte Gesamtenergie lag bei ca. 500 mJ. Die Teilchenanzahl des Propanals in der zu photolisierenden Gasmischung lag zwischen $5.50 \cdot 10^{15}$ und $8.61 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die CO-Quantenausbeute sinkt mit steigendem Druck von 91% bei 50 mbar auf 62% bei 800 mbar. Im Gegensatz zu der CO-

Quantenausbeute des Acetaldehyds (Kapitel 4.2.1) ist hier eine klare Abhängigkeit in den Produktquantenausbeuten bei steigendem Gesamtdruck während der Photolyse zu erkennen. Diese Abnahme lässt sich durch die stossinduzierte Deaktivierung der angeregten Propanalmoleküle und die Löschung der CHO-Radikale erklären.

Die CO₂-Quantenausbeute, die nur über die Sekundärchemie zustande kommen kann (siehe Abbildung 4.5.1.1), steigt über den gesamten vermessenen Druckbereich leicht an (50 mbar; 11%, 800 mbar 16%). Die entstehenden CO₂-Moleküle können nur durch die weitere Photolyse des CH₂CHO-Radikals aus dem Reaktionskanal (4) und anschließender Reaktion mit dem vorhandenen Sauerstoff stammen (analog der Acetylchemie). Die geringe CO₂-Quantenausbeute bedeutet, dass die Reaktion nach Kanal (4) sehr gering ist. Bestätigt wird dies durch die Arbeit von Chen and Zhu [2001], in der bei einer Wellenlänge von 313 nm keine Endprodukte aus dem Zerfallskanal (4) gemessen wurden.

Die Summe der CO und CO₂-Produktquantenausbeuten sinkt von 91% bei 50 mbar auf 79% bei 800 mbar ab. Dass die primäre Quantenausbeute nicht eins entspricht, liegt an den Zerfallskanälen, bei denen kein CO oder CO₂ entsteht und so nicht untersucht werden können. Auch die Produkte, die über sekundäre Prozesse entstehen können, können ein Grund für die geringe primäre Quantenausbeute sein. Die sekundären Prozesse werden im Kapitel 4.5.2 genauer erläutert.

4.5.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion

In allen Arbeiten, auf die im Laufe dieses Kapitels noch näher eingegangen wird, sind bei der Photolyse von Propanal aus den in Abbildung 4.5.2 dargestellten vier möglichen primären Reaktionskanälen, die Kanäle (1) und (3) die Hauptzerfallskanäle (Blacet and Crane [1954], Shepson and Heicklen [1982], Heicklen et al. [1986], Metha et al. [2002]). Kanal (3) bezeichnet man als Radikalkanal (da CHO und CH₃CH₂-Radikale entstehen) und Kanal (1) ist ein sogenannter Molekularkanal

bedingt durch die Bildung von Ethan und Kohlenmonoxid (Metha et al. [2002]). Eine der ersten Arbeiten, die sich mit der Photolyse von Propanal und deren Photolysefragmenten beschäftigt hat, ist von Leighton and Blacet [1932].

Ein direkter Vergleich der druckabhängigen CO und CO₂-Quantenausbeuten bei der Photolyse von Propanal mit anderen über die Jahre veröffentlichten Arbeiten ist leider aufgrund der verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen nicht möglich. Am ehesten lassen sich die Ergebnisse dieser Arbeit mit den druckabhängigen CO-Quantenausbeuten aus den Arbeiten von Heicklen et al. [1986] und Shepson and Heicklen [1982] bei der Photolysewellenlänge von 254 nm vergleichen. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit und den Arbeiten von Heicklen et al. [1986] und Shepson and Heicklen [1982] sind in Abbildung 4.5.2.1 dargestellt.

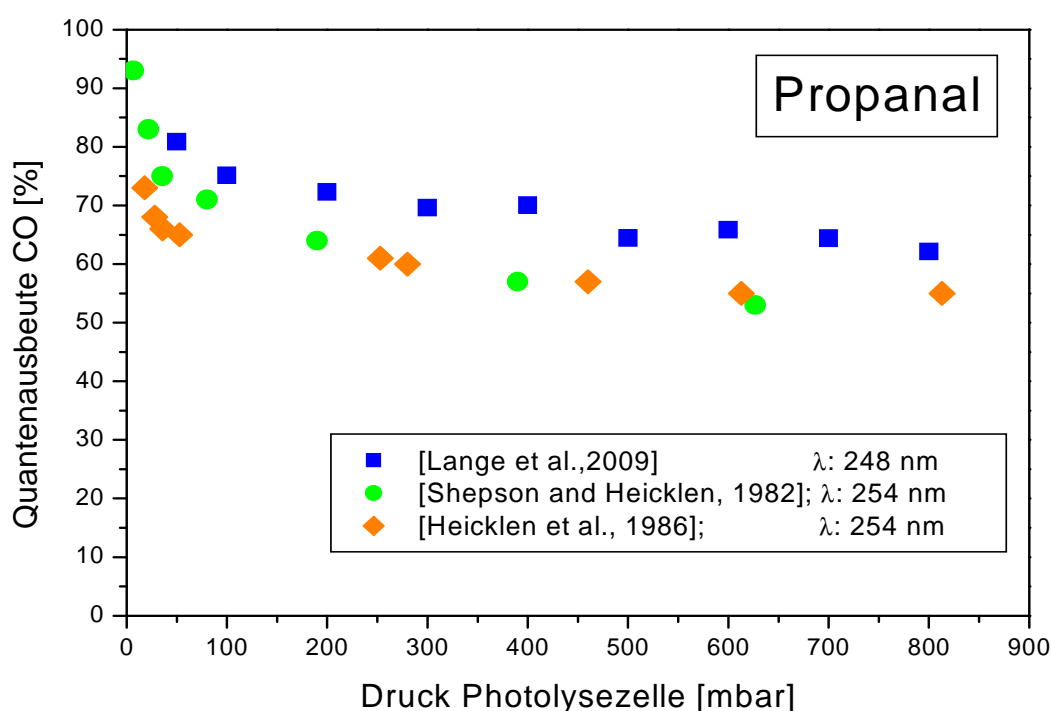


Abbildung 4.5.2.1 Vergleich der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeute bei 254 nm von den Arbeiten Shepson and Heicklen [1982] und Heicklen et al. [1986] und dieser Arbeit bei der Photolysewellenlänge 248 nm

In der Arbeit Shepson and Heicklen [1982] wurde das Propanal bei den Wellenlängen 334, 326, 313, 302, 280 und 254 nm über einem Druckbereich von 5 bis 850 mbar in Anwesenheit von getrockneter Luft photolysiert.

In der Arbeit von Heicklen et al. [1986] wurde bei den Wellenlängen 253, 313 und 334 nm in Anwesenheit von Sauerstoff das Propionaldehyd photolysiert. Durch die Zugabe von Sauerstoff oder Luft werden alle vorhandenen CHO-Radikale, die bei der Photolyse entstehen, in CO umgewandelt (siehe Kapitel 4.2.1). Die Ergebnisse der druckabhängigen CO-Quantenausbeuten der beiden Arbeiten und dieser, stimmen innerhalb der Fehlertoleranzen miteinander überein. Dies bedeutet, dass die bei einer Wellenlänge von 248 nm eingestrahlte Energie von 481 kJ/mol ausreicht, um alle entstandenen CHO-Radikale in Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu überführen.

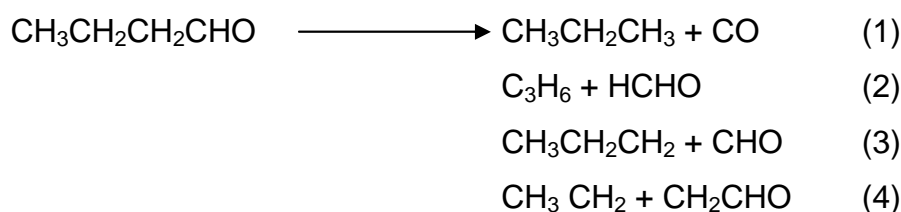
In der Arbeit von Blacet and Crane [1954] wurde reines Propanal bei den Wellenlängen 238 und 187 nm bei einem Druck von 267 mbar photolysiert. Die Quantenausbeuten liegen bei 91% und 137% für die Wellenlängen 238 und 183 nm.

Der Wert für die CO-Produktquantenausbeute bei der Wellenlänge von 238 nm liegt deutlich höher als der ermittelte Wert in dieser Arbeit von 73% bei einer Wellenlänge von 248 nm, obwohl nur 22 kJ/mol mehr an Energie zum Photolysieren eingesetzt wurden. Weitere CO-Quantenausbeuten wurden in der Arbeit von Blacet and Pitts [1951] für die Photolysewellenlängen 334, 313, 280, 265, 254 und 238 nm und einem Temperaturbereich von 23-175°C bestimmt. Bei einem Photolysedruck von 267 mbar wurde für die beiden Wellenlängen 254 und 238 nm eine CO-Produktquantenausbeute von 88 und 91% ermittelt. Die Quantenausbeute bei einer Wellenlänge von 254 nm liegt weit über den Ergebnissen aus den Arbeiten von Shepson and Heicklen [1982], Heicklen et al. [1986] und dieser Arbeit. Die von Blacet and Pitts [1951] ermittelte CH₄-Produktquantenausbeute von 8% bei einer Wellenlänge von 238 nm kann nur aus dem primären Zerfallskanal (4) stammen. Diese ist unter Berücksichtigung des apparativen Fehlers in guter Übereinstimmung mit den in

dieser Arbeit ermittelten CO₂-Quantenausbeuten, die ebenfalls nur durch die weitere Reaktion des CH₂CHO und anschließender Reaktion mit Sauerstoff aus dem Reaktionspfad (4) entstanden sein können.

4.6 Photolyse von Butyraldehyd

Die Bestimmung der druckabhängigen CO- und CO₂-Quantenausbeuten bei der Photolyse von Butanal bei einer Wellenlänge von 248 nm soll Aufschluss über die in folgenden möglichen Reaktionskanäle geben.



Der Photolysekanal (1) ist wie zuvor beim Acetaldehyd und Propanal der einzige Reaktionskanal für eine direkte CO-Quelle. Die Entstehung des Kohlenmonoxids erfolgt jedoch nicht über die Radikalchemie, sondern über eine intramolekulare Umlagerung.

Betrachtet man die möglichen photolytischen Zerfallskanäle des Propanals (Abbildung 4.5.1) und des Butyraldehyd (Abbildung 4.6.1) so erkennt man, dass die Dissoziationsenergien trotz der zusätzlichen CH₃-Gruppe bis auf wenige kJ/mol identisch sind. Dies müsste eine gleiche CO- und CO₂-Quantenausbeute zur Folge haben. Die Diskussion zur Abhängigkeit der Kettenlängen des jeweiligen Aldehyds auf die CO- und CO₂-Produktquantenausbeuten erfolgt in Kapitel 4.7.

In Abbildung 4.5.2 sind die möglichen Zerfallskanäle bei der Photolyse von Butanal bei den Photolysewellenlängen 355, 308, 248 und 193 nm dargestellt.

