

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Umweltmeteorologie  
Fotolysefrequenzen für Berechnungen von  
Schadstoffkonzentrationen in der Troposphäre  
Environmental meteorology  
Photolysis frequencies for calculating pollutant  
concentrations in the troposphere

VDI 3783  
Blatt 18 / Part 18

Ausg. deutsch/englisch  
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.*

*Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this standard has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).*

*The German version of this standard shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.*

Inhalt	Seite
Vorbemerkung .....	2
Einleitung .....	2
<b>1 Anwendungsbereich</b> .....	3
<b>2 Begriffe</b> .....	4
<b>3 Formelzeichen und Abkürzungen</b> .....	6
<b>4 Eingangsgrößen zur Berechnung</b> .....	7
<b>5 Berechnung von spektralen aktinischen Photonenflussdichten</b> .....	7
5.1 Modellierung der spektralen aktinischen Photonflussdichten für Bedingungen mit freiem Horizont .....	8
5.2 Beeinflussung des aktinischen Photonenflusses durch Bebauung .....	17
<b>6 Berechnung von Fotolysefrequenzen</b> .....	20
6.1 Notwendige Informationen .....	20
6.2 Parametrisierung der Zenitwinkelabhängigkeit der Fotolysefrequenzen .....	21
6.3 Abhängigkeit der Fotolyse von der Globalstrahlung .....	21
<b>7 Validierung der berechneten Fotolysefrequenzen des NO<sub>2</sub> und des O<sub>3</sub> anhand von Messdaten</b> .....	22
<b>Anhang A Beispiel</b> .....	26
A1 Problemstellung .....	26
A2 Bestimmungsweg 1 – Aerosolbelastung .....	26
A3 Bestimmungsweg 2 – Globalstrahlung .....	27
A4 Weitere Berechnungsbeispiele .....	27
<b>Anhang B Listen der in [28] verwendeten Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten</b> .....	30
B1 Datengrundlage .....	30
B2 Absorptionsquerschnitte .....	31
B3 Quantenausbeuten .....	33
Schrifttum .....	39

Contents	Page
Preliminary note .....	2
Introduction .....	2
<b>1 Scope</b> .....	3
<b>2 Terms and definitions</b> .....	4
<b>3 Symbols and abbreviations</b> .....	6
<b>4 Calculation input variables</b> .....	7
<b>5 Calculation of spectral actinic photon flux densities</b> .....	7
5.1 Modelling of spectral actinic photon flux densities for free horizon conditions .....	8
5.2 The effect of buildings on the actinic photon flux .....	17
<b>6 Calculation of photolysis frequencies</b> .....	20
6.1 Required data .....	20
6.2 Parameterisation of the zenith angle dependence of the photolysis frequencies .....	21
6.3 Dependence of photolysis on the global irradiance .....	21
<b>7 Measurement-based validation of the calculated photolysis frequencies of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub></b> .....	22
<b>Annex A Example</b> .....	26
A1 The task .....	26
A2 Method 1 – aerosol pollution .....	26
A3 Method 2 – global irradiance .....	27
A4 Further calculation examples .....	27
<b>Annex B Lists of the absorption cross-sections and quantum yields used in [28]</b> .....	30
B1 Data set .....	30
B2 Absorption cross sections .....	31
B3 Quantum yields .....	33
Bibliography .....	39

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss  
Fachbereich Umweltmeteorologie

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1b: Umweltmeteorologie

### Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen ([www.vdi.de/richtlinien](http://www.vdi.de/richtlinien)), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter [www.vdi.de/3783](http://www.vdi.de/3783).

### Einleitung

Fotolysen gehören neben den Emissionen, dem Transport mit chemischen Umwandlungen und den Depositionen zu den wesentlichen Prozessen, die die Konzentration von Spurengasen in der Atmosphäre beeinflussen.

Die Geschwindigkeitskonstante der Fotolyse, die Fotolysefrequenz  $j$ , ist das Integral über dem Produkt aus dem molekülspezifischen Absorptionsquerschnitt  $\sigma$ , der Quantenausbeute  $\Phi$  der entsprechenden Fotolysereaktion und der spektralen aktinischen Photonenflussdichte  $F_\lambda$ . Diese drei Terme sind alle von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängig und die Fotolysefrequenz ergibt sich für einen bestimmten Prozess als das Integral des Produkts über den gesamten Wellenlängenbereich:

$$j = \int_0^\infty \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Die Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten sind für viele Substanzen bekannt. Die spektrale aktinische Photonenflussdichte ist hingegen variabel, abhängig von der Beeinflussung der solaren Strahlung durch die Atmosphäre und damit von den aktuellen meteorologischen Bedingungen, der geometrischen Höhe, der Bodenalbedo und dem Sonnenstand. Die aktuelle aktinische Photonenflussdichte ist damit im Allgemeinen nicht bekannt. Ausschlaggebend ist dabei der kurzwellige Spektralbereich bis 700 nm. Längerwellige Strahlung ist in der Regel zu energiearm um chemische Bindungen zu brechen. Die Richtlinie stellt spektrale aktinische Photonenflussdichten für troposphärische Bedingungen bereit.

