

# Der Einfluß der Bandbreite des Anregungslichtes bei der Bestimmung von Quantenausbeuten photochemischer Reaktionen

R. Schöneich, J. Bendig und D. Kreysig

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, DDR

Z. Naturforsch. **34a**, 1344–1351 (1979); eingegangen am 8. Dezember 1978

*The Influence of the Bandwidth of the Exciting Light in Determining the Quantum Yields of Photochemical Reactions*

Monochromatic excitation is one of the experimental requirements for determining quantum yields of photochemical reactions. It can, however, be strictly satisfied only in certain conditions. The photoisomerization of E,E-1,4-diphenylbutadiene-(1,3) is taken as an example for studying the effect of the bandwidth of the exciting light by using interference filters. The bandwidth is shown to have a considerable influence on the experimentally determined value of the partial quantum yield. Identical results are obtained when making allowance for the wave number dependence on radiation intensity and the absorption of the reactant compounds.

## 1. Einleitung

Die wahre differentielle Quantenausbeute als wichtige kinetische Größe dient der quantitativen Beschreibung photophysikalischer und photochemischer Elementarvorgänge und der kinetischen Analyse von Photoreaktionen. In der Literatur sind eine Reihe von Verfahren für die Bestimmung dieser Größe beschrieben. Neben der exakten formal-kinetischen Analyse wird bei diesen Verfahren besonderer Wert auf eine möglichst einfache und praktikable experimentelle Anwendung gelegt [1]. Für die Anwendbarkeit dieser Verfahren sind deshalb bestimmte experimentelle Bedingungen hinsichtlich der Ermittlung der Meßdaten erforderlich [2]. Als eine wesentliche Forderung ergibt sich die nach Monochromasie des Anregungslichtes, da in den Auswerteverfahren der Quantenstrom der Anregungsquelle und die Absorption der reagierenden Stoffe nicht als Funktion der Wellenzahl behandelt werden. Der Forderung nach extrem geringen Bandbreiten für das Anregungslicht ist in der Praxis durch die Leistungsfähigkeit der Monochromatoren bzw. Filter in vielen Fällen Grenzen gesetzt. Zum anderen sind geringe Bandbreiten mit langen Bestrahlungszeiten verbunden, was insbesondere bei thermischen Rückreaktionen nicht vertretbar ist.

Metallinterferenzfilter sind im allgemeinen zur Erzeugung monochromatischer Strahlung geeignet

[3] und werden oftmals in der Literatur bezüglich ihrer Nutzung erwähnt.

Wie bereits nachgewiesen werden konnte, hat die Bandbreite des Anregungslichtes einen wesentlichen Einfluß auf den experimentell ermittelten Wert der Fluoreszenzquantenausbeute [4]. Ursache dafür ist die Tatsache, daß die für das Maximum des Quantenstromes der Anregungsstrahlung unter Vernachlässigung der Bandbreite bestimmte absorbierte Lichtmenge nur in Ausnahmefällen gleich der wahren absorbierten Quantenmenge ist. Als Folge dessen wird eine Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute vorgetäuscht.

Am Beispiel der Photoisomerisierung des E,E-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) wird im weiteren der Einfluß der Bandbreite des Anregungslichtes, hervorgerufen durch die optischen Eigenschaften der Metallinterferenzfilter, auf den experimentell bestimmten Wert für die wahre differentielle Quantenausbeute untersucht. Durch Integration über die Wellenzahl bei der Berechnung der absorbierten Quantenmenge werden diese Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie bestimmt und mit den Ergebnissen bei Vernachlässigung der Bandbreite verglichen.

## 2. Grundlagen des Auswerteverfahrens

Ausgehend von der Bruttoreaktionsgleichung der Photoisomerisierung (1) mit den Teilreaktionen (2)–(4) läßt sich die Geschwindigkeit der Photoreaktion durch (5) beschreiben.

0340-4811 / 79 / 1100-1344 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

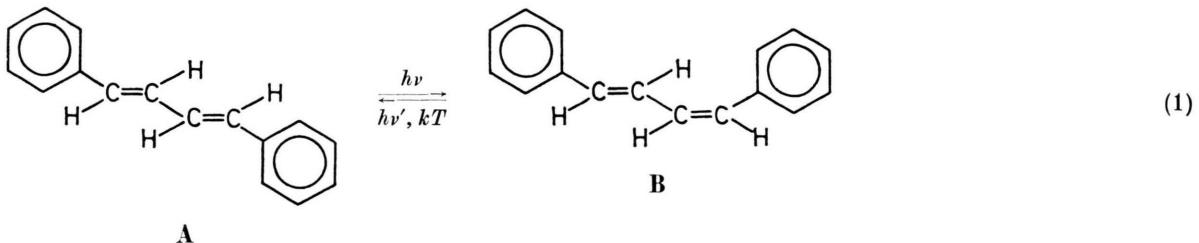


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



$$\frac{dc^B}{dt} = \varphi_{AB} \frac{J_{abs}^A(t)}{V} - \varphi_{BA} \frac{J_{abs}^B(t)}{V} - k_t c^B, \quad (5)$$

