

b) Die Nebenmaxima

Der Temperaturverlauf der Höhe ΔH der Nebenmaxima des Anthracens ist in Abb. 10 zusammenfassend dargestellt.

Auffallend ist die Ähnlichkeit dieser Kurven mit dem Temperaturverlauf der Gitterwärmeleitfähigkeit dielektrischer Kristalle. Im Zusammenhang damit könnte auch die Tatsache gesehen werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Höhe ΔH und der Winkelabweichung $\Delta\varphi$ der Nebenmaxima von der a-Achse um so stärker ausgeprägt ist, je größer der spezifische Energieverlust der anregenden Teilchen ist, d. h. je höher der Anregungskanal aufgeheizt wird. Der bemerkenswert scharfe Einsatz der Nebenmaxima bei etwa 10°K mit steigender Kristalltemperatur deutet darauf hin, daß die quantenhafte Anregung von Gitterschwingungen bei ihrem Zustandekommen eine wesentliche Rolle spielt; dazu würde auch passen, daß die Richtung, unter der die Nebenmaxima relativ zum Kristallgitter auftreten, näherungsweise mit einer gittermechanisch sehr aus-

geprägten Vorzugsrichtung (a, b-Ebene) zusammenfällt, und nicht etwa mit einer kristalloptischen Vorzugsrichtung. Schwer verständlich sind jedoch 1. der schmale Winkelbereich B der Nebenmaxima von nur $B = 15^\circ$, sowie 2. die Verschiedenheit der Temperaturen T_{\max} , bei denen die Kurven der Abb. 10 ihre Maxima erreichen. Es erhebt sich die Frage, ob die Nebenmaxima auf einer weiter verringerten Lösung oder auf einer zusätzlichen Lichterzeugung nach einem bis jetzt nicht bekannten Mechanismus beruhen. Dazu wäre es von Interesse, einen eventuellen Einfluß der Gitterfehlordnung auf die Eigenschaften der Nebenmaxima zu kennen.

Herrn Professor Dr. A. FLAMMERSFELD danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für zahlreiche wertvolle Ratschläge. Herrn Professor Dr. R. HILSCH (I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen) bin ich für die Überlassung des flüssigen Heliums und Wasserstoffs, Herrn Privatdozent Dr. W. SANDER für ständige Unterstützung in Fragen der Tieftemperaturtechnik sehr zu Dank verpflichtet. Der Akademie der Wissenschaften in Göttingen sei für finanzielle Unterstützung Dank gesagt.

Zur kinetischen Analyse komplizierterer photochemischer Reaktionen

Von HEINZ MAUSER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 767—770 [1964]; eingegangen am 19. März 1964)

Herrn Professor Dr. G. KORTÜM zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Prinzip einer Methode zur kinetischen Analyse photochemischer Reaktionen wird dargestellt. Zur Auswertung müssen weder aus den Meßdaten Differentialquotienten gebildet werden, noch ist es notwendig, die kinetischen Differentialgleichungen explizit zu lösen. Dennoch kann die Methode auch auf komplizierte Reaktionen (Folgereaktionen, Parallelreaktionen usw.) angewandt werden.

1. Problemstellung

Man mißt den zeitlichen Ablauf photochemischer Reaktionen, um zu entscheiden, ob eine Reaktion nach einem bestimmten Mechanismus ablaufen kann oder nicht. Für die möglichen Mechanismen erhält man dann gleichzeitig Relationen zwischen kinetischen Konstanten. In der neueren Literatur wurden für einige spezielle Reaktionstypen Methoden zur Auswertung der Meßergebnisse angegeben^{1, 2}. Die folgenden Überlegungen sollen zeigen, wie kompli-

ziertere Reaktionen untersucht werden können. Es wird angenommen:

a) Daß die Photoreaktion in einer Küvette mit parallelen Fenstern abläuft und daß das parallele und monochromatische Erregerlicht senkrecht auf das Eintrittsfenster fällt.

b) Daß die Konzentrationen der Ausgangs- und Endprodukte und der langlebenden Zwischenprodukte wie auch die Transmission der Lösung bei der Wellenlänge des erregenden Lichtes als Funktionen der Zeit bekannt sind.

¹ G. ZIMMERMAN, LUE-YUNG, CHOW u. UN-JIM PAIK, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3528 [1958].