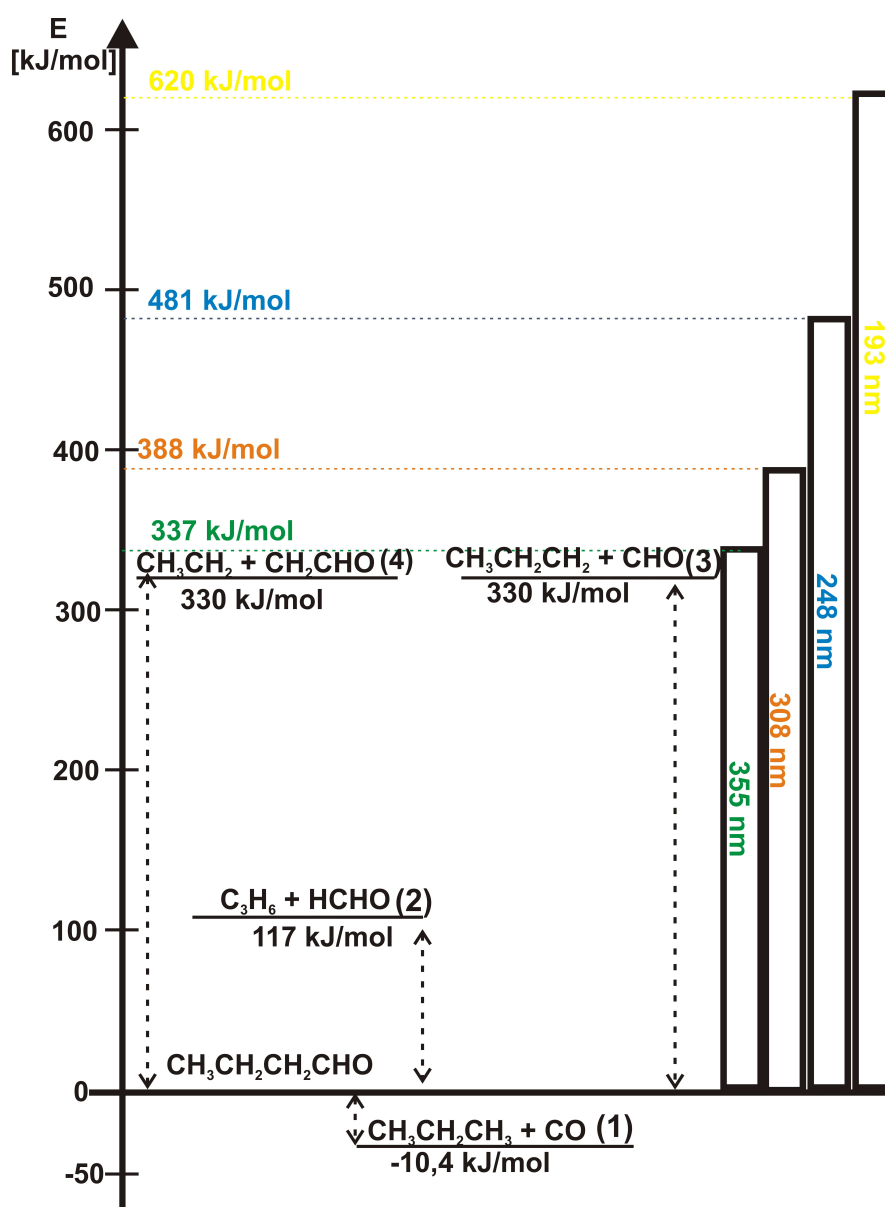


Abbildung 4.6.1 Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Butyraldehyd

4.6.1 Druckabhängigkeit der CO - und CO_2 -Quantenausbeute bei 248 nm

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der CO - und CO_2 -Quantenausbeuten bei der Photolyse von Butyraldehyd wurde in den folgenden Messungen über einen Druckbereich von 50-800 mbar und einer Wellenlänge von 248 nm gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6.1.1 grafisch dargestellt.

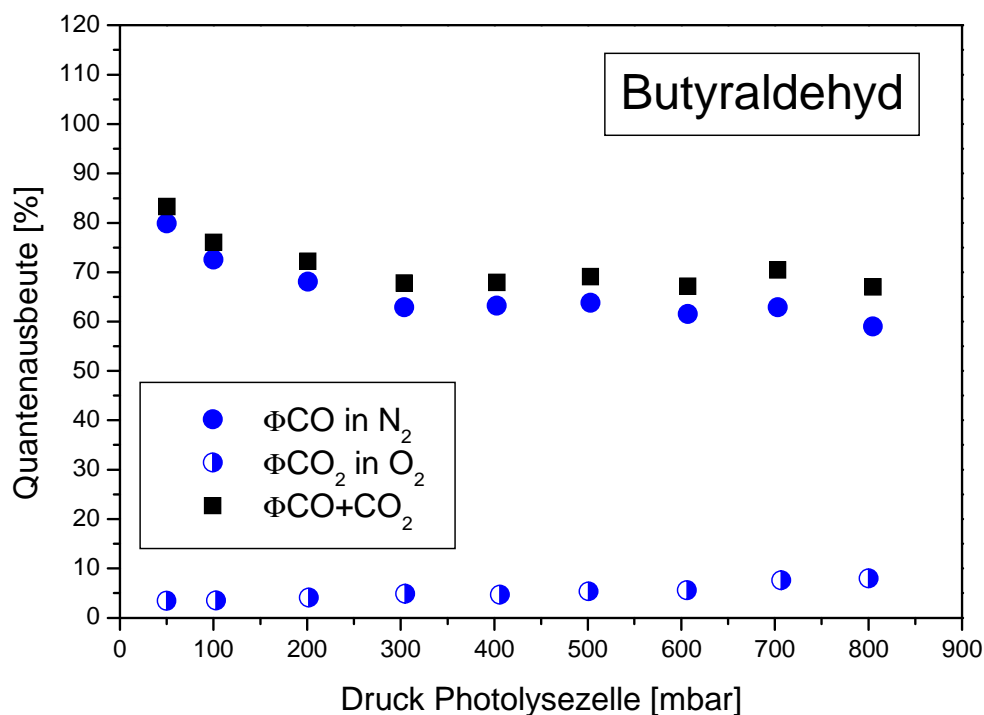


Abbildung 4.6.1.1 CO- und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse von Butanal in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm, CO-Quantenausbeute: N₂ als Badgas, CO₂-Quantenausbeute: O₂ als Badgas

Die Teilchenanzahl des Butanals in der Photolysemischung lag für den Druckbereich von 50-800 mbar zwischen $3.83 \cdot 10^{15}$ - $6.04 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Analog zu den vorherigen Kapiteln nimmt auch hier mit steigendem Druck der zu photolisierenden Gasmischung aus Butanal und Stickstoff die CO-Quantenausbeute ab (50 mbar: 79%; 800 mbar: 58%). Die Abnahme lässt sich wie bereits beim Propanal durch die stossinduzierte Desaktivierung der angeregten Butyraldehydmoleküle erklären.

Die CO₂-Produktquantenausbeuten sind über den gesamten Druckbereich gesehen sehr klein und nehmen auch mit steigendem Druck kaum zu (bei 50 mbar; 3,4%, 800 mbar 8%). Die Summe aus den CO- und CO₂-Quantenausbeuten nehmen wie die CO-Produktquantenausbeuten mit steigendem Druck von 84,4% zu 68% hin ab.

4.6.2 Vergleich mit Literaturergebnissen und Diskussion

Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit der Photolyse des Butyraldehyds bei großen Wellenlängen (313 nm Förgeteg et al. [1979], 280-330 nm, Chen and Zhu [2002], Heicklen et al. [1986]), was einen direkten Vergleich mit den CO- und CO₂-Ausbeuten in dieser Arbeit unmöglich macht. Die einzigen Arbeiten, die sich in der Nähe der Photolysewellenlänge von 248 nm befinden, sind die Arbeiten von Leighton et al. [1937] (Wellenlängenbereich 313-254 nm) und Blacet and Crane [1954] (Wellenlängen: 183 und 238 nm). Die CO-Quantenausbeuten aus den Arbeiten von Blacet and Crane [1954], Leighton et al. [1937] und dieser Arbeit sind in Abbildung 4.6.2.1 grafisch gegen den Gesamtphotolysedruck aufgetragen.

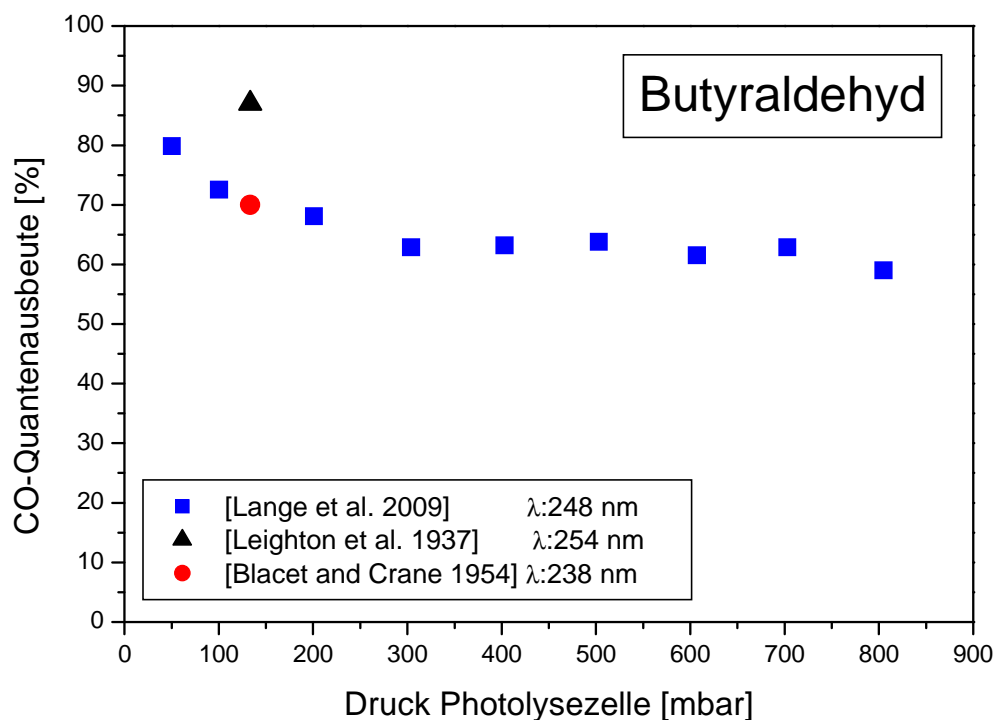


Abbildung 4.6.2.1 Vergleich der CO-Quantenausbeute von Leighton et al. [1937], Blacet and Crane [1954] und dieser Arbeit

Es ist zu erkennen, dass die CO-Quantenausbeuten aus der Arbeit von Leighton et al. [1937] weit höher liegen als die Quantenausbeuten von Blacet and Crane [1954] und dieser Arbeit, obwohl bei einer größeren Wellenlänge gemessen wurde. Die CO-Quantenausbeute von Blacet and Crane [1954] liegt genau auf dem Verlauf der ermittelten druckabhängigen CO-Ausbeuten aus dieser Arbeit. Bei Blacet and Crane [1954] wurde jedoch mit kleineren Wellenlängen, also mit mehr Energie, photolysiert, was eigentlich eine höhere CO-Ausbeute erwarten ließe.

4.7. Einfluss der Kettenlänge eines Aldehyds auf die CO- und CO₂-Quantenausbeute

In diesem Kapitel werden die druckabhängigen CO- und CO₂-Produktquantenausbeuten in der Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd unter Berücksichtigung der jeweiligen Kettenlänge betrachtet. In Abbildung 4.7.1 sind die ermittelten CO-Quantenausbeuten für die Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm und über einen Druckbereich von 50 bis 800 mbar aufgetragen.