*t* Zeit (s),

*c* Konzentration ( $\text{mol l}^{-1}$ ),

$\varphi_{AB}$ ,  $\varphi_{BA}$  wahre differentielle Quantenausbeute der E,E  $\rightarrow$  E,Z- bzw. E,Z  $\rightarrow$  E,E-Isomerisierung,

$J_{abs}^A$ ,  $J_{abs}^B$  von A und B absorbiert Quantenstrom ( $\text{mol s}^{-1}$ ),

*V* Reaktionsvolumen (l).

Im Falle der hier untersuchten Photoisomerisierung (1) ist bei 298 K die Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion (4) vernachlässigbar klein [5] und wird bei der weiteren formalen Behandlung vernachlässigt.

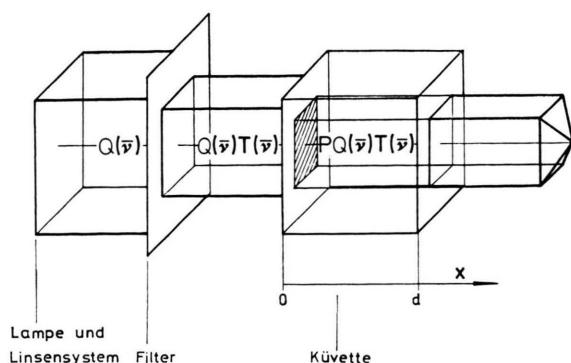


Abb. 1. Anordnung von Lichtquelle, Filter und Küvette.

Berücksichtigt man die durch die Transmissionscharakteristik des Filters hervorgerufene spektrale Verteilung der Reaktionsstrahlung, ist die absorbierte Quantenmenge eine Funktion der Zeit, des Ortes im Reaktionsvolumen und auch der Wellenzahl. Abbildung 1 zeigt die experimentelle Anordnung. Das parallele Anregungslicht mit der spektralen Verteilung der Quantenstromdichte  $Q(\tilde{\nu})$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) passiert den Filter mit der Transmissionscharakteristik  $T(\tilde{\nu})$  und durchquert die Küvette mit der Fläche  $P$ . Die spektrale Verteilung des Quantenstromes des Anregungslichtes für  $x=0$  ( $I(\tilde{\nu}, 0)$  in  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}$ ) ist

$$I(\tilde{\nu}, 0) = PQ(\tilde{\nu}) T(\tilde{\nu}). \quad (6)$$

In der Küvette wird das Anregungslicht von den Komponenten A und B entsprechend ihren natürlichen molaren Extinktionskoeffizienten  $\alpha^L(\tilde{\nu})$  ( $L = A, B$ ) absorbiert. Die Konzentrationen von A und B ( $c^A(t)$ ,  $c^B(t)$ ) sind unabhängig vom Ort im Reaktionsvolumen (vgl. Experimentelles). Die spektrale Verteilung des Quantenstromes innerhalb der Küvette beschreibt (7).

$$I(\tilde{\nu}, x, t) = I(\tilde{\nu}, 0) \exp[-a(\tilde{\nu}, t)x] \quad \text{mit} \\ a(\tilde{\nu}, t) = c^A(t) \alpha^A(\tilde{\nu}) + c^B(t) \alpha^B(\tilde{\nu}). \quad (7)$$

Die Kombination der Gln. (5)–(7) ergibt mit (8) Gleichung (9).

$$J_{abs}^L(t) = \int_0^\infty I_{abs}^L(\tilde{\nu}, t) d\tilde{\nu}, \quad (8)$$

$$V \frac{dc^B}{dt} = \int_0^\infty [\varphi_{AB} c^A(t) \alpha^A(\tilde{\nu}) - \varphi_{BA} c^B(t) \alpha^B(\tilde{\nu})] \\ \cdot I(\tilde{\nu}, 0) \int_0^d \exp[-a(\tilde{\nu}, t)x] dx d\tilde{\nu}. \quad (9)$$

Die Lösung der Integrale liefert die Gln. (10) und (11).

$$V \frac{dc^B}{dt} = \int_0^\infty [\varphi_{AB} c^A(t) \alpha^A(\tilde{\nu}) - \varphi_{AB} c^B(t) \alpha^B(\tilde{\nu})] \\ \cdot I(\tilde{\nu}, 0) \frac{1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, t)d]}{a(\tilde{\nu}, t)} d\tilde{\nu}, \quad (10)$$