² O. KLING, E. NIKOLAISKI u. H. L. SCHLÄFER, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **67**, 883 [1963].



c) Daß die Intensität des einfallenden Lichtes I_0 konstant ist³.

d) Daß die Extinktionskoeffizienten der unter b) genannten Stoffe bekannt sind und nicht von den Konzentrationen abhängen.

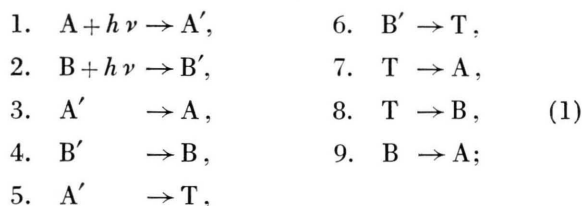
e) Daß die Konzentrationen kurzlebender Zwischenprodukte (angeregte Moleküle, Radikale) so niedrig sind, daß sie nach der Hypothese des stationären Zustandes berechnet werden können und daß ihre Absorption vernachlässigt werden kann.

2. Quantenausbeute

Die Quantenausbeute ist eine nützliche Hilfsgröße zur Charakterisierung photochemischer Reaktionen. Bei komplizierteren Reaktionen kann sie auf verschiedene Weise definiert werden. Dies möge ein einfaches Beispiel erläutern. Eine Photoisomerisation



laufe nach dem Schema (1) ab:



A' und B' sind die angeregten Singulettzustände von Ausgangsprodukt A und Endprodukt B, T deren gemeinsamer Triplettzustand. Die neunte Teilreaktion berücksichtigt die Rückbildung von A aus B im Laufe einer Dunkelreaktion.

Aus dem Gleichungssystem (1) findet man mit den im Abschnitt 1 gemachten Annahmen für die zeitliche Änderung der Konzentration von A, c_A (Konzentrationsmaß Mol/l):

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{I_{\text{abs}A}}{V} \cdot \frac{k_5 k_8}{(k_3 + k_5)(k_7 + k_8)} + \frac{I_{\text{abs}B}}{V} \cdot \frac{k_6 k_7}{(k_4 + k_6)(k_7 + k_8)} + k_9 c_B. \quad (2)$$

$I_{\text{abs}A}$ und $I_{\text{abs}B}$ sind die im Volumen V in der Zeiteinheit von den Stoffen A bzw. B absorbierten Lichtquanten (gemessen in Einstein/sec), k_i ist die Geschwindigkeitskonstante der i -ten Teilreaktion.

Die Quantenausbeute des Stoffes A kann nun definiert werden durch:

$$a) \quad \varphi^* = \frac{c_A(t) - c_A(0)}{\int_0^t (I_{\text{abs}}/V) dt}; \quad (3)$$

I_{abs} ist die im Volumen V insgesamt in der Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge.

$$b) \quad \varphi = -\frac{dc_A/dt}{I_{\text{abs}}/V} = \frac{I_{\text{abs}A}}{I_{\text{abs}}} \cdot \frac{k_5 k_8}{(k_3 + k_5)(k_7 + k_8)} - \frac{I_{\text{abs}B}}{I_{\text{abs}}} \cdot \frac{k_6 k_7}{(k_4 + k_6)(k_7 + k_8)} - \frac{k_9 c_B}{I_{\text{abs}}/V}. \quad (4)$$

$$c) \quad \varphi' = -\frac{dc_A/dt}{I_{\text{abs}A}/V} = \frac{k_5 k_8}{(k_3 + k_5)(k_7 + k_8)} - \frac{I_{\text{abs}B}}{I_{\text{abs}A}} \cdot \frac{k_6 k_7}{(k_4 + k_6)(k_7 + k_8)} - \frac{k_9 c_B}{I_{\text{abs}A}/V}. \quad (5)$$

d) Schließlich kann man Gl. (2) auf die Form

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{I_{\text{abs}A}}{V} \varphi_A^A + \frac{I_{\text{abs}B}}{V} \varphi_A^B + k_9 c_B \quad (6)$$

bringen und damit die „partiellen Quantenausbeuten“

$$\varphi_A^A = \frac{k_5 k_8}{(k_3 + k_5)(k_7 + k_8)} \quad \text{und} \quad \varphi_A^B = \frac{k_6 k_7}{(k_4 + k_6)(k_7 + k_8)} \quad (7)$$

definieren.