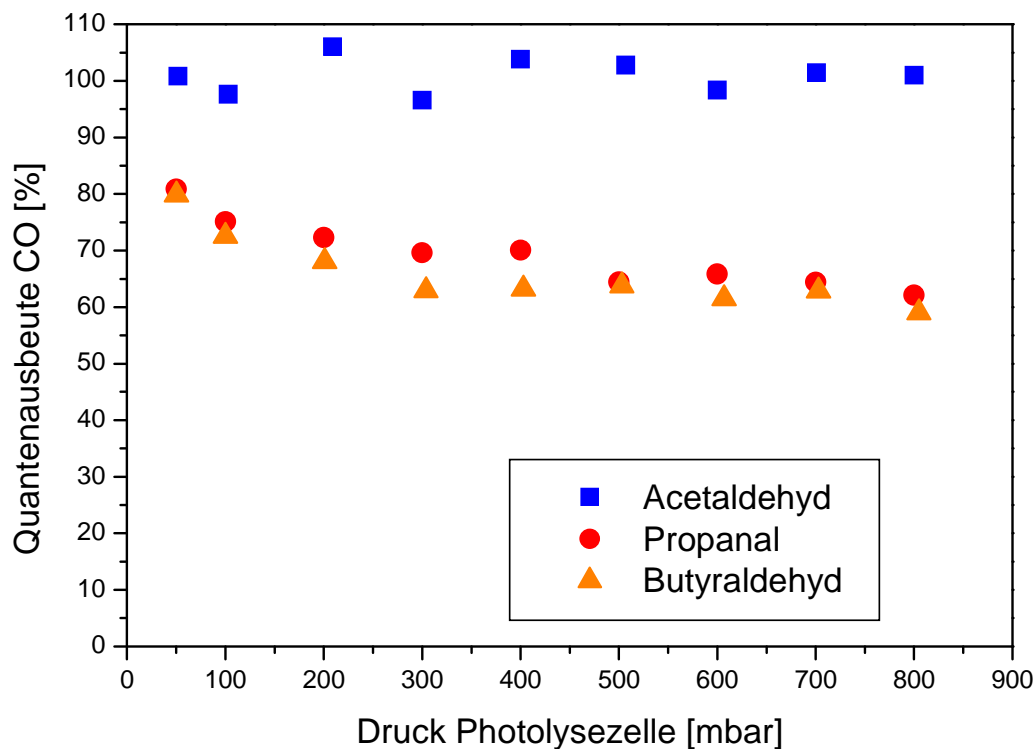


Abbildung 4.7.1 CO-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm

Bei den CO-Ausbeuten des Acetaldehyds ist im Gegensatz zum Propanal und Butanal keine Druckabhängigkeit zu erkennen. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die kurze Lebensdauer des angeregten Acetaldehyds und den sofortigen Zerfall

über die Reaktionskanäle (1), (2) und (3) zum messbaren Kohlenmonoxid (Abbildung 4.2.1). Außerdem liegt die CO-Quantenausbeute beim Acetaldehyd bei kleinen Drücken um 20% und bei größeren Drücken bis zu 40% höher als bei den beiden anderen Aldehyden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass beim Acetaldehyd drei (1, 2 und 3) und bei den beiden anderen nur zwei Zerfallskanäle (1 und 3) als CO-Quellen in Frage kommen. Zwischen dem Propionyl- und Butyraldehyd ist kein Unterschied in den jeweiligen CO-Quantenausbeuten über dem Gesamtdruck erkennbar.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 4.7.1 die Reaktionskanäle eins und drei vom Propanal und Butanal mit den jeweiligen BD-Energien angegeben.

Tabelle 4.7.1 Bindungsdissoziationsenergien für Propanal und Butyraldehyd für die Reaktionskanäle (1) und (3) [Benson, 1976]

Substanz	Zerfallskanal	Abbildung	BDE [kJ/mol]
Propanal	CH ₃ CH ₃ + CO (1)	4.5.2	-9,5
	CH ₃ CH ₂ + CHO (3)		334
Butanal	CH ₃ CH ₂ CH ₃ + CO (1)	4.6.1	-10,4
	CH ₃ CH ₂ CH ₂ + CHO (3)		330

Vergleicht man die berechneten BDE der jeweiligen Reaktionspfade der beiden Substanzen miteinander, so ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Dies bedeutet für die Photolyse bei gleicher Wellenlänge (248nm) auch die gleiche CO-Produktquantenausbeute unter der Voraussetzung, dass die jeweiligen Reaktionskanäle die gleichen Aktivierungsenergien besitzen. In der folgenden Abbildung 4.7.2 sind die CO₂-Quantenausbeuten bei der Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm und über einen Druckbereich von 50 bis 800 mbar aufgetragen.

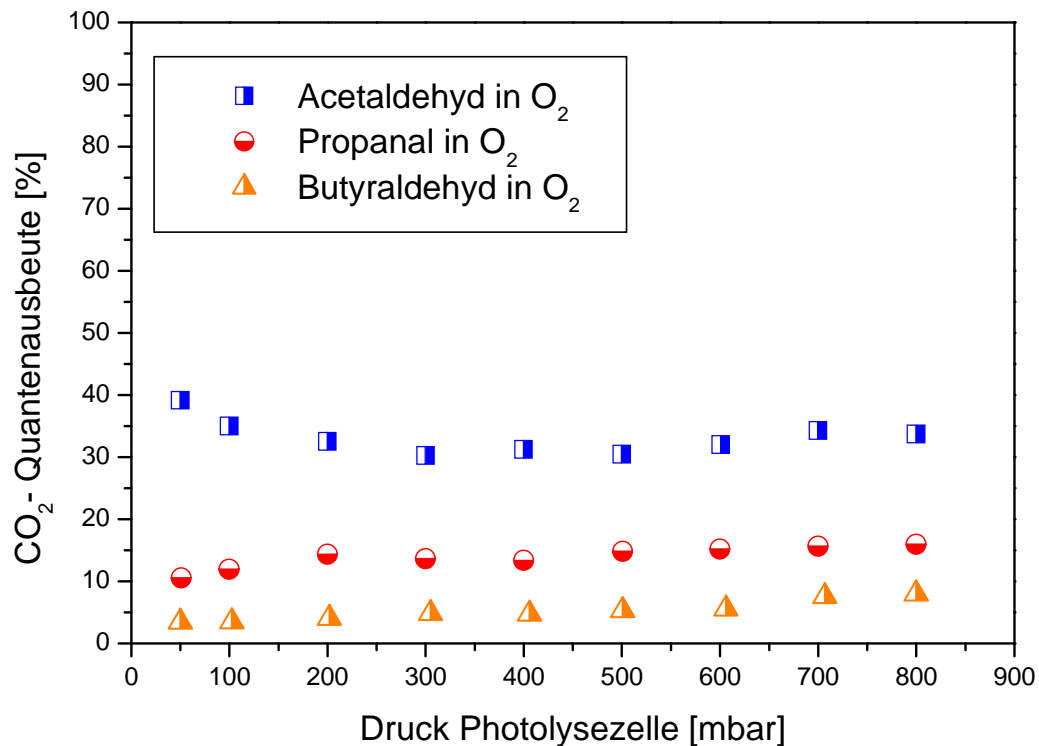


Abbildung 4.7.2 CO₂-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd, Propionylaldehyd und Butyraldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm

Bei allen drei Aldehyden gibt es keinen Reaktionskanal, der über einen primären Zerfallsprozess CO₂ erzeugt (wie z.B. Essigsäure Rkt.-Kanal (1)). Die Photolyse von Acetaldehyd erzeugt durch die Reaktion des Acetylradikals (Kanal (3)) mit Sauerstoff als Einzige ausreichende Mengen an CO₂ (31%). Keiner der Zerfallskanäle der Photolyse von Propionyl und Butyraldehyd erzeugt Fragmente, die mit dem Sauerstoff zu CO₂ reagieren können. Einzig die weitere Photolyse des Fragments CH₂CHO (Propanal und Butanal) samt anschließendem Zerfall zu CH₂CO und H kann mit Sauerstoff zu CO₂ reagieren (Allylchemie).

5. Zeitaufgelöste Messung der CO-Bildung in der Photolyse des Acetons bei 193 und 248 nm bei verschiedenen Drücken

Wie bereits im Kapitel 3.1.3 beschrieben erfolgt das Messen der Änderung der CO-Konzentration über die Zeit direkt über die Änderung einer einzelnen ausgewählten Rotationslinie. Ein Nachteil bei diesen Messungen ist die Abnahme der Empfindlichkeit durch die Verkürzung des Absorptionsweges in der Herriott-Zelle (siehe Abbildung 3.1.3.5). Um dies zu kompensieren, wurde das Verhältnis der Photolysemischung um das zehnfache erhöht (von 0,1% auf 1%). Im ersten Schritt musste überprüft werden, ob die Änderung in der Höhe der Rotationsbande proportional zur Konzentration der CO-Moleküle ist. Dazu wurden 6 Kalibrationsmischungen mit unterschiedlichen Konzentrationen ($2,41 \cdot 10^{12}$ – $1,1 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}) angesetzt. Die erhaltenen Höhen wurden dann gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen (siehe Abbildung 5.1). Diese Messung wurde für einen niedrigen (20 mbar) und einem hohen Druck (500 mbar) durchgeführt.

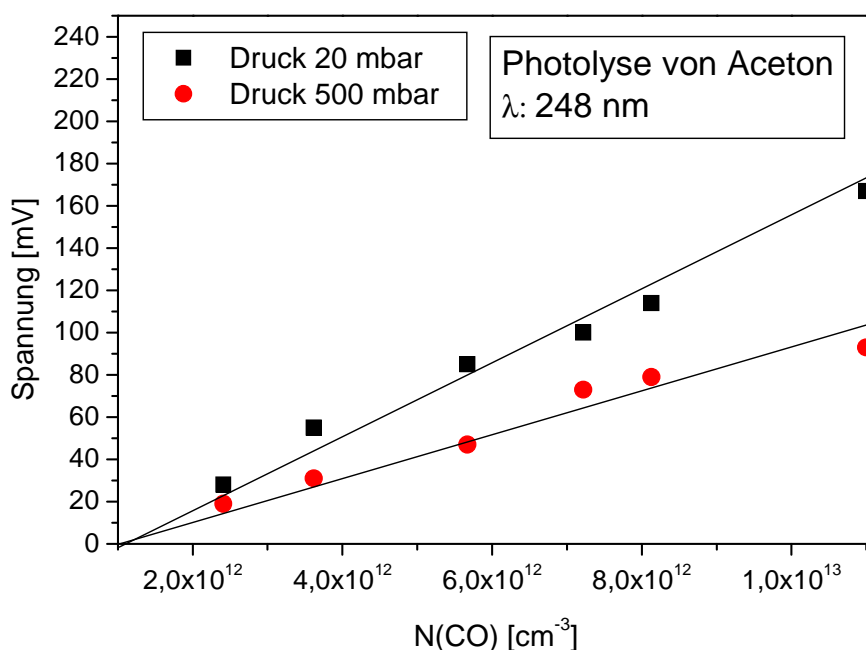


Abbildung 5.1.1 Änderung der Spannung gegen die eingesetzte Konzentration bei den Messdrücken 20 und 500 mbar

Für die beiden Drücke wurden die dazugehörigen Kalibrationsgeraden ermittelt. Es ist zu erkennen, dass mit der Veränderung der Konzentration eine lineare Änderung in der Spannung bzw. der Höhe des Signals eintritt. Dies ermöglichte weitere Messungen im Druckbereich zwischen 20 und 500 mbar. Die Kalibrationsgerade bei höheren Drücken war flacher als bei kleinen Drücken. Das hängt mit der Verbreiterung der Rotationsbanden mit steigendem Druck zusammen.

In der nächsten Messreihe wurde über einem Zeitraum von 3500 ms eine Kaskade von 4 Laserpulsen abgegeben und die Änderung der CO-Konzentration nach jedem Puls aufgenommen (Abbildung 5.1.2).