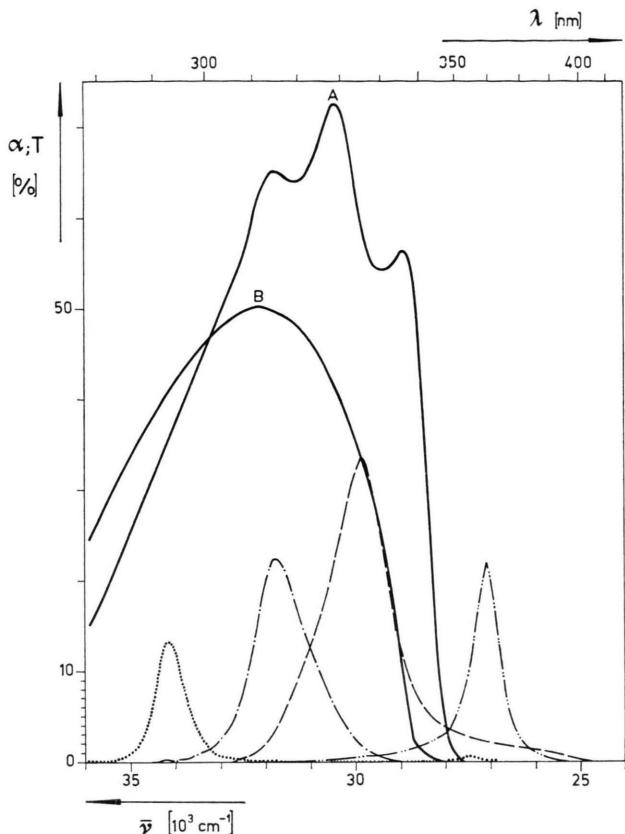


Abb. 2. Absorptionsgrad  $\alpha(\tilde{\nu})$  von E,E-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) (A), E,Z-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) (B) ( $c^L = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) und Transmission der benutzten Filter bzw. Filterkombinationen: 290 nm (···), 313 nm (··), 333 nm (---) und 365 nm (-···).

Gleichung (12) erlaubt die Substitution der Quantenausbeute  $\varphi_{BA}$  in (11) mit Hilfe des zeitunabhängigen Parameters  $F(\infty)$  (13), multipliziert mit  $\varphi_{AB}$  (14).

$$\frac{\varphi_{BA}}{\varphi_{AB}} = F(\infty) = \frac{\int_0^\infty \frac{c^A(\infty)\chi^A(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu}, \infty)} I(\tilde{\nu}, 0) \{1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, \infty)d]\} d\tilde{\nu}}{\int_0^\infty \frac{c^B(\infty)\chi^B(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu}, \infty)} I(\tilde{\nu}, 0) \{1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, \infty)d]\} d\tilde{\nu}}, \quad (13)$$

$$n^B(t) = \varphi_{AB} \int_0^t \int_0^\infty \frac{c^A(t)\chi^A(\tilde{\nu}) - F(\infty)c^B(t)\chi^B(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu}, t)} I(\tilde{\nu}, 0) \{1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, t)d]\} d\tilde{\nu} dt. \quad (14)$$

Die Bestimmung der Funktion (6) erfolgt durch Multiplikation von  $Q(\tilde{\nu})$  (in relativen Einheiten) mit  $T(\tilde{\nu})$  und  $P$ . Für das Demonstrationsbeispiel

$$\lambda_{exc} = 313 \text{ nm} \quad (T(\tilde{\nu}) \text{ s. Abb. 2}),$$

$$c_0 = c^A(t) + c^B(t) = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \quad (\text{Absorptionsspektren für } c_0 = c^A \text{ und } c_0 = c^B \text{ s. Abb. 2})$$

$$n^B(t) = \int_0^t \int_0^\infty \frac{\varphi_{AB} c^A(t) \chi^A(\tilde{\nu}) - \varphi_{BA} c^B(t) \chi^B(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu}, t)} \cdot (I(\tilde{\nu}, 0) \{1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, t)d]\}) d\tilde{\nu} dt, \quad (11)$$

$n^B(t)$  — photochemisch gebildete Menge an B (mol).

Gleichung (11) stellt den allgemeinen Zusammenhang für die Beschreibung der Bildung von B bei photochemischer Anregung von A und B in Abhängigkeit von der Zeit sowie den experimentellen Parametern dar.

### 3. Experimentelle Anwendung

Für die Bestimmung der Quantenausbeute nach (11) ist es notwendig, alle in dieser Gleichung enthaltenen Terme zu ermitteln. Am Beispiel der E,E → E,Z-Isomerisierung von E,E-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) (A) wird im weiteren die Anwendung von Gl. (11) demonstriert.