Die nach Gl. (3) definierte „scheinbare Quantenausbeute“ φ^* kann zwar relativ bequem unmittelbar gemessen werden, sie ist aber für die kinetische Analyse selten brauchbar. Gelegentlich wird sie als Hilfsgröße zur Bestimmung der „wahren Quantenausbeute“ φ bzw. φ' benutzt. Meistens ermittelt man aus den Meßwerten die nach Gl. (4) oder Gl. (5) definierten Quantenausbeuten und prüft, ob diese so von den Konzentrationen und der pro Zeiteinheit aufgenommenen Quantenmenge abhängen, wie dies der kinetische Ansatz fordert. Ein solches Verfahren ist aber gegenüber Meßfehlern sehr anfällig, denn φ bzw. φ' sind aus Grenzwerten zu bilden, die aus den Meßwerten extrapoliert werden müssen. Die durch Gl. (6) definierten „partiellen Quantenausbeuten“, die sich auf jeweils *einen* photochemischen Teilvorgang beziehen, haben bei komplizierteren Reaktionen die einfachste Form und eignen sich damit besonders zur Untersuchung solcher Reaktionen.

3. Auswertung bei schwacher Absorption

Mit Hilfe der durch Gl. (6) definierten partiellen Quantenausbeuten kann die Reaktionsgeschwindigkeit

³ Wird diese Voraussetzung nicht erfüllt, so muß I_0 in den Beziehungen (13), (19), (20), (21), (22), (27) und (32) unter die Integrale gezogen werden.

keit einer komplexen, photochemischen Reaktion durch

$$\frac{dc_X}{dt} = \sum_i \pm \frac{\varphi_X^{A_i}}{V} I_{\text{abs } A_i} + \sum_j \pm k_j \prod_l c_{Y_{jl}}^{\nu_{jl}} \quad (8)$$

wiedergegeben werden. X sei ein Anfangs-, End- oder langlebendes Zwischenprodukt, die A_i sind lichtabsorbierende photochemisch reagierende Stoffe. $I_{\text{abs } A_i}$ ist die vom Stoff A_i im Volumen V in der Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge. Die k_j sind Geschwindigkeitskonstanten von Dunkelreaktionen, die zur Änderung der Konzentration von X beitragen. Das Produkt ist über die an diesem Teilschritt beteiligten Stoffe Y_{jl} zu bilden. Die ν_{jl} geben die Reaktionsordnung bezüglich des Stoffes Y_{jl} an. Die positiven Vorzeichen gelten für Teilreaktionen, bei welchen X gebildet wird, die negativen für solche, bei denen X verbraucht wird.

Es sei zunächst angenommen, daß die Intensität im ganzen Volumen konstant ist. Dies setzt voraus, daß die Dicke der Küvette infinitesimal klein wird (dl). Ist F die Fläche des Fensters, so wird das bestrahlte Volumen $dV = F dl$. Nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz wird dann

$$I_{\text{abs } A_i} = \kappa_{A_i} \cdot c_{A_i} \cdot F dl \cdot I(l); \quad (9)$$

$I(l)$ ist die Lichtintensität (gemessen in Einstein/cm²·sec) im Abstand l vom Eintrittsfenster, κ_{A_i} der natürliche Extinktionskoeffizient des Stoffes A_i . Damit gibt Gl. (8)

$$\frac{dc_X}{dt} = \sum_i \pm \varphi_X^{A_i} \kappa_{A_i} c_{A_i} \cdot I(l) + \sum_j \pm k_j \prod_l c_{Y_{jl}}^{\nu_{jl}}. \quad (10)$$

Gl. (10) gilt für jedes Volumenelement $F dl$ im Abstand l vom Eintrittsfenster. Ist die Absorption sehr schwach, so gilt angenähert auch für eine endliche Schichtdicke

$$\frac{dc_X}{dt} = \sum_i \pm \varphi_X^{A_i} \kappa_{A_i} c_{A_i} \cdot I_0 + \sum_j \pm k_j \prod_l c_{Y_{jl}}^{\nu_{jl}}; \quad (11)$$

I_0 ist dabei die Intensität des einfallenden Lichtes.