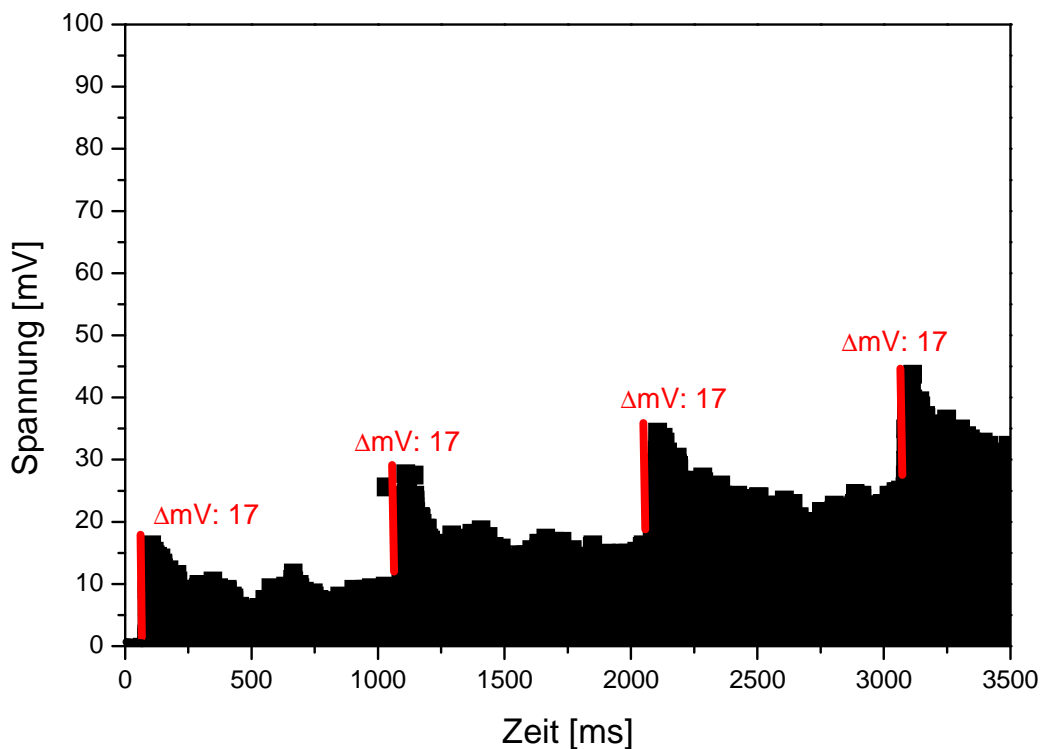


Abbildung 5.1.2 Vierfach-Photolyse einer Acetonmischung bei einer Wellenlänge von 248 nm über einen Zeitraum von 3500 ms

Dieser Versuch sollte beweisen, dass das Photolysieren innerhalb der Herriott-Zelle keinen Einfluss auf das Messverhalten besitzt. Alle vier Konzentrationssprünge hatten die gleiche Höhe ($\Delta mV = 17$), was bedeutet, dass einerseits bei jedem Puls die gleiche Menge CO generiert wurde und andererseits kein Ausbleichen der Photolysemischung eintrat. Dies bedeutet, dass nach jedem Laserpuls neue Acetonmoleküle in den Strahlengang des Excimer-Lasers diffundieren. Außerdem wurde ein nochmaliges Anregen der nach dem ersten Puls entstandenen Photolysefragmente durch den zweiten Excimer-Puls verhindert. Auf weitere Messungen zur Photolyse des Acetons bei einer Wellenlänge von 248 nm wurde aufgrund des schlechten Signal-(17mV) Hintergrund-(500mV) Verhältnisses verzichtet. Dieser Versuch wurde analog bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm durchgeführt. Aufgrund der höheren Energie bei einer Wellenlänge von 193 nm waren die Konzentrationssprünge nach jedem Puls höher. Die Differenz in der Spannung zwischen Hintergrund und Maximum ist, wie bereits bei einer Wellenlänge von 248 nm, identisch ($\Delta mV=180$).

In der folgenden Messreihe wurde in eine Acetonmischung bei einem Druck von 21,6 mbar ein einzelner Puls gegeben. Hierzu wurde über einem Zeitraum von 200 ms vom Pico Rekorder alle 13 μs ein Signal aufgenommen (siehe Abbildung 5.1.3). Der Anteil des Acetons in der Gasmischung (N_2 als Badgas) lag bei 1,2%.

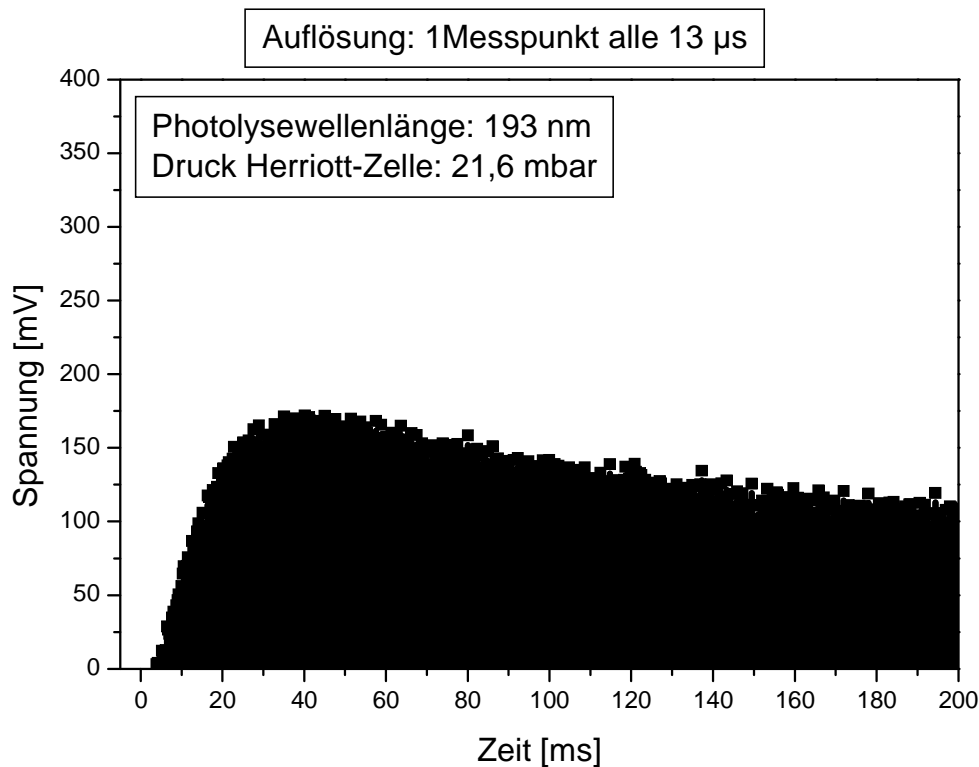


Abbildung 5.1.3 Änderung der CO-Konzentration über eine Zeit von 200 ms einzelner Laserpuls bei einem Druck von 21,6 mbar (Aceton: 1,2%)

In Abbildung 5.1.3 ist zu erkennen, dass die CO-Konzentration fast 40 ms benötigt, bis sie ihr Maximum erreicht und anschließend die Verteilung der CO-Moleküle in der Herriott-Zelle beginnt. Ein Erkennen der Zwischenstufe, sprich die Bildung des Acetylradikals, kann jedoch ausgeschlossen werden. Modellrechnungen [Somnitz et al., 2009] haben ergeben, dass das Acetylradikal innerhalb weniger Millisekunden in Methyl und CO zerfällt. Außerdem würde bei einer solch hohen Energie (620 kJ/mol) das Aceton direkt, ohne das Acetylradikal als Zwischenstufe, in Methyl und CO zerfallen. Eine Erklärung könnte sein, dass durch die hohe Photolyseenergie hochenergetisches, so genanntes „heisses“ CO entstanden ist, das aufgrund des niedrigen Druckes in der Messzelle nur sehr langsam wieder in den

Grundzustand überführt wird. Dies würde bedeuten, dass bei der gleichen Menge an Acetonmolekülen aber eine Erhöhung des Druckes in der Messzelle die Dauer bis zum Erreichen des Maximums kleiner werden muss. Hierzu wurde die Messung bei einem Druck von 500 mbar wiederholt (siehe Abbildung 5.1.4)

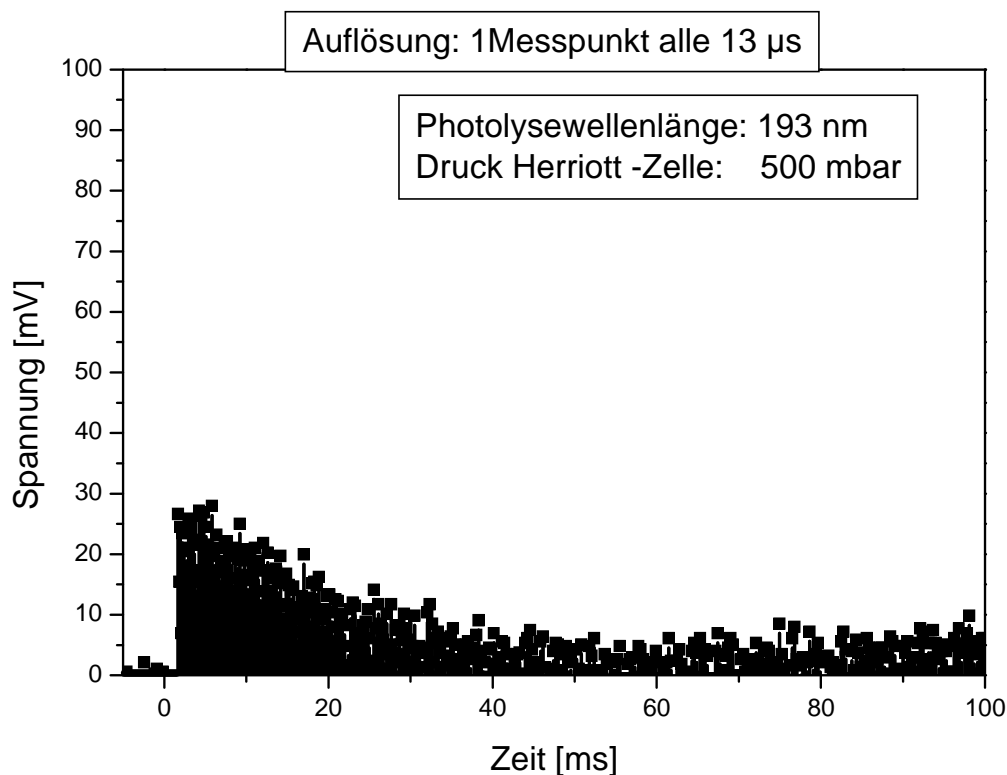


Abbildung 5.1.4 Änderung der CO-Konzentration über eine Zeit von 100 ms einzelner Laserpuls bei einem Druck von 500 mbar (Aceton: 1,2%)

Wie erwartet, wird bei einem größeren Photolysedruck das Maximum ohne erkennbare zeitliche Verzögerung erreicht. Nach 55 ms hat sich ein Gleichgewicht in der Messzelle eingestellt. Dies bedeutet, dass alle entstandenen „heißen“ CO-Moleküle durch Stöße mit den Badgasmolekülen sofort wieder in den Grundzustand versetzt werden.

6. Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit bestimmten Quantenausbeuten der Endprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die mittels UV-Photolyse der gasförmigen Carbonylverbindungen Acetaldehyd, Diacetyl, Propanal, Butanal, Acetylcyanid und Essigsäure entstanden sind, wurden in Abhängigkeit des Badgasdruckes und der Photolysewellenlänge vermessen. Desweiteren wurden zeitaufgelöste Messungen der Bildung des Produktes CO bei der Photolyse von Aceton bei den Wellenlängen 248 und 193 nm und den Badgasdrücken 20 und 500 mbar durchgeführt. Letztere erfolgten unter Verwendung einer hochauflösenden IR-Diodenlaseranlage, die Photolyse der jeweiligen Substanzen erfolgte mit Hilfe eines stationären Excimer-Lasers.