Die untersuchte reversible Photoreaktion (2)–(3) ist für  $t \rightarrow \infty$  durch ein photostationäres Gleichgewicht charakterisiert, in welchem die Umsatzraten der Teilreaktion (2) und (3) gleich sind (12).

$$-V \frac{dc^A}{dt} = V \frac{dc^B}{dt} = 0 \\ = \int_0^\infty \frac{\varphi_{AB} c^A(\infty) \chi^A(\tilde{\nu}) - \varphi_{BA} c^B(\infty) \chi^B(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu}, \infty)} \cdot I(\tilde{\nu}, 0) \{1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, \infty)d]\} d\tilde{\nu} \quad (12)$$

$$\text{mit} \quad a(\tilde{\nu}, \infty) = c^A(\infty) \chi^A(\tilde{\nu}) + c^B(\infty) \chi^B(\tilde{\nu}).$$

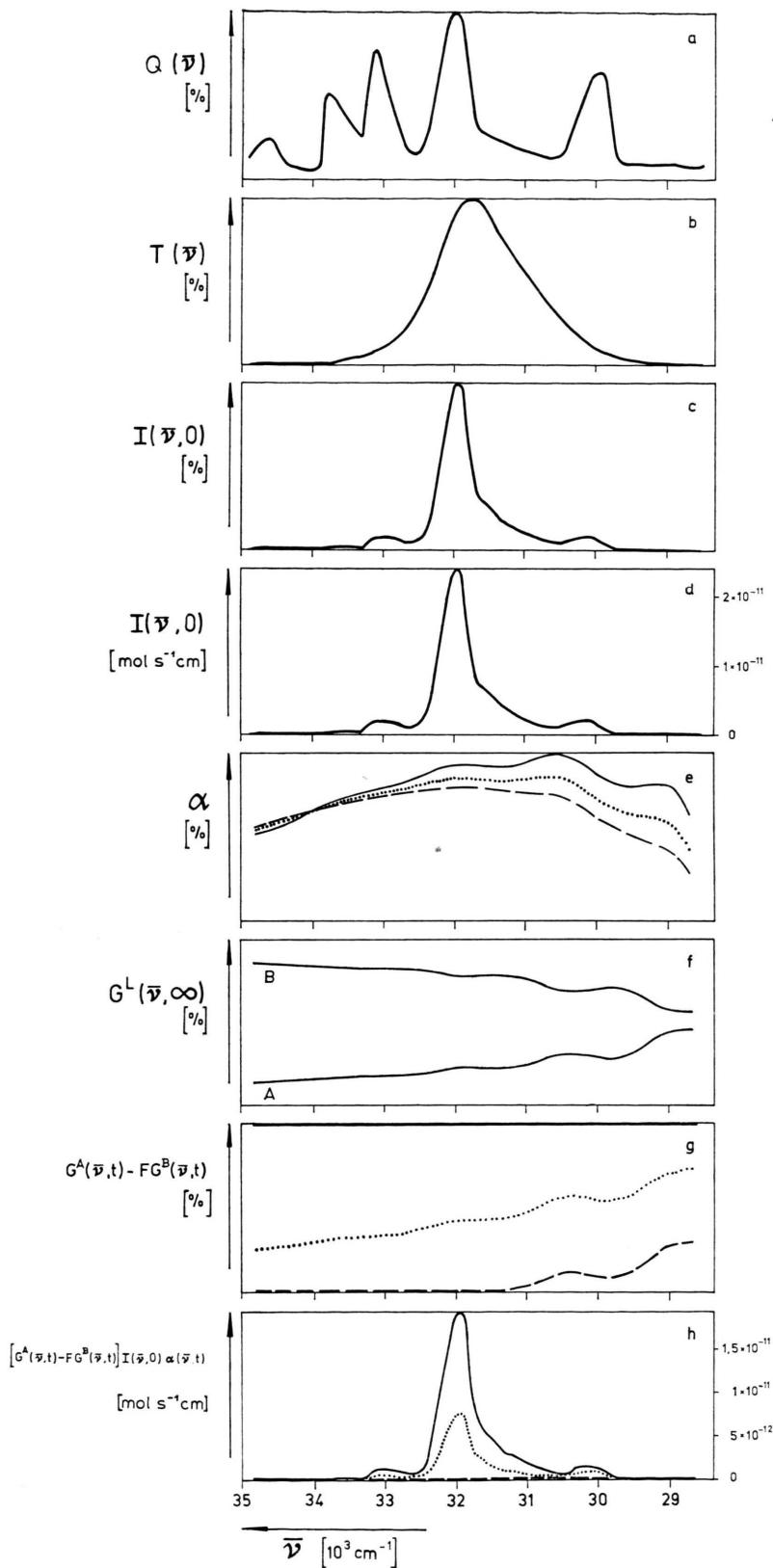


Abb. 3. Darstellung der Funktionen  $Q(\tilde{\nu})$ ,  $T(\tilde{\nu})$ ,  $I(\tilde{\nu}, 0)$ ,  $\alpha(\tilde{\nu}, t)$ ,  $G^L(\tilde{\nu}, \infty)$ ,  $[G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)]$  und  $[G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)] I(\tilde{\nu}, 0) \alpha(\tilde{\nu}, t)$  für den Filter 313 nm.  
(Bestrahlungszeiten in e, g, h:  
— 0 s, ····· 20 s, - - - 90 s.)