### Preliminary note

The content of this standard has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the standard VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this standard without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions ([www.vdi.de/richtlinien](http://www.vdi.de/richtlinien)) specified in the VDI Notices.

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this standard.

A catalogue of all available parts of this series of standards can be accessed on the Internet at [www.vdi.de/3783](http://www.vdi.de/3783).

### Introduction

Along with emissions, the transport of substances in the atmosphere including chemical transformations and depositions, photolysis is one of the significant processes which determine the concentration of trace gases in the atmosphere.

The rate constant of the photolysis process, the photolysis frequency  $j$ , is the integral over the product of the molecule-specific absorption cross-section  $\sigma$ , the quantum yield  $\Phi$  of the relevant photolysis reaction and the spectral actinic photon flux density  $F_\lambda$ . These three terms are all dependent on the wavelength  $\lambda$ , and the photolysis frequency of a particular process is obtained as the integral of their product over the entire wavelength range:

$$j = \int_0^\infty \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot F_\lambda(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

The absorption cross-sections and quantum yields of many substances are known. The spectral actinic photon flux density, in contrast, is variable, depending on the influence on the solar radiation through the atmosphere and thus on the current meteorological conditions, the geometric altitude, the surface albedo, and the solar elevation. In general, therefore, the actinic photon flux density at any particular time and location is unknown. What is important here is the shortwave spectral range up to 700 nm. Usually, longer-wave radiation is too low-energy to break chemical bonds. This standard discusses spectral actinic photon flux densities for tropospheric conditions.

Eine häufig verfügbare Messgröße ist die solare Globalstrahlung, bei der es sich ebenfalls um eine solare Strahlungsgröße nach Durchgang durch die Atmosphäre handelt. Damit ist diese mit den aktinischen Photonenflussdichten und somit den Fotolysefrequenzen (je nach Spektralbereich) mehr oder weniger gut korreliert. Dies ist das Ergebnis von Modellrechnungen und von Messungen [1]. Ist die Globalstrahlung gemessen worden, kann sie zur Parametrisierung von Fotolysefrequenzen verwendet werden [2].

Die Richtlinie lässt sich für folgende Aufgaben einsetzen:

- Bestimmung von Fotolysefrequenzen für diskrete oder kontinuierliche Werte des Zenitwinkels
- Erweiterung um Fotolysefrequenzen für nicht in der Richtlinie berücksichtigte Substanzen oder Zerfallskanäle auf Grundlage der bereitgestellten spektralen aktinischen Photonenflussdichten und Quellenangaben
- Bestimmung von Fotolysefrequenzen auf Grundlage der (gemessenen) Globalstrahlung
- Korrektur für variable Bedeckungsgrade
- Korrektur für Horizonteinschränkung
- datumsabhängige Korrektur der Solarkonstanten
- Korrektur der Absorptionsquerschnitte und der Quantenausbeuten für andere Temperaturen als 298 K
- Verwendung (selbst) gemessener spektraler aktinischer Photonenflussdichten

## 1 Anwendungsbereich

Die Umwandlung von Spurengasen wird in der Atmosphäre durch Radikalkettenreaktionen bestimmt, die durch Fotolyseprozesse eingeleitet werden. Damit ist für eine detailliertere Beurteilung und Vorhersage der Luftqualität die Kenntnis von Fotolysefrequenzen notwendig, beispielsweise für die Berechnung der NO/NO<sub>2</sub>-Konversion nach der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19, aber auch für komplexere Modelle zur Chemie der Atmosphäre, wie in VDI 3783 Blatt 5 beschrieben.

Diese Richtlinie stellt Fotolysefrequenzen für troposphärische Bedingungen bereit. Dazu wurden spektrale aktinische Photonenflussdichten für eine Vielzahl von meteorologischen Situationen berechnet, sodass typische Bedingungen für Mitteleuropa, mit 200 m über NHN als Durchschnittswert, abgedeckt werden. Die Ausgabe der Berechnung erfolgt für die Höhen 0 m und 1000 m über Grund. Die aktinischen Photonenflussdichten werden dann zur Berechnung der Fotolysefrequenzen troposphäri-

One frequently available measurement is the solar global irradiance, which also is a solar radiation quantity after passing the atmosphere. Therefore, it is more or less well correlated with the actinic photon flux densities and thus the photolysis frequencies (according to the particular spectral range), as shown by model calculations and measurements [1]. Once the global irradiance has been measured, it can be used for the parameterisation of photolysis frequencies [2].