Die Ergebnisse für das Diacetyl zeigen, dass bei der Photolyse mit Wellenlängen von 308 und 248 nm das Molekül in zwei Acetylradikale zerfällt, welche bei ausreichender Überschussenergie spontan unter Freisetzung von messbarem CO zerfallen oder durch stoßinduzierte Deaktivierung vom Badgas thermalisiert werden können. Bei Anwesenheit von Sauerstoff können komplementär die thermalisierten CH_3CO -Radikale über die sogenannte „Acetylchemie“ das messbare Endprodukt CO_2 bilden. Durch die Erhöhung des Photolysedruckes nimmt auch die Menge an thermalisierten Acetylradikalen zu, was einen Abfall in der CO-Quantenausbeute über den gesamten Druckbereich bewirkt. Die CO_2 -Quantenausbeute verhält sich bei der Druck- und Wellenlängenabhängigkeit entgegen der CO-Quantenausbeute, d. h. die Ausbeute steigt mit Erhöhung des Druckes an. Dies würde für die Summe der beiden Produktquantenausbeuten bei ausreichender Überschussenergie eine maximale primäre Quantenausbeute von 2 (1 Diacetyl = 2 CH_3CO) bedeuten. Die ermittelte primäre Quantenausbeute von 1,6 für das Diacetyl beweist, dass die Überschussenergie bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm nicht ausreichend ist, um alle Diacetylmoleküle in die Endprodukte CO und CO_2 zu überführen.

Mit der Zunahme der Wellenlänge von 248 nm auf 308 nm zeigt sich eine stärkere Abnahme in den CO-Quantenausbeute als bei den CO₂-Quantenausbeuten. Die Ursache liegt zum einen an der Abnahme der primären Quantenausbeute und damit die Verringerung des Zerfalls eines Diacetyls in zwei CH₃CO-Radikale, zum anderen in der geringen Überschussenergie, welches einen weiteren Zerfall zu CO nicht begünstigt.

Im Fall des Acetaldehyds müssen drei mögliche Zerfallskanäle berücksichtigt werden, welche durch das Verwenden der Photolysewellenlängen 355, 308 und 248 nm nacheinander untersucht werden. Bei einer Photolysewellenlänge von 355 nm kann das Acetaldehyd aufgrund seiner benötigten Aktivierungsenergie von 246 kJ/mol nur durch thermischen Zerfall in CO und CH₄ übergehen. Die Messung auf Kohlendioxid verlief erwartungsgemäß negativ. Die Photolyse des Acetaldehyds bei einer Wellenlänge von 308 nm ermöglicht neben dem Zerfall in Methan und Kohlenmonoxid einen zweiten Reaktionskanals, in welchem CH₃- und CHO-Radikale gebildet werden. Die Überschussenergie reicht jedoch nicht aus, die CHO-Moleküle in einem zweiten Schritt in Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu zerlegen. Dies bedeutet, dass die gemessene Abnahme in der CO-Quantenausbeute auf die stoßinduzierte Deaktivierung der angeregten Acetaldehydmoleküle durch die Badgasmoleküle zurückzuführen ist, bevor diese in CH₄ und CO zerfallen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann das CHO über sekundäre Reaktionsschritte zu weiterem CO reagieren. Somit wurde die Menge an CHO-Molekülen aus der Differenz des stabilen Endproduktes CO bestimmt, die durch Photolyse von Acetaldehyd bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff gebildet wurden. Die Auftragung aus der Differenz der gebildeten CO-Quantenausbeuten und damit der CHO-Quantenausbeute und des verwendeten Gesamtdruckbereiches (50-800 mbar) lässt eine Zunahme (6%-24%) erkennen. Dies liegt daran, dass durch Erhöhung des Druckes der Photolysemischung die Menge an gebildeten CHO-Molekülen zunimmt und diese dann alle bei Anwesenheit von Sauerstoff zu weiterem CO reagieren. Dieses Verhalten der Reaktion kann analog zum Verhalten des Kohlendioxids aus der Reaktion des Acetylradikals mit dem vorhandenen Sauerstoff betrachtet werden.

Bei der Messung der CO₂-Quantenausbeute fanden sich auch hier, wie bereits zuvor, keine nennenswerten Mengen an CO₂. Aufgrund der höheren Energie im Acetaldehydsystem bei dem Wechsel der Photolysewellenlänge von 308 nm auf 248 nm ist ein deutlich verändertes Verhalten in der Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeute zu erkennen.

Die über den gesamten Druckbereich konstante CO-Quantenausbeute von 100% bedeutet, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff alle Acetaldehydmoleküle über die drei primären Zerfallskanäle in Kohlenmonoxid zerfallen. Dies ergibt eine primäre Quantenausbeute von 1 bzw. 100%. Das Fehlen einer Druckabhängigkeit in der Ausbeute schließt eine stoßinduzierte Deaktivierung der angeregten Acetaldehydmoleküle aus. Entgegen der Aussagen verschiedener Arbeiten zur Photolyse von Acetaldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm [Meyrahn et al., 1982], [Horowitz und Calvert, 1982] ist bei Anwesenheit von Sauerstoff eine Entstehung von CO₂ und somit das Vorhandensein von CH₃CO-Radikalen zu erkennen.

Der Vergleich der CO-Quantenausbeuten, die durch die Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butanal bei einer Wellenlänge von 248 nm entstanden sind, ergibt zwischen dem Acetaldehyd und den beiden anderen Aldehyden Propanal und Butanal eine Verminderung der CO-Ausbeute über den vermessenen Druckbereich.

Das Acetaldehyd weist einen zusätzlichen Reaktionskanal bei einer Wellenlänge von 248 nm auf, die die höhere CO-Bildung erklären kann.

Der Vergleich der CO-Quantenausbeuten zwischen Propanal und Butanal lässt keinen Unterschied erkennen. Die Erklärung hierfür liegt in den Dissoziationsenergien, die für die beiden CO-Zerfallskanäle von Propanal und Butanal ungefähr gleich groß sind.

Die CO_2 -Quantenausbeuten zwischen allen drei vermessenen Aldehyden nimmt mit wachsender Kettenlänge ab. Im Gegensatz zur Photolyse des Acetaldehyds entsteht bei den anderen beiden Aldehyden kein Fragment, welches bei Anwesenheit von Sauerstoff über sekundäre Reaktionsprozesse zu Kohlendioxid reagieren kann. Erst die weiteren Reaktionen der CH_2CHO - bzw. der $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ -Fragmente mit Sauerstoff führen zu CO_2 . Die Bildung eines Propionyl bzw. Butionyl-Radikals ist aufgrund der hohen Dissoziationsenergien bei einer Wellenlänge von 248 nm nicht möglich.

Zwei Reaktionskanäle bei der Photolyse von Essigsäure bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm können bei ausreichender Überschussenergie im zweiten Schritt zu messbarem Kohlenmonoxid zerfallen. Einer der beiden Zerfallskanäle bildet Acetylradikale, der andere ist eine Quelle für HCOH -Radikale. Die CO -Quantenausbeute nimmt wie bereits bei den anderen Carbonylverbindungen mit steigendem Druck ab (Deaktivierung der angeregten HCOH und CH_3CO -Radikale und der angeregten Essigsäuremoleküle).

Das Essigsäuremolekül besitzt neben den beiden Reaktionskanälen für CO bei der Photolyse mit den Wellenlängen 248 und 193 nm als dritten Zerfallskanal eine direkte Quelle für das Endprodukt CO_2 . Die gemessene CO_2 -Quantenausbeute nimmt mit steigendem Druck ab, da die angeregten Essigsäuremoleküle mit der Thermalisierung durch Stöße mit den Badgasmolekülen konkurrieren. Bei Anwesenheit von Sauerstoff steigt die CO_2 -Quantenausbeute aufgrund der bereits mehrfach besprochenen Acetylchemie mit Erhöhung des Photolysedruckes an. Die Menge an thermalisierten CH_3CO -Radikalen lässt sich durch Subtraktion der beiden ermittelten CO_2 -Quantenausbeuten über den gesamten Druckbereich bestimmen (50 mbar, 5,4%; 800 mbar 36%).

Das Acetylcyanid besitzt bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm zwei mögliche Zerfallskanäle, von denen einer als CH_3CO -Quelle dient. Die Druckabhängigkeit der CO - und CO_2 -Quantenausbeuten verhält sich analog zu den anderen vermessenen photolysierten Substanzen.

Vergleicht man die CO_2 -Quantenausbeuten aus der Photolyse des Acetylcyanids bei Anwesenheit von Sauerstoff und die durch Subtraktion ermittelten CO_2 -Quantenausbeuten aus der Photolyse der Essigsäure, so erkennt man, dass das Acetylcyanid weniger Acetylradikale bildet als die Essigsäure, obwohl die Dissoziationsenergie für den Zerfall des Acetylcyanids in $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CN}$ kleiner ist (427 kJ/mol) als der Zerfall der Essigsäure in CH_3CO und OH (461 kJ/mol). Ein Grund dafür ist, dass ein beträchtlicher Teil der eingestrahlten Überschussenergie von dem CN absorbiert wird und somit nicht mehr zur Verfügung steht, um die Acetylcyanidmoleküle vollständig in deren Fragmente zu zerlegen.

Die zeitaufgelösten Messungen der Bildung von CO durch Photolyse von Aceton bei einer Wellenlänge von 193 nm ergab, dass bei sehr kleinen Wellenlängen und damit hohen Überschussenergien „heiße“ CO -Moleküle gebildet werden. Die Lebensdauer dieser „heißen“ CO -Moleküle lässt sich mit ansteigendem Druck und der damit steigenden Deaktivierung durch das Badgas stark verringern.

In dieser Arbeit wurden die Reaktionskanäle der sechs Carbonylverbindungen, die über direkte Zerfallskanäle oder mit Hilfe sekundärer Reaktionen mit Sauerstoff die Endprodukte CO und CO_2 bilden, untersucht. Die Bestimmung der CO - und CO_2 -Quantenausbeuten unter Variierung der Photolysewellenlänge konnten besonders auch Erkenntnisse über die CHO - und CH_3CO -Radikale erlangt werden. Die quantendynamischen Modellierungen des Zerfalls der unterschiedlich angeregten Acetylradikale werden noch zeitnahe im Arbeitskreis Zellner von Herrn Somnitz durchgeführt und durch den Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit eingehender untersucht.