sind die Funktionen  $Q(\tilde{\nu})$ ,  $T(\tilde{\nu})$  und  $I(\tilde{\nu}, 0)$  (in relativen Einheiten) in Abb. 3a–c dargestellt. Die Ordinate in Abb. 3c wird anhand des aktinometrisch bestimmten Wertes für den Quantenstrom kalibriert. Aus dem experimentellen Wert

$$\begin{aligned} \int_0^\infty I(\tilde{\nu}, 0) d\tilde{\nu}_{\text{act}} &= P \int_0^\infty Q(\tilde{\nu}) T(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\ &= 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \end{aligned}$$

folgt Abbildung 3d.

Der exponentielle Term in den Gln. (13) und (14) wird durch (15) substituiert.

$$\begin{aligned} 1 - \exp[-a(\tilde{\nu}, t) d] &= 1 - 10^{E(\tilde{\nu}, t)} \\ &= \alpha(\tilde{\nu}, t). \end{aligned} \quad (15)$$

Die Absorption der Reaktanden  $\alpha(\tilde{\nu}, t)$  ist eine Funktion der Wellenzahl und für die einzelnen Bestrahlungsstadien unterschiedlich. Die Funktionen  $\alpha(\tilde{\nu}, t)$  (Abb. 3e) werden direkt experimentell bestimmt, ebenso  $\alpha(\tilde{\nu}, \infty)$  im Falle der Bestimmung von  $F(\infty)$  nach Gleichung (13).

Für die Bestimmung von  $F(\infty)$  ist es weiterhin notwendig, den Quotienten  $G^L(\tilde{\nu}, \infty)$  zu ermitteln.

$$G^L(\tilde{\nu}, \infty) = \frac{c^L(\infty) \alpha^L(\tilde{\nu})}{a(\tilde{\nu}, \infty)} = \frac{c^L(\infty) \varepsilon^L(\tilde{\nu}) d}{E(\tilde{\nu}, \infty)}. \quad (16)$$

Anhand der Spektren für die Komponenten A und B (s. Abb. 2) werden die Konzentrationen  $c^A(t)$  und  $c^B(t)$  für jeden Bestrahlungszustand und  $c^A(\infty)$  bzw.  $c^B(\infty)$  berechnet. Die Kenntnis von  $c^L(\infty)$  und  $\varepsilon^L(\infty)$  ermöglicht die Bestimmung von  $G^L(\tilde{\nu}, \infty)$  und damit von  $[G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)]$  in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Für das o.g. Demonstrationsbeispiel werden folgende Er-

gebnisse erhalten:

$$\begin{aligned} c^A(\infty) &= 0,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}, \\ c^B(\infty) &= 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}, \\ G^A(\tilde{\nu}, \infty) \text{ und } G^B(\tilde{\nu}, \infty) &\text{ (s. Abb. 3f),} \\ F(\infty) &= 0,295. \end{aligned}$$

Die Funktionen  $G^L(\tilde{\nu}, t)$  sind analog denen in Abbildung 3f.

Gleichung (14) liefert bei Substitution der genannten experimentellen Funktionen die Beziehung (17).

$$\begin{aligned} n^B(t) &= \varphi_{AB} \int_0^t \int_0^\infty [G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)] \\ &\quad \cdot I(\tilde{\nu}, 0) \alpha(\tilde{\nu}, t) d\tilde{\nu} dt. \end{aligned} \quad (17)$$

Die Multiplikation der einzelnen partiellen Funktionen (Abb. 3d, e, g) ergibt für ausgewählte Bestrahlungszeiten die in Abb. 3h enthaltenen Darstellungen für

$$[G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)] I(\tilde{\nu}, 0) \alpha(\tilde{\nu}, t)$$

(spektrale Verteilung des zeitabhängigen absorbier- ten Quantenstromes). Die Integration dieser Funktionen über die Wellenzahl liefert den absorbierten Quantenstrom ( $\text{mol s}^{-1}$ ), welcher in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit in Abb. 4 dargestellt ist.