Zur Auswertung der Meßergebnisse ist es nun nicht notwendig, die Diff.-Gl. (11) zu lösen. Gelingt es, Gl. (11) durch formale Integration auf die Form

$$J_1(t) = \alpha_2 J_2(t) + \alpha_3 J_3(t) + \dots + \alpha_n J_n(t) \quad (12)$$

mit

$$J_1(t) \mp J_2(t) \mp \dots \mp J_n(t)$$

zu bringen, wobei die α_i konstante Größen (irgendwelche Funktionen der k_i und der κ_{A_i}) sind, während die $J_i(t)$ Integrale über reine Meßgrößen dar-

stellen, so ist die Aufgabe gelöst. Die $J_i(t)$ können nämlich für verschiedene Zeiten t_1, t_2, \dots, t_m aus den Meßdaten graphisch oder numerisch berechnet werden, somit erhält man ein Gleichungssystem, das bei $m > n - 1$ im Rahmen der Meßfehler widerspruchsfrei sein muß, sofern der Reaktionsablauf dem kinetischen Ansatz nicht widerspricht und aus dem dann auch die Konstanten α_i berechnet werden können. Für die Reaktion (2) findet man z. B.

$$\begin{aligned} c_A(t) - c_A(0) &= -\varphi_A^A \kappa_A I_0 \int_0^t c_A dt \\ &\quad + (\varphi_A^B \kappa_B I_0 + k_9) \int_0^t c_B dt \\ &= \alpha_2 \int_0^t c_A dt + \alpha_3 \int_0^t c_B dt. \end{aligned} \quad (13)$$

Aus Gl. (13) können die Konstanten α_2 und α_3 berechnet werden und damit aus Meßreihen mit verschiedenen Werten von I_0 die Größen φ_A^A , φ_A^B und k_9 bestimmt werden.

Ob sich Gl. (11) auf die Form der Gl. (12) bringen läßt, hängt wesentlich von der Gestalt der $\varphi_X^{A_i}$ ab. Sind die Quantenausbeuten durch die vier folgenden häufig vorkommenden Zusammenhänge gegeben.

$$\varphi_X^{A_i} = \beta_1, \quad (14)$$

$$\varphi_X^{A_i} = \beta_2 c_Y / (\beta_1 + \beta_2 c_Y), \quad (15)$$

$$\varphi_X^{A_i} = (\beta_2 c_Y + \beta_3 c_Z) / (\beta_1 + \beta_2 c_Y + \beta_3 c_Z), \quad (16)$$

$$\varphi_X^{A_i} = \beta_1 c_Y / \sqrt{I_{\text{abs } A_i} / V}, \quad (17)$$

so ist eine Auswertung prinzipiell immer möglich. Für den Sonderfall, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$\frac{dc_X}{dt} = \varphi_X^{A_i} \frac{I_{\text{abs } A_i}}{V} \quad (18)$$

gegeben ist, findet man für Gl. (14)

$$c_X(t) - c_X(0) = \varphi_X^{A_i} \kappa_{A_i} I_0 \int_0^t c_{A_i} dt, \quad (19)$$

für Gl. (15)

$$c_X(t) - c_X(0) = -\frac{\beta_1}{\beta_2} \int_0^t \frac{dc_X}{c_Y} + I_0 \kappa_{A_i} \int_0^t c_{A_i} dt, \quad (20)$$

für Gl. (16)

$$\begin{aligned} c_X(t) - c_X(0) &= \frac{\beta_2}{\beta_1} \left(\kappa_{A_i} I_0 \int_0^t c_{A_i} c_Y dt - \int_0^t c_Y dc_X \right) \\ &\quad + \frac{\beta_3}{\beta_1} \left(\kappa_{A_i} I_0 \int_0^t c_{A_i} c_Z dt - \int_0^t c_Z dt \right) \end{aligned} \quad (21)$$

und für Gl. (17)

$$c_X(t) - c_X(0) = \beta_1 \sqrt{\kappa_{Ai} I_0} \int_0^t \sqrt{c_{Ai}} c_Y dt, \quad (22)$$

sofern durch die Stöchiometrie die Zahl der Integrale nicht reduziert wird.