7. Anhang

7.1 Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse

Tabelle 7.1.1 CO- und CO₂-Quantenausbeute in Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 355, 308 und 248 nm

Substanz	Photolysewellenlänge [nm]	Druck [mbar]	CO-Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)	CO ₂ -Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)
Acetaldehyd	248	50	----	----
		103	96,6	35,0
		209	106	32,5
		300	96,6	30,3
		400	103,8	31,3
		507	102,8	30,5
		600	98,4	32,0
		700	101,4	34,3
		800	101	33,7
	308	50	101/106,6	----
		100	89,5/99,6	9,2
		200	68,7/86,5	7,1
		300	60,2/81,9	7,9
		400	54,2/73,0	7,2
		500	52,7/----	8,2
		600	48,2/65,1	7,9
		700	44,9/----	8,0
		800	41,4/64,9	7,8
	355	50	35,7	0
		100	24,4	0
		200	18,5	0
		300	15,1	0
		400	15,1	0
		500	14,4	0
		600	16,2	0
		700	12,8	0
		800	12,2	0

Tabelle 7.1.2 CO- und CO₂-Quantenausbeute in Photolyse von Acetylcyanid in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 308 und 248 nm

Substanz	Photolysewellenlänge [nm]	Druck [mbar]	CO-Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)	CO ₂ -Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)
Acetylcyanid	193	50	30,6	2,3
		100	26,2	8,3
		200	20,2	10,0
		300	16,2	12,0
		400	15,4	13,0
		500	15,0	15,1
		600	13,2	15,3
		700	12,4	17,0
	800	13,3	20,2	

Tabelle 7.1.3 CO- und CO₂-Quantenausbeute in Photolyse von Diacetyl in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 308 und 248 nm

Substanz	Photolysewellenlänge [nm]	Druck [mbar]	CO-Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)	CO ₂ -Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)
Diacetyl	248	100	95,7	72,2
		200	86,9	77,0
		300	75,8	79,9
		400	73,6	82,2
		500	70,7	83,5
		600	64,3	88,0
		700	61,7	90,4
		800	61,9	91,4
	308	50	15,4	---
		100	11,5	30,7
		200	9,5	34,9
		300	8,9	36,5
		400	8,9	39,2
		500	8,9	42,1
		600	9,6	47,1
700		10,8	50,2	
	801	11,4	52,0	

Tabelle 7.1.4 CO- und CO₂-Quantenausbeute in Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 248 und 193 nm

Substanz	Photolysewellenlänge [nm]	Druck [mbar]	CO-Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)	CO ₂ -Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)
Essigsäure	193	50	51,3	43,2/37,8
		100	50,1	37,7/43,7
		200	40,3	32,4/49,1
		300	34,4	30,0/52,6
		400	32,0	27,5/52,3
		500	34,4	26,0/58,6
		600	33,1	26,0/56,1
		700	33,8	24,1/52,1
	800	35,5	23,8/59,5	
	248	50	---	43,2
		100	---	37,7
		200	---	32,4
		307	---	30,0
		400	---	27,5
		500	---	26,0
		600	---	26,0
		700	---	24,0
800		---	23,8	

Tabelle 7.1.5 CO- und CO₂-Quantenausbeute in Photolyse von Propanal in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei der Wellenlänge von 248 nm

Substanz	Photolysewellenlänge [nm]	Druck [mbar]	CO-Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)	CO ₂ -Quantenausbeuten [%] Badgas (N ₂ /O ₂)
Propanal	248	50	80,9	10,6
		100	75,1	12,0
		200	72,3	14,4
		300	69,6	13,7
		400	70,1	13,4
		500	64,4	14,9
		600	65,8	15,2
		700	64,4	15,7
800	62,1	16,0		

Tabelle 7.1.6 CO- und CO₂-Quantenausbeute in Photolyse von Propanal in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei der Wellenlänge von 248 nm

Substanz	Photolysewellenlänge [nm]	Druck [mbar]	CO-Quantenausbeuten [%]Badgas (N ₂ /O ₂)	CO ₂ -Quantenausbeuten [%]Badgas (N ₂ /O ₂)
Butanal	248	50	79,8	3,4
		100	72,5	3,5
		200	68,1	4,1
		300	62,9	4,9
		400	63,2	4,7
		500	63,8	5,3
		600	61,5	5,6
		700	62,9	7,6
		800	59,1	8,1

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Mögliche Zerfallskanäle der Photolyse von Acetaldehyd.....	2
Abbildung 2.1.1	Temperatur-Druck-Höhenprofil mit den jeweiligen atmosphärischen Schichten und Übergangsschichten [Kraus, 2004].....	5
Abbildung 2.4.2	Regionen der maximalen Lichtabsorption der Sonnenstrahlung in Abhängigkeit der Höhe und der Wellenlänge [Finlayson-Pitts, 2000].....	7
Abbildung 2.3.1	Methanzyklus in der Troposphäre.....	14
Abbildung 2.4.1	UV-Absorptionsspektren der drei aliphatischen Aldehyde Acetaldehyd, Propanal und Butanal [Martinez et al., 1991].....	17
Abbildung 2.4.2	Mögliche photochemische Zerfallskanäle von Acetaldehyd, Propanal und Butanal.....	19
Abbildung 2.4.3	Zerfall der Acetyl-, Propionyl- und Butyl-Radikale in Anwesenheit von Sauerstoff.....	20
Abbildung 2.5.1	Absorptionsspektrum von Diacetyl [Horwitz et al., 2001].....	21
Abbildung 2.5.2	Sekundärchemie des Methylzweiges in der Troposphäre.....	22
Abbildung 2.6.1	UV-Spektrum von dimerer und monomerer Essigsäure über einen Wellenlängenbereich von 200-245 nm [Orlando and Tyndall, 2003].....	25
Abbildung 2.6.2	Mögliche Zerfallskanäle der Essigsäure.....	26
Abbildung 3.1.1	Absorptionsquerschnitt und Absorptionsspektrum von CO und CO ₂ in einem Bereich von 1900 bis 2500 cm ⁻¹ [Rothman et al. 2005].....	28
Abbildung 3.1.2	Zwei 2f-Spektren bei einem Messdruck von 50 und 800 mbar.....	30
Abbildung 3.1.3	Schematischer Aufbau der verwendeten Versuchsanlage [Dissertation Ufer, 2009].....	31

Abbildung 3.1.1.1	Optisches System der IR-Diodenlaseranlage.....	32
Abbildung 3.1.2.1	Schematischer Strahlengang innerhalb der Messzelle (Herriott-Zelle)..	34
Abbildung 3.1.2.2	(linke Seite): Reflexe des IR-Strahls auf die beiden Goldspiegel. Die geraden Nummern beschreiben die Reflexe auf den Eintritts- und Austrittsspiegel. (rechte Seite): Reflexe des Helium-Neon-Lasers auf dem Eintritts- und Austrittsspiegel.....	35
Abbildung 3.1.3.1	Modulation des IR- Diodenlasers als Dreiecksrampe.....	36
Abbildung 3.1.3.2	Änderung der Signalstärke bei Anwesenheit von CO.....	37
Abbildung 3.1.3.3	Entstehung von Kohlenmonoxid bei der Ein-Puls-Photolyse von Aceton bei einer Wellenlänge von 193 nm über einen Zeitraum von 1 s.....	38
Abbildung 3.1.3.4	Schematischer Versuchsaufbau für zeitaufgelöste Messungen.....	39
Abbildung 3.2.1.1	2f-Signale von Kohlenmonoxid einer Referenzmischung (gestrichelte Linie) und von einer photolysierten Acetaldehydmischung (0,3%) bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm bei einem Photolysedruck von 300 mbar (blaue Linie).....	42
Abbildung 3.2.3.1	Schematischer Aufbau des Gasdosier- und Pumpensystem.....	48
Abbildung 4.1.1	Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Diacetyl bei den Photolysewellenlänge 355, 308, 248 und 193 nm.....	49
Abbildung 4.1.1.1	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Diacetyl in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung: O ₂ als Badgas (100%).....	50

Abbildung 4.1.1.2	Reaktion des Acetyl-Radikals in Anwesenheit von Sauerstoff.....	51
Abbildung 4.1.1.3	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse von Diacetyl in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 308 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung: O ₂ als Badgas (100%).....	52
Abbildung 4.1.2.1	Vergleich der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeute in der Photolyse von Diacetyl bei den Photolysewellenlängen 313 und 265 nm von Bell und Blacet [1954], einer Wellenlänge von 265 nm von Roof und Blacet [1941] dieser Arbeit.....	55
Abbildung 4.1.2.2	Vergleich der Druckabhängigkeit der CH ₃ CO-Quantenausbeute bei 248 nm von Rajakumar et al. [2008] und den CO ₂ -Quantenausbeuten in dieser Arbeit.....	56
Abbildung 4.2.1	Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Acetaldehyd.....	58
Abbildung 4.2.1.1	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 355 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung: O ₂ als Badgas (100%).....	59
Abbildung 4.2.1.2	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 308 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%) / O ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung: O ₂ als Badgas (100%).....	61
Abbildung 4.2.1.3	Berücksichtigung der Aktivierungsenergie E ₀ für den Acetylzerfall.....	62
Abbildung 4.2.1.4	Elektronische Anregung und Deaktivierung eines Acetylradikals.....	64

Abbildung 4.2.1.5	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung (O ₂ als Badgas (100%).....	65
Abbildung 4.2.2.1	Vergleich der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeute bei 308 nm von Meyrahn et al., [1982] und dieser Arbeit und einer Wellenlänge von 313 nm von Horowitz und Calvert, [1982] bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff.....	68
Abbildung 4.2.2.2	Vergleich der Druckabhängigkeit der CO-Quantenausbeuten bei 248 nm von Meyrahn et al., [1982] und dieser Arbeit.....	70
Abbildung 4.2.2.3	Wellenlängenabhängigkeit der drei Primärprozesse in der Photolyse von Acetaldehyd bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 298 K [Atmosphärische Spurenstoffe, 1987].....	71
Abbildung 4.3.1	Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Acetylcyanid bei verschiedenen Wellenlängen.....	73
Abbildung 4.3.1.1	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Acetylcyanid in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung: O ₂ als Badgas (100%).....	74
Abbildung 4.3.1.2	Thermodynamische Grenzenergien und zugehörige Energiebarrieren Horwitz et al., [1997].....	76
Abbildung 4.4.1	Mögliche Zerfallkanäle bei der Photolyse von Essigsäure bei den Photolysewellenlängen 248, 308 und 193 nm.....	79
Abbildung 4.4.1.1	CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm, N ₂ als Badgas.....	80

Abbildung 4.4.1.2	CO ₂ -Quantenausbeuten in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei den Photolysewellen 248 und 193 nm, N ₂ als Badgas.....	81
Abbildung 4.4.1.3	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm. CO-Quantenausbeute: N ₂ als Badgas, CO ₂ -Quantenausbeute: O ₂ als Badgas.....	82
Abbildung 4.4.1.4	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 193 nm, CO-Quantenausbeute: N ₂ als Badgas, CO ₂ -Quantenausbeute: O ₂ als Badgas.....	83
Abbildung 4.5.1	Mögliche Reaktionskanäle bei der Photolyse von Formaldehyd.....	86
Abbildung 4.5.2	Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Propanal.....	87
Abbildung 4.5.1.1	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Propanal in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm. CO-Messung: N ₂ als Badgas (100%), CO ₂ -Messung: O ₂ als Badgas (100%).....	88
Abbildung 4.5.2.1	Vergleich der Druckabhängigkeit der CO- Quantenausbeute bei 254 nm von den Arbeiten Shepson and Heicklen, [1982] und Heicklen et al, [1986] und dieser Arbeit bei der Photolysewellenlänge 248 nm.....	90
Abbildung 4.6.1	Mögliche Zerfallskanäle bei der Photolyse von Butyraldehyd.....	93
Abbildung 4.6.1.1	CO- und CO ₂ -Quantenausbeuten bei der Photolyse von Butanal in Abhängigkeit vom Gesamtdruck bei einer Photolysewellen von 248 nm. CO-Quantenausbeute: N ₂ als Badgas, CO ₂ -Quantenausbeute: O ₂ als Badgas.....	94

Abbildung 4.6.2.1	Vergleich der CO- Quantenausbeute von Leighton et al., [1937], Blacet and Crane, [1954] und dieser Arbeit.....	96
Abbildung 4.7.1	CO-Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm.....	98
Abbildung 4.7.2	CO ₂ -Quantenausbeute in der Photolyse von Acetaldehyd, Propanal und Butyraldehyd bei einer Wellenlänge von 248 nm.....	99
Abbildung 5.1.1	Änderung der Spannung gegen die eingesetzte Konzentration bei den Messdrücken 20 und 500 mbar.....	100
Abbildung 5.1.2	Vierfach-Photolyse einer Acetonmischung bei einer Wellenlänge von 248 nm über einen Zeitraum von 3500 ms.....	101
Abbildung 5.1.3	Änderung der CO-Konzentration über eine Zeit von 200 ms einzelner Laserpuls bei einem Druck von 21,6 mbar (Aceton: 1,2%).....	103
Abbildung 5.1.4	Änderung der CO-Konzentration über eine Zeit von 100 ms einzelner Laserpuls bei einem Druck von 500 mbar (Aceton: 1,2%).....	104