Die Bestimmung der absorbierten Quantenmengen erfolgt durch Integration über die Zeit (18).

$$\begin{aligned} n_{\text{abs}}^A(t) &= \int_0^t \int_0^\infty [G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)] \\ &\quad \cdot I(\tilde{\nu}, 0) \alpha(\tilde{\nu}, t) d\tilde{\nu} dt. \end{aligned} \quad (18)$$

Die Quantenausbeute  $\varphi_{AB}$  ist dann durch lineare Korrelation zwischen absorbiertem Quantenmenge

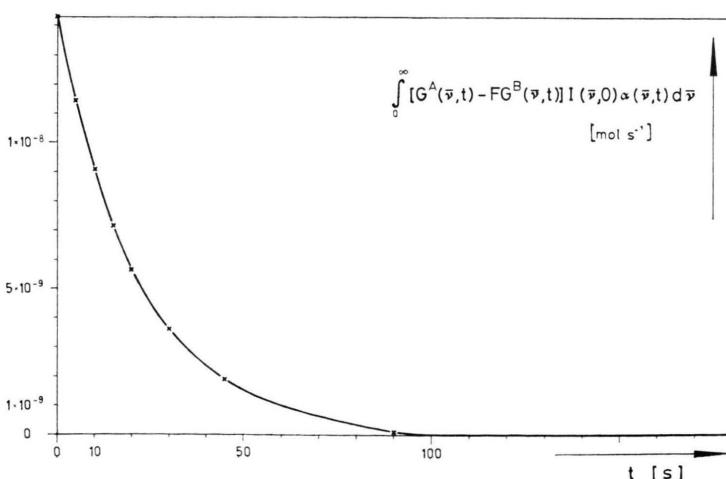


Abb. 4. Abhängigkeit der absorbierten Quantenströme

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty [G^A(\tilde{\nu}, t) - F(\infty) G^B(\tilde{\nu}, t)] \\ &\quad \cdot I(\tilde{\nu}, 0) \alpha(\tilde{\nu}, t) d\tilde{\nu} \end{aligned}$$

für ausgewählte Bestrahlungszeiten (vgl. (17)).

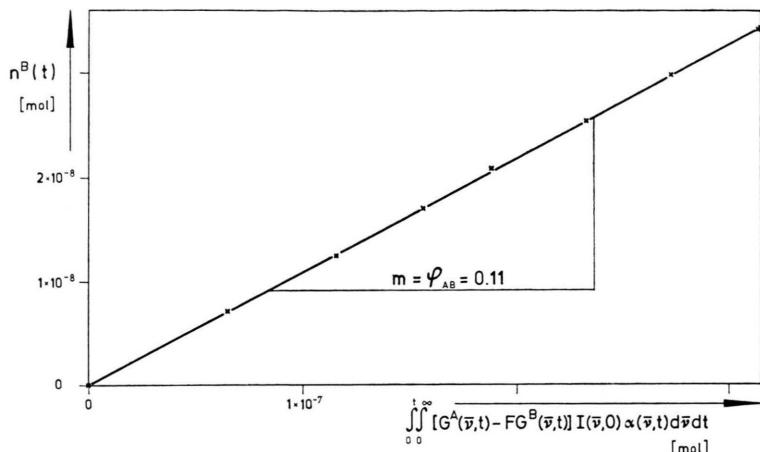


Abb. 5. Abhängigkeit des photochemischen Umsatzes  $n^B(t)$  von der absorbier-ten Quantenmenge entsprechend Gleichung (18).

und photochemischem Umsatz zugänglich (Abbildung 5). Für das diskutierte Beispiel wird ein Wert von  $\varphi_{AB} = 0,11$  erhalten.

#### 4. Ergebnisse

Die Quantenausbeute der  $E,E \rightarrow E,Z$ -Isomerisierung des  $E,E$ -1,4-Diphenylbutadien-(1,3) in n-Hexan wurde in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen nach [6] und dem vorgestellten Verfahren bestimmt (Tabelle 1). Die nach dem Zimmermann-Verfahren bestimmten Werte zeigen eine Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen. Im Falle der Anregung bei 365 nm wird eine Quantenausbeute  $> 1$  erhalten, was im Widerspruch zum Mechanismus (1) steht.

Für die Bestimmung der spektralen Verteilung des absorbierten Quantenstromes wurde einmal nur die Transmission des Filters für  $T(\tilde{v}) \geq 0,01$  Tab. 1, b) zum anderen die Transmission mit einer

Tab. 2. Absorbierte Quantenströme für  $t = 0$  in mol s<sup>-1</sup>, berechnet nach verschiedenen Methoden.

Filter	$[J_{abs}^A(0)]_Z$ <sup>a</sup>	$J_{abs}^A(0)$ <sup>b</sup>
290 nm	$4,51 \cdot 10^{-10}$	$2,38 \cdot 10^{-10}$
313 nm	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$
333 nm	$7,42 \cdot 10^{-9}$	$6,23 \cdot 10^{-9}$
365 nm	$\leq 3,67 \cdot 10^{-12}$	$3,60 \cdot 10^{-11}$

<sup>a</sup> Berechnet unter der Annahme monochromatischer Anregungsstrahlung [6, 11].

<sup>b</sup> Berechnet nach (8) mit  $J_{abs}^A(0) = \int_0^\infty I_{abs}^A(\tilde{v}, 0) d\tilde{v} = P \int_0^\infty Q(\tilde{v}) T(\tilde{v}) \alpha^A(\tilde{v}, 0) d\tilde{v}$ .