4. Auswertung bei endlicher Absorption

Gl. (10) gilt für jede zum Eintrittsfenster parallele Schicht dl . Meßbar ist aber nur die mittlere

Konzentrationsänderung

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} \frac{dc}{dt} dl \quad (23)$$

(l_0 ist die Dicke der Küvette). $I(l)$ ist durch

$$I(l) = I_0 \exp\left[-\left(\sum_K \kappa_K c_K\right) l\right] \quad (24)$$

gegeben, wobei die Summe über alle absorbierenden Stoffe K zu bilden ist.

Sind die φ_X^A von $I_{abs Ai}$ unabhängig und wird die Lösung so rasch gerührt, daß die Konzentrationen

aller Stoffe innerhalb der Küvette gleich werden, so folgt aus Gl. (10), Gl. (23) und Gl. (24)

$$\frac{dc_X}{dt} = \frac{1}{l_0} \sum_i \pm \varphi_X^A I_0 \frac{\kappa_{Ai} c_{Ai}}{(-\sum_K \kappa_K c_K)} (1 - \exp[-(\sum_K \kappa_K c_K) l_0]) + \sum_j \pm k_j \prod_l c_{Yl}^{v_{jl}} \quad (25)$$

oder, da die Transmission durch

$$T = I/I_0 = \exp\left[-\left(\sum_K \kappa_K c_K\right) l_0\right] \quad \text{definiert ist:}$$

$$\frac{dc_X}{dt} = \sum_i \pm \varphi_X^A \kappa_{Ai} \cdot c_{Ai} \cdot \frac{1-T}{\ln(1/T)} + \sum_j \pm k_j \prod_l c_{Yl}^{v_{jl}}. \quad (26)$$

Gl. (26) kann immer dann auf die Form der Gl. (12) gebracht werden, wenn dies auch für Gl. (11) möglich ist. Für die Reaktion (2) findet man z. B. bei endlicher Absorption:

$$c_A(t) - c_A(0) = -\varphi_A^A \kappa_A I_0 \int_0^t \frac{1-T}{\ln(1/T)} c_A dt + \varphi_A^B \kappa_B I_0 \int_0^t \frac{1-T}{\ln(1/T)} c_B dt + k_9 \int_0^t c_B dt. \quad (27)$$

Auch wenn die φ_X^A von $I_{abs Ai}$ abhängen, wie dies bei Kettenreaktionen der Fall ist, kann der Mittelwert Gl. (23) unter gewissen Umständen gebildet werden. Dies sei für ein einfaches Beispiel gezeigt. Es sei entsprechend Gl. (17) und Gl. (18)

$$\frac{dc_X}{dt} = \beta_1 c_Y \sqrt{\frac{I_{abs Ai}}{V}} \quad (28)$$

oder

$$\frac{dc_X}{dt} = \beta_1 c_Y \sqrt{I_0 \kappa_A c_A} [\exp(-\frac{1}{2}(\sum_K \kappa_K c_K) l)] . \quad (29)$$

Wird gerührt und damit die Konzentration der absorbierenden Stoffe unabhängig von der Schichtdicke gehalten und ist die mittlere Lebensdauer der Ketenträger dennoch so klein, daß diese während ihrer Lebenszeit das Volumenelement $F dl$ nicht verlassen, so findet man aus Gl. (29)

$$\frac{dc_X}{dt} = \beta_1 c_Y \sqrt{I_0 \kappa_{Ai} c_{Ai}} (1 - \exp[-\frac{1}{2}(\sum_K \kappa_K c_K) l_0]) / l_0 \quad (30)$$

oder

$$\frac{dc_X}{dt} = \beta_1 c_Y \sqrt{I_0 \kappa_{Ai} c_{Ai}} \frac{1-\sqrt{T}}{\ln(T^{-1/2})}, \quad (31)$$

daraus folgt schließlich

$$c_X(t) - c_X(0) = \beta \sqrt{I_0 \kappa_{Ai}} \int_0^t \frac{(1-\sqrt{T}) c_Y c_{Ai}^{1/2}}{\ln(T^{-1/2})} dt. \quad (32)$$

Die Methode ist, wie die Beispiele zeigen, vielseitig anwendbar. Werden die Diff.-Gln. (11) bzw. (26) in geeigneter Weise umgeformt, so können auch bei komplizierten Reaktionen meßbare Größen und unbekannte Konstanten nach Art der Gl. (12) separiert werden. Die Meßfehler schränken natürlich auch die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode ein, doch ist sie weniger empfindlich als die sonst gebräuchlichen Methoden.