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.2.1	Anteile der atmosphärisch relevanten Gase als globaler Mittelwert [Seinfeld and Pandis, 1998].....	9
Tabelle 2.2.2	Spurengase in der Troposphäre [Zellner, 1995] und [Singh, 2004].....	10
Tabelle 2.4.1	Konzentration und primäre Quellen von Acetaldehyd, Propanal und Butanal in der Atmosphäre [Kotzias et al., 1997].....	15
Tabelle 2.4.2	Reaktionspfade verschiedener aliphatischer Alkene mit Hydroxyl-Radikalen und den Ausbeuten von Acetaldehyd, Propanal und Butanal [Atkinson et al., 1995].....	16
Tabelle 2.4.3	Lebensdauer der Aldehyde Acetaldehyd, Propanal und Butanal in der Atmosphäre bezüglich OH-Reaktionen und Photolyse [Seinfeld and Pandis, 1998], [Chen and Zhu, 2001], [Le Crane et al., 2005], [Tadić et al., 2001].....	18
Tabelle 2.6.1	Mögliche Emissionsquellen und Emissionsmengen an Essigsäure pro Jahr ⁽¹⁾ [Helas and Kesselmeier, 1993], ⁽²⁾ [Bode et al., 1997], ⁽³⁾ [Kesselmeier et al., 1998].....	23
Tabelle 3.1.4.1	Lasergasmischungen und verwendete Wellenlängen in der Photolyse der Carbonylverbindungen, Absorptionsquerschnitte von Acetaldehyd [Martinez et al., 1991], Propanal [Martinez et al., 1991], Essigsäure [Liamao-Viera et al., 2006], Acetylcyanid [North et al., 1997], Butanal [Tadić et al., 2001] und Diacetyl [Horowitz et al., 2001].....	40
Tabelle 3.2.2.1	Standardbildungenthalpien von Acetaldehyd, Essigsäure, Diacetyl, Propanal, Butyraldehyd, Acetylcyanid und den jeweiligen Photolysefragmenten, [Benson, 1976].....	46
Tabelle 4.7.1	Bindungsdissoziationsenergien für Propanal und Butyraldehyd für die Reaktionskanäle (1) und (3) [Benson, 1976].....	98

Tabelle 7.1.1	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in Photolyse von Acetaldehyd in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 355, 308 und 248 nm.....	110
Tabelle 7.1.2	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in Photolyse von Acetylcyanid in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 308 und 248 nm.....	111
Tabelle 7.1.3	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in Photolyse von Diacetyl in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 308 und 248 nm.....	111
Tabelle 7.1.4	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in Photolyse von Essigsäure in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei den Wellenlängen 248 und 193 nm.....	112
Tabelle 7.1.5	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in Photolyse von Propanal in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei der Wellenlänge von 248 nm.....	112
Tabelle 7.1.6	CO- und CO ₂ -Quantenausbeute in Photolyse von Propanal in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei der Wellenlänge von 248 nm.....	113

8. Literatur

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.* 27a, 21–32., **1993**

Andreae, M. O., Talbot, R.W., Andreae, T.W., and Harriss, R. C., „ Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil. 1. Dry season“, *J. Geophys. Res.* 93, 1616–1624, **1988**

Atkinson, R., Tuazon, E.C., and Aschmann, S.M. „Products of the gas-phase reaction of a series of 1-alkenes and 1-methylcyclohexene with the OH radical in the presence of NO“, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1674 -1680, **1995**

Bell, W.E. and Blacet, F.E., “ The Photolysis of Biacetyl”, *J. Am. Chem. Soc.*, 76,(21), 5332-5337, **1954**

Benson, S. W., "Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, *Wiley & Sons*, New York, **1976**.

Berresheim, H., Talbot, R. W., Andreae, M. O., and Jacob, D. J., „ Sources and sinks of organic acids in the Amazonian wet season atmosphere“, *EOS* 69, 319, **1988**

Blacet, F.E. and Calvert, J.G.,“ The Photolysis of the Aliphatic Aldehydes. XIV. The Butyraldehydes“, *Contribution from the Chemistry Department, Universität of California, Los Angeles*, Vol.73, 661-666, **1951**

Blacet, F.E. and Pitts, Jr., J.N.,“The photolysis of the Aliphatic Aldehydes. XVI. Propionaldehyde and Propionaldehyde-Iodine Mixtures“, *Contribution from the Chemistry Laboratory of Stanford University*, Vol. 74, 3382-3388, **1951a**

Blacet, F.E. and Crane, R.A., "The Photolysis of the Aliphatic Aldehydes. XVII. Propionaldehyde, n-Butyraldehyde and Isobutyraldehyde at 2380 and 1870 Å", *Contribution from the Chemistry Laboratory of Stanford University*, Vol 76, 5337-5340, **1954**

Bode, K., Helas, G., and Kesselmeier, J., „ Biogenic contribution to atmospheric organic acids, in Helas, G., Slanina, S., and Steinbrecher, R. (eds), *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere – Summary of Present Knowledge*“, SPB Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 157–170, **1997**

Calvert, J. G. and Stockwell, W. R., „ Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry“, *Environ. Sci. Technol.* 17, 428A–442A, **1983**

Chen, Y., Zhu, L., „The Wavelength Dependence of the Photodissociation of Propionaldehyde in the 280-330 nm Region“, *J.Phys. Chem. A*, 105,42, 9689-9696, **2001**

Chen, Y. and Zhu, L., "Wavelength-Dependent Photolysis of n-Butyraldehyde and i-Butyraldehyde in the 280-330 nm Region", *J.Phys.Chem.A*,106, 7755-7763, **2002**

de Gouw, J.A., Middlebrook, A.M., Warneke, C., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., Marchewka, M., Bertman, S.B. and Bates, T.S., "Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002", *Journal of Geophysical Research*, 110, 1-22, **2005**

Fang, W.-H, Liu, R.Z., Zheng, X. and Phillips, D.L., "Photodissociation of Acetic Acid in the Gas Phase: An ab Initio Study", *J.Org.Chem.*,67, 8407-8415, **2002**

Faust, B.C., Powell, K., Janakiram Rao, C. and Anastasio, C., „Aqueous- Phase photolysis of Biacetyl (an α - Dicarbonyl compound): A sink for Biacetyl, and a source of acetic acid, Peroxyacetic acid, hydrogen peroxide, and the highly oxidizing Acetylperoxyl radical in Aqueous Aerosols, Fogs, and Clouds“, *Atmospheric Environment*, 31, No. 3, 497-510, **1997**

Förgeteg, S., Bérces, T. and Dóbé, S.,“ The Kinetics and Mechanism of n- Butyraldehyde Photolysis in the Vapor Phase at 313 nm“, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol.XI, 219-237, **1979**

Furlan. A., Scheld, H.A. and Huber, J.R.,“ The Two Competitive Photodissociation Channels in Cyano Carbonyls (NCC(O)X, X) CH₃, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, OCH₃) at 193 nm. A Study by Photofragment Translational Energy Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 104, 1920-1929, **2000**

Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, Jr., J.N.,“ Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere“, *Academic Press*, **2000**

Guennoun, Z., Couturier-Tamburelli, I., Combes, S., Aycard, J.P. and Piétri, N., “ Reaction Path of UV Photolysis of Matrix Isolated Acetyl Cyanide: Formation and Identification of Ketenes, Zwitterion, and Keteneimine Intermediates“, *J. Phys. Chem. A*, 109, 11733-11741, **2005**

Grosjean, D., „ Formic acid and acetic acid: Emissions, atmospheric formation and dry deposition at two Southern California locations“, *Atmos. Environ.* 26A, 3279–3286, **1992**

Grosjean, D., Williams, II E. L. and Grosjean, E., “Atmospheric chemistry of isoprene and its carbonyl products“, *Environ. Sci. Technol.* 27, 830–840.,**1993**

Heazlewood, B.R., Jordan, M.J.T., Kable, S.H., Selby, T.M., Osborn, D.L., Shepler, B.C., Braams, B.J. and Bowman, J.M., "Roaming is the dominant mechanism for molecular products in acetaldehyde photodissociation", *PNAS*, 105, No.35, 12719-12724, **2008**

Heicklen, J., Desai, J., Bahta, A., Harper, C. and Simonaitis, R., "The Temperature and wavelength Dependence of the photo-oxidation of Propionaldehyde", *Journal of Photochemistry*, 34, 117-135, **1986**

Helas, G., Bingemer, H., and Andreae, M. O., "Organic acids over Equatorial Africa: Results from DECAFE 88". *J. Geophys. Res.* 97, 6187–6193, **1992**

Helas, G. and Kesselmeier, J., "Estimates on sinks and sources of formic and acetic acid, in J. Slanina, G. Angeletti, and S. Beilke (eds), *General Assessment of Biogenic Emissions and Deposition of Nitrogen Compounds, Sulphur Compounds and Oxidants in Europe*", *CEC Air Pollution Research Report 47*, E. Guyot SA, Brussels, ISBN 2-87263-095-3, 299–304, **1993**

Horie, O. and Moortgat, G. K., "Decomposition pathways of the excited criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes", *Atmos. Environ.* 25A, 1881–1896, **1991**

Horowitz, A. and Calvert, J.G., "Wavelength Dependence of the Primary Processes in Acetaldehyde Photolysis", *J. Phys. Chem.*, 86, 3105-3114, **1982**

Horowitz, A., Meller, R. and Moortgat, G.K., "UV-Vis absorptions cross section of the α - Dicarbonyl compounds: Pyruvic acid, biacetyl and glyoxal", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 19-27, **2001**

Horowitz, R.J., Francisco, J.S. and Guest, J.A., "Photofragmentation of Acetyl Cyanide at 193 nm, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1231-1237, **1997**

Houston, P.L. and Kable, S.H., " Photodissociation of acetaldehyde as a second example of the roaming mechanismus", *PNAS*, vol. 103, No. 44, 16079-16082, **2006**

Hov, O., Schjoldager, J., and Wathne, B. W., " Measurement and modeling of concentrations of terpenes in coniferous forest air", *J. Geophys. Res.* 88, 10679–10688, **1983**

Hunnicut, S.S., Waits, L.D. and Guest, J.A., " Energetic Constrains in the 218 nm Photolysis of Acetic Acid", *J.Phys.Chem.*,93,5188-5195, **1989**

Hunnicut, S.S., Waits, L.D. and Guest, J.A., "(n, π^*) Photochemistry of Acetic Acid at 200 nm: Further Evidence for an Exit Channel Barrier and Reaction Selectivity", *J.Phys.Chem.*,95, 562-570, **1991**

Kang, T.Y., Kang, S.W. and Kim, H.L., „Photodissociation of acetaldehyde at 205 nm: The H atom channels, *Chemical Physics Letters*, 434, 6-10, **2007**

Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumar, K.M. and Srivastava, S.S., " HCHO, HCOOH and CH₃COOH in Air and Rain Water at a rural tropical site in North Central India", *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 23., 3867 3875, **1997**

Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumar, K.M. and Srivastava, S.S., „Atmospheric Formic and Acetic Acid: An overview", *Review of Geophysics*,37, 2, 227-248, **1999**

Klotz, B., Graedler, F., Sorensen, S., Barnes, I. and Becker, K.-H., " A Kinetic Study of the Atmospheric Photolysis of α - Dicarbonyls", *J. Chem. Kinet.*, 33, 9-20, **2000**

Kotzias, D., Konidara, C., and Spartà, C., "Volatile carbonyl compounds of biogenic origin. Emission and concentration in the atmosphere, in G. Helas, S. Slanina, and R. Steinbrecher (eds), *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere – Summary of Present Knowledge*", *SPB Academic Publishers* , 67–78., **1997**

Kraus, H., "Die Atmosphäre der Erde", *Springer*, **2004**

Kesselmeier, J., Schäfer, L., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Foster, P., Jacob, V., Denis, J., Fugit, J.-L., Dutaur, L., and Torres, L., „Emission of monoterpenes and isoprene from a Mediterranean oak species *Quercus ilex* L. measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) project“, *Atmos. Environ.* 30, 1841–1850, **1996**

Kesselmeier, J. and Bode, K., „Biology needed for the measurements and evaluation of exchange processes“, in G. Helas, S. Slanina, and R. Steinbrecher (eds), *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere - Summary of Present Knowledge*, SPB Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 9–25, **1997**

Kesselmeier, J., Bode, K., Hofmann, U., Müller, H., Schäfer, L., Wolf, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Foster, P., Ferrari, C., Jacob, V., Fugit, J. L., Dutaur, L., Simon, V., and Torres, L., „The BEMA-Project: Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms“, *Atmos. Environ.* 31 (SI), 119–134, **1997a**.