This standard can be used for the following tasks:

- determining photolysis frequencies for discrete or continuous values of the zenith angle
- extending the coverage by adding photolysis frequencies for substances or decay channels not covered in the standard, based on the described spectral actinic photon flux densities and the quoted sources
- determining photolysis frequencies on the basis of the (measured) global irradiance
- correction for variable cloud covers
- correction for horizon obstruction
- date-dependent correction of the solar constants
- correction of the absorption cross-sections and the quantum yields for temperatures other than 298 K
- use of (self-)measured spectral actinic photon flux densities

## 1 Scope

The transformation of trace gases in the atmosphere is determined by radical chain reactions initiated by photolysis processes. More detailed assessment and prediction of air quality, therefore, require knowledge of photolysis frequencies, for example the calculation of the NO/NO<sub>2</sub> conversion in accordance with VDI 3783 Part 19, but also more complex models of atmospheric chemistry as described in VDI 3783 Part 5.

This standard provides photolysis frequencies for tropospheric conditions. To this end, spectral actinic photon flux densities were calculated for a large number of meteorological situations so as to cover typical conditions for Central Europe, with 200 m above sea level taken as the average altitude. The output of the calculation is done for the altitudes 0 m and 1000 m above ground. The actinic photon flux densities are then used to calculate the photolysis frequencies of tropospheric trace gases. These

scher Spurengase eingesetzt. Diese Werte hängen vom solaren Zenitwinkel, der Bewölkung und anderen Atmosphäreneigenschaften ab. Entsprechende Parametrisierungen, die die Modellierung von chemischen Reaktionssystemen vereinfachen, werden ebenfalls abgeleitet.

Die Berechnungen der aktinischen Photonenflussdichten beruhen auf einem Strahlungstransport-Modell, das alle Strahlungsprozesse berücksichtigt. Da alle relevanten Einflussgrößen angegeben werden, sind die bereitgestellten Fotolysefrequenzen auch als Referenzwerte für die Validierung weniger komplexer Modellansätze zur Berechnung von Fotolysefrequenzen, wie sie zum Teil noch in Chemie-Transport-Modellen verwendet werden, anwendbar.

Die berechneten Fotolysefrequenzen und die angebotenen Parametrisierungen werden über eine Internetseite [28] des Forschungszentrums Jülich zugänglich gemacht. Da die in den Rechnungen verwendeten Eingangsgrößen ausführlich beschrieben und die Quellen angegeben werden, ist es für den Anwender möglich, die Berechnung nachzuvollziehen und gegebenenfalls auch Fotolysefrequenzen, die hier nicht berücksichtigt wurden, zu berechnen. Die dazu benötigten spektralen aktinischen Photonenflussdichten werden ebenfalls zur Verfügung gestellt.

Zu strahlungsphysikalischen Grundlagen wird auf DIN 5031-1 und DIN 5031-11 verwiesen, wobei letztere speziell die für die Fotolyse ausschlaggebenden aktinischen Strahlungsgrößen behandelt. Zur Messtechnik von Strahlungsgrößen, insbesondere der Globalstrahlung, wird auf die Richtlinie VDI 3786 Blatt 5 hingewiesen.

values depend on the solar zenith angle, the cloud cover, and other atmospheric properties. Appropriate parameterisations, which simplify the modelling of chemical reaction systems, are also derived.

The calculations of the actinic photon flux densities are based on a radiation transport model that considers all radiation processes. Since all the relevant factors are stated, the described photolysis frequencies can also be used as reference values for the validation of less complex modelling approaches for the calculation of photolysis frequencies, as they are still used sometimes in chemical transport models.

The calculated photolysis frequencies and the provided parameterisations are accessible via a website [28] of the Jülich Research Centre. Since the input variables used in the calculations are described in detail and the sources cited, it is possible for the user to follow the calculation and where necessary also to calculate photolysis frequencies not covered here. The required spectral actinic photon flux densities are also provided.

For the underlying radiation physics, we refer the reader to DIN 5031-1 and DIN 5031-11; the latter in particular deals with the actinic radiation variables important for photolysis. The metrology of radiation variables, especially global irradiance, can be found in VDI 3786 Part 5.