Nachweisgrenze  $T(\tilde{v}) \geq 0,001$  berücksichtigt (Tabelle 1, c). Die nach beiden Verfahren berechneten absorbierten Quantenströme zum Zeitpunkt  $t = 0$  besitzen unterschiedliche Beträge und sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bei Berücksichtigung der Transmission  $T(\tilde{v}) \geq 0,001$  werden für die verschiedenen Anregungsbedingungen gleiche Werte für die Quantenausbeute  $\varphi_{AB}$  erhalten.

#### 5. Diskussion

Die Abweichungen der experimentell bestimmten Werte für die Quantenausbeute  $\varphi_{AB}$  nach [6] und (11) resultieren aus den Unterschieden in den jeweils berechneten absorbierten Quantenströmen (vgl. Tabelle 2). Diese Unterschiede sind entsprechend der Transmissionsscharakteristik  $T(\tilde{v})$  mehr oder weniger ausgeprägt. Bei Verwendung des Metallinterferenzfilters für 290 nm zeigt sich die unzureichende Qualität der monochromatischen Strahlung u.a. darin, daß Nebenmaxima in der

Tab. 1. Quantenausbeuten der Photoisomerisierung für verschiedene Anregungsbedingungen nach [6] und (17), berechnet unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze für die Transmission.

Filter	$\varphi_{AB}$ <sup>a</sup>	$\varphi_{AB}$ <sup>b</sup>	$\varphi_{AB}$ <sup>c</sup>
290 nm	0,06	0,11	0,11
313 nm	0,11	0,11	0,11
333 nm	0,10	0,11	0,11
365 nm	$\geq 4,42$	0,48	0,12

<sup>a</sup> Berechnet nach [6] (vgl. [11]).

<sup>b</sup> Berechnet nach (17) mit einer Nachweisgrenze von  $T(\tilde{v}) \geq 0,01$ .

<sup>c</sup> Berechnet nach (17) mit einer Nachweisgrenze von  $T(\tilde{v}) \geq 0,001$ .

Transmission existieren, die durch Kombination mit Glasfiltern nur unzureichend kompensiert werden. In diesem Wellenzahlbereich absorbiert zwar die untersuchte Verbindung nicht (Abb. 2), dafür aber die verwendete Aktinometersubstanz. Eine Vernachlässigung dieses Sachverhaltes durch Anwendung des Zimmermann-Verfahrens bei der Berechnung  $J_{\text{abs}}(t)$  täuscht auf Grund der falschen Kalibrierung des Quantenstromes zu große absorbierte Quantenmengen vor, weshalb die Quantenausbeuten zu klein bestimmt werden (Tabelle 1). Der gleiche Effekt tritt im Falle des Filters 333 nm auf, wo zwar nur ein Maximum nachgewiesen wird, die Transmission jedoch auch in einem Wellenzahlbereich erfolgt, in dem die Verbindung nicht absorbiert. Der Vergleich der nach [6] und (8) bestimmten Werte für die absorbierten Quantenströme zum Zeitpunkt  $t = 0$  bestätigt diese Aussage (Tabelle 2).

Im Falle der Anregung bei 365 nm schneiden sich die Funktionen  $I(\tilde{\nu}, 0)$  und  $\alpha^A(\tilde{\nu})$  im Bereich des Bandenfußes des Absorptionsspektrums. Bei 365 nm selbst ist jedoch der Absorptionsgrad  $\alpha^A$  bzw. die Extinktion so gering, daß nach [6] extrem geringe absorbierte Quantenströme berechnet werden. Die Konsequenz sind experimentell bestimmte Quantenausbeuten mit  $(\varphi_{AB})_{\text{exp}} > 1$ . Am Beispiel dieser Anregung werden die Grenzen der Verfahren, die nach [6] die Bestimmung der absorbierten Quantenmengen durchführen, deutlich.

Die Vernachlässigung der Transmission des Filters für  $T(\tilde{\nu}) < 0,01$  ist am ausgewählten Modellsystem im Falle der Anregung 290 nm, 313 nm und 333 nm berechtigt. Dagegen wirken sich bei der Anregung bei 365 nm Transmissionen des Filters  $T(\tilde{\nu}) \approx 0,001$  im Wellenzahlbereich hoher  $Q$ - und  $\alpha^A$ -Werte bei der Berechnung der absorbierten Quantenmengen noch deutlich nachweisbar aus. Dadurch ist für die Bestimmung der genauen Quantenausbeute die Integration über den gesamten Wellenzahlbereich notwendig (vgl. Tabelle 1). Der Vergleich der nach [6] und nach (17) bestimmten Werte für die wahre differentielle Quantenausbeute der E,E → E,Z-Isomerisierung des E,E-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) zeigt, daß eine Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen (z. B. Anregungsenergie, Quantenstrom) nur dann diskutiert werden kann, wenn gesichert ist, daß die experimentellen Meßbedingungen eine entspre-

chende Auswertung ermöglichen. Im untersuchten Fall zeigt sich, daß auf Grund der unzureichenden Monochromasie des Anregungslichtes eine Bestimmung der Quantenausbeute im untersuchten Wellenzahlbereich nach [6] nicht möglich ist. Nur die Anregung bei 313 nm ist wegen des großen Absorptionsgrades der untersuchten Verbindung und der hohen Quantenstromdichte eine Vernachlässigung der Bandbreite des Anregungslichtes möglich.