Kesselmeier, J., Bode, K., Schäfer, L., Schebeske, G., Wolf, A., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Ciccioli, P., Frattoni, M., Dutaur, L., Fugit, J. L., Simon, V., and Torres, L., „Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant Mediterranean oak species in relation to a North American species“, *Atmos. Environ.* 32 (11), 1947–1953, **1998**

Kummer, W. "In situ Bildung von Distickstoffoxid in der Atmosphäre:
Diodenlaserspektroskopische Laboruntersuchung zu Bildungsprozessen und
Berechnung der globalen Quellstärken, Dissertation, **1999**

Kwon, H.T., Shin, S.K., Kim, S.K. and Kim, H.L., "Photodissociation Dynamics of Acetic Acid and Trifluoroacetic Acid at 193 nm", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, No. 28, **2001**

Le Crane, J.P., Villenave, E., Hurley, M.D., Wallington, T.J. and Ball, J.C., "Atmospheric Chemistry of Propionaldehyde: Kinetics and Mechanism of Reactions with OH Radicals and Cl Atoms, UV Spectrum, and Self-Reaction Kinetics of CH₃CH₂C(O)O₂ Radicals at 298 K", *J. Phys. Chem.A*, 109, 11837-11850, **2005**

Leach, S., Schwell, M., Jochims, H.-Werner and Baumgärtel, H., "VUV photophysics of acetic acid: Fragmentation fluorescence and ionization in the 6-23 eV region", *Chemical Physics*, 321, 171-182, **2006**

Leighton, P.A. and Blacet, F.E., "The Photolysis of the aliphatic Aldehydes. I. Propionaldehyde, *Contribution from the Chemistry Laboratory of Stanford University*, Vol.54,3165-3178, **1932**

Leighton, G., Levanas L.D., Blacet, F.E. and Rowe, R.D., "The Photolysis of the Aliphatic Aldehydes. IV. n- and Isobityraldehydes", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 59, 1843-1849, **1937**

Limão-Vieira, P., Eden, S., Madson, N.J. and Hoffmann S.V., "Electronic state spectroscopy of acetaldehyde, CH₃CHO, by high-resolution VUV photo-absorption", *Chem.Phys.Lett.*, 376, 737-747, **2003**

Limão-Vieira, P., Giuliani, A., Delwiche, J., Parafita, R., Mota, R., Duflot, D., Flament, J.-P., Drage, E., Cahillane, P., Mason, N.J., Hoffmann, S.V. and Hubin-Franskin, M.-J., "Acetic acid electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photo-absorption, electron impact, He(I) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations", *Chemical Physics*, 324, 339–349, **2006**

Lloyd, A. C., Atkinson, R., Bonnie, N., and Lurmann, F., "Modelling 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.* 17,1931–1950., **1983**

Longfellow, C.A. and Lee, Y.T., "Methane Loss in the Infrared Multiphoton Dissociation of Acetic Acid", *J.Phys.Chem.*,99,15532-15537, **1995**

Lund-Myhre, C.E. and Nielsen, C.J., "Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to tropospheric aerosols", *Atmos. Chem. Phys.*,4, 1759-1769, **2004**

Madronich, S., Chatfield, R. B., Calvert, J. G., Moortgat, G. K., Veyret, B., and Lesclaux, R., "A photochemical origin of acetic acid in the troposphere", *Geophys. Res. Lett.* 17, 2361–2364, **1990**

Mandronich, S., Chatfield, R.B., Calvert, J.G., Moortgat, G.K., Veyret, B., and Lesclaux, R." A photochemical origin of acetic acid in the troposphere", *Geophys. Res. Lett.*, 17, 2361-2364, **1990**

Martinez, R. D., Buitrago, A. A, Howell, N. W., Hearn, C.H., and Joens, J. A., "The near UV absorption spectra of several aliphatic Aldehydes and Ketones at 300 K", *Atmos. Environ.* 26A,5, 785-792, **1991**

Metha, G.F., Terentis, A.C. and Kable, S.H., "Near Threshold Photochemistry of Propanal. Barrier Height, Transition State Structure, and Product State Distributions for the HCO Channel", *J.Phys.Chem.A*, 106, 5817-5827, **2002**

Meyrahn, H., Moortgat, G.K. and Warneck, P., "Photolysis of CH₃CHO in the range 250 -330 nm", **1982**

Naik, P.D., Upadhyaya, H.P., Kumar, A., Sapre, A.V. and Mittal, J.P., "Dynamics of acetic acid dissociation at 193,3 nm selectivity in OH reaction channel", *Chemical Physics Letters*, 340, 116-122, **2001**

Neeb, P., Horie, O., Limbach, S., and Moortgat, G. K., „The formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene under atmospheric conditions, in P. Borrell, P. M. Borrell, and W. Seiler (eds), *The Proceedings of EUROTRAC Symposium 1994*“, SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands, 1–4, **1994**

Norrish, R. G. W. and Bamford, C. H., "Photodecomposition of aldehydes and ketones" *Nature (London, United Kingdom)*, 140, 195-196, **1937**.

North, S.W., Marr, A.J., Furlan, A. and Hall, G.E., "Nonintuitive Asymmetry in the Three-Body Photodissociation of CH₃COCN", *J. Phys. Chem. A*, 101, 9224-9232, **1997**

Obermeyer, G., Aschmann, S.M., Atkinson, R. and Arey, J., „Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air“, *Atmospheric Environment*, 43, 3736-3744, **2009**

Orlando, J.J. and Tyndall G.S., "Gas phase UV absorption spectra for peracetic acid, and for acetic acid monomers and dimers", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 161-166, **2003**

Pruppacher, H. R. and Klett, J. D., „*Microphysics of Cloud and Precipitation*“, Reidel, Dordrecht, Holland, **1980**.

Puxbaum, H., „Probennahme und Analyse von gasförmigen organischen Säuren in der Atmosphäre“, *VDI-Berichte*, 608, 455–468, **1987**

Puxbaum, H., Rosenberg, C., Gregori, M., Lanzerstorfer, C., Ober, E., and Winiwarter, W., „Atmospheric concentrations of formic and acetic acid in eastern and northern Austria“, *Atmos. Environ.* 22, 2841–2850, **1988**

Rajakumar, B., Gierczak, T., Flad, J.F., Ravishankara, A.R. and Burkholder, J.B., „The CH₃CO quantum yield in the 248 nm photolysis of acetone, methyl ethyl ketone, and biacetyl“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, Vol. 199, 336-344, **2008**

Roof, J.G. and Blacet, F., „Photolysis of Biacetyl in the Near Ultraviolet“, *Contribution from the Chemistry Department, Universität of California, Los Angeles* , Vol. 63, 1126-1128, **1941**

Rothman, L.S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D.C., Birk, M., Brown, L.R., Carleer, M.R., Chackerian, C., Chance, K., Coudert, L.H., Dana, V., Devi, V.M., Flaud, J.M., Gamache, R.R., Goldman, A., Hartmann, J.M., Jucks, K.W., Maki, A.G., Mandin, J.Y., Massie, S.T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C.P., Smith, M.A.H., Tennyson, J., Tolchenov, R.N., Toth, R.A., Vander Auwera J., Varanasi, P. and Wagner, G., "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database"
Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 96, 139-204, **2005**.

Rubio- Lago, L., Amaral, G.A., Arregui, A., Izquierdo, J.G., Wang, F., Zaouris, D., Kitsopoulos, T.N. and Bañares, L., „Slice imaging of the photodissociation of acetaldehyde at 248 nm. Evidence of a roaming mechanism“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 6123-6127, **2007**

Roedel, W., „Physik unserer Umwelt“, *Springer*, **2000**

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., „Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change“, *Wiley New York*, **1998**

Shepler, B.C., Braams, B.J. and Bowman, J.M., " Quasiclassical Trajectory Calculation of Acetaldehyde Dissociation on a Global Potential Energy Surface Indicate Significant Non- transition State Dynamics", *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 111, No 34, 8282-8285, **2007**

Shepson, P.B. and Heicklen, J., " The wavelength and pressure Dependence of the Photolysis of Propionaldehyde in air", *Journal of Photochemistry*, 19, 215-227, **1982**

Singleton, D.L., Paraskevopoulos, G. and Irwin, R.S., " Laser Photolysis of Carboxylic Acids in the Gas Phase. Direct Determination of the OH-Quantum Yield at 222 nm", *J. Phys. Chem.*, 94, No.2, 695-699, **1990**

Somnitz, H., Fida, M., Ufer, T. and Zellner, R., "Pressure dependence for the CO quantum yield in the photolysis of acetone at 248 nm: A combined experimental and theoretical study" *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3342-3352, **2005**.

Sumathi, R. and Nguyen, M.T., " Theoretical Study on Unimolecular Reactions of Acetyl Cyanide and Acetyl Isocyanide, *J.Phys.Chem.A*, 102, 412-421, **1998**

Tadić, J., Juranić, I. and Moortgat, G.K., "Pressure dependence of the photooxidation of selected carbonyl compounds in air: n-Butanal and n-pentanal", *J. Photochem. Photobio. A*, 143, 169-179, **2001**

Talbot, R. W., Beecher, K., Harriss, R. C., and Cofer III, W. R., " Atmospheric geochemistry of formic and acetic acid at a mid-latitude temperate site", *J. Geophys. Res.* 93, 1638–1652, **1988**

Talbot, R.W., Mosher, B.W., Heilas, B.G., Jacob, D.J., Munger, H.W., Daube, B.C, Keene, W.C., Maben, J.R., and Artz, R.S. "Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the Eastern United States during the Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment", *J. Geophys. Res.*, 100, 9335-9343, **1995**

Terentis, A.C., Knepp, P.T. and Kable, S.H. , „Nascent State Distribution of the HCO Photoproduct Arising from the 309 nm Photolysis of Propionaldehyde“, *J. Phys. Chem.*,99, 12704-12710, **1995**

Tyndall, G.S., Orlando, J.J, Wallington, T.J., Hurley, M.D., Goto, M. and Kawasaki, M.,“Mechanism of the reaction of OH radicals with acetone and acetaldehyd at 251 and 296 K“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,4, 2189-2193, **2002**

Ufer, T., „Druckabhängigkeit der CO- und CO₂-Quantenausbeuten in der Photolyse einfacher Ketone im Wellenlängenbereich von 240-308 nm, Dissertation, **2008**

Xiao, H.-Y., Liu, Y.-J. and Fang, W.-H.,“ Multireference theoretical investigation on selectivity of the bond fissions in photodissociation of acetyl cyanide“, *J.Chem.Phys.*,127, 244313-1-244313-7, **2007**