Prinzipiell ergibt sich jedoch die Forderung, die Bedingung der Monochromasie des Anregungslichtes einzuhalten bzw. die Qualität des eingesetzten Monochromators hinsichtlich der Zuverlässigkeit einer Vereinfachung nach [6] zu überprüfen. Andernfalls ist eine Berücksichtigung der Wellenzahlabhängigkeit des absorbierten Quantenstromes für die Berechnung der absorbierten Lichtmengen erforderlich.

## 6. Experimentelles

E,E-1,4-Diphenylbutadien-(1,3) wurde nach [7] synthetisiert und zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert und bei 383 K und 0,1 Torr sublimiert. Die Reinigung des n-Hexans erfolgte nach [8]. Für die Aufnahme der Absorptions- und Transmissionsspektren stand ein Spektralphotometer Perkin-Elmer-Hitachi 556 zur Verfügung.

Die ca.  $1 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösungen wurden mit einem Quecksilberhochstdruckbrenner (HBO 500, VEB Narva Berlin) unter Verwendung von Metallinterferenzfiltern (VEB Carl Zeiss Jena) bzw. Metallinterferenzfilter/Glasfilter-Kombinationen bei 298 K unter aeroben Bedingungen bestrahlt. Die von Mauser [2] formulierten experimentellen Bedingungen wurden eingehalten, ausgenommen die Monochromasie des Anregungslichtes, die Lösungen wurden während der Bestrahlung gerührt.

Die Filter wurden zur Bestrahlung und zur Messung senkrecht zur optischen Achse justiert, um Änderungen des Quantenstromes zu vermeiden [9]. Der Quantenstrom ( $\int_0^\infty I(\tilde{\nu}, 0) d\tilde{\nu}$ )<sub>act</sub> wurde mit dem Kalium-tris(oxalato)ferrat(III)-Aktinometer bestimmt [10].

Für alle linearen graphischen Darstellungen erfolgten Geradenausgleichsrechnungen.

- [1] H. Stegemeyer, Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1961. — H. Mauser, Z. Naturforsch. **19a**, 767 (1964). — H. Mauser u. H. Heitzer, Z. Naturforsch. **21b**, 109 (1966). — H. Mauser, D. J. Francis u. H.-J. Niemann, Z. phys. Chem. N.F. **82**, 318 (1972). — H. Mauser, V. Starrock u. H.-J. Niemann, Z. Naturforsch. **27b**, 1354 (1972). — R. Mitzner, H. Dorst u. D. Frosch, Z. phys. Chem. (Leipzig) **258**, 857 (1977).
- [2] H. Mauser, Formale Kinetik, Berthelsmann-Verlag, Düsseldorf 1974, S. 167.
- [3] E. Müller (ed.), Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Photochemie, Teilband I, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1975, S. 65.
- [4] J. Bendig, D. Kreysig u. R. Schöneich, Z. Chem. **19**, 151 (1979).
- [5] R. Schöneich u. D. Kreysig, Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR **17**, 113 (1977).
- [6] G. Zimmermann, L.-Y. Chow u. U.-J. Paik, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3528 (1958).
- [7] R. N. McDonald u. W. A. Campbell, Organic Syntheses **40**, 36 (1960).
- [8] J. A. Riddick u. W. A. Burger, in: Techniques of Chemistry (ed. A. Weissberger), Vol. 2: Organic Solvents, 3. Auflage, Wiley-Interscience, New York 1970.
- [9] H. Mauser, G. Gauglitz u. H.-J. Niemann, Z. phys. Chem. N.F. **82**, 309 (1972).
- [10] S. L. Murov, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., New York 1973. — J. M. Fitzgerald (ed.), Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis, Solids, Solutions and Polymers, Marcel Dekker Inc., New York 1971.
- [11]  $[J_{\text{abs}}^A(t)]_Z$  wird unter Vernachlässigung der Wellenzahlabhängigkeit von  $I(\tilde{\nu}, 0)$  nach  $J(\tilde{\nu}_k) = \left( \int_0^\infty I(\tilde{\nu}, 0) d\tilde{\nu} \right)_{\text{act}}$  und  $[J_{\text{abs}}^A(t)]_Z = J(\tilde{\nu}_k) \{1 - \exp[-c^A(t) \kappa^A(\tilde{\nu}_k)]\}$  erhalten [6]. Der exakte Zusammenhang ist Gleichung (8).