

# Zur Kinetik von Photofolge- und Photoparallelreaktionen.

## II. Ein Suchalgorithmus zur Auswertung der Photofolgereaktion $A \xrightleftharpoons[\phi_2]{\phi_1} B \xrightleftharpoons[\phi_4]{\phi_3} C$

Bernd Ursin und Heinz Kleindienst

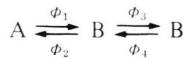
Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf

Z. Naturforsch. **41 a**, 998–1004 (1986); eingegangen am 14. Dezember 1985

*Kinetics of Photoconsecutive- and Photoparallelreactions.*

*A search-algorithm for the evaluation of the photoconsecutive reaction  $A \xrightleftharpoons[\phi_2]{\phi_1} B \xrightleftharpoons[\phi_4]{\phi_3} C$*

For all types of the photoconsecutive reaction



with  $a(0) = a_0$ ,  $b(0) = c(0) = 0$  an algorithm is recommended to calculate the absorptivity of B (inisolable) and the partial quantum yields  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  and  $\phi_4$ .

The method depends on the so-called formal integration of the kinetic equations and the best fit of the unknowns to the absorbance-diagram and the kinetic constants.

A comparison with other optimization methods for nonlinear equations is given.

## 1. Grundlagen

Für den Mechanismus



mit den Anfangsbedingungen  $a(0) = a_0$  und  $b(0) = c(0) = 0$  (Folgereaktion) werden Methoden angegeben, die es gestatten, den Stoffumsatz der Reaktion auch dann zu bestimmen, wenn die Zwischen- und/oder Endprodukte nicht isoliert werden können.

Bisher sind Verfahren nur für die Fälle  $\phi_4 = 0$  [1] und  $\phi_2 = 0$ ,  $\phi_4 = 0$  [2] unter Verwendung sogenannter Konzentrations- und Extinktionsdiagramme [3] bekannt.

Diese Verfahrensweise ist für alle Varianten der Reaktion (1) *nicht* möglich, da sich ein nichtlineares Gleichungssystem mit mehr Unbekannten als Gleichungen ergibt, wenn für die partielle Quantenausbeute  $\phi_4$  gilt  $\phi_4 \neq 0$ . Hier erweist sich die Überlegenheit des sogenannten *Suchverfahrens* [1], welches die Berechnung der Extinktionskoeffizienten der Komponenten B und der partiellen Quantenausbeuten  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  und  $\phi_4$  erlaubt. Die Quantenausbeute  $\phi_1$  wird durch Integration der Zeitgesetze bei geringem Reaktionsumsatz bestimmt. Die

momentanen Konzentrationen  $a(t)$ ,  $b(t)$  und  $c(t)$  werden durch numerische Integration oder durch Auswertung der K-(Konzentrations-)Diagramme erhalten.

## 2. Zeitgesetze

Das Zeitgesetz von (1) lautet in Konzentrationen

$$\dot{V}(t) = 1000 I_0 F(E_1(t)) (V_0 + V \mathbf{K}(t)) \quad (2)$$

und in Extinktionen

$$\dot{E}_\lambda(t) = 1000 I_0 F(E_1(t)) (Z_0 + Z \mathbf{E}_\lambda(t)). \quad (3)$$

Bezüglich der Bezeichnungen s. Teil I [1].

Für  $V$ ,  $V_0$  und  $\mathbf{Z}_0$  gilt

$$V = \begin{pmatrix} -\phi_1 \varepsilon_{1A} & \phi_2 \varepsilon_{1B} \\ \phi_1 \varepsilon_{1A} - \phi_4 \varepsilon_{1C} & -(\phi_2 + \phi_3) \varepsilon_{1B} - \phi_4 \varepsilon_{1C} \end{pmatrix},$$
$$V_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_4 \varepsilon_{1C} a_0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Z}_0 = L V_0 - Z \mathbf{C}_\lambda = \begin{pmatrix} z_{10} \\ z_{20} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Für den Mechanismus (1) gilt für die Spur  $S$  und die Determinante  $D$

$$S = z_{11} + z_{22} = -\phi_1 \varepsilon_{1A} - (\phi_2 + \phi_3) \varepsilon_{1B} - \phi_4 \varepsilon_{1C}, \quad (5)$$

$$D = z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21} = \phi_1 \varepsilon_{1A} \phi_3 \varepsilon_{1B} + \phi_4 \varepsilon_{1C} (\phi_1 \varepsilon_{1A} + \phi_2 \varepsilon_{1B}). \quad (6)$$

Reprint requests to Prof. Dr. H. Kleindienst, Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1.

0340-4811 / 86 / 0800-0998 \$ 01.30/0. – 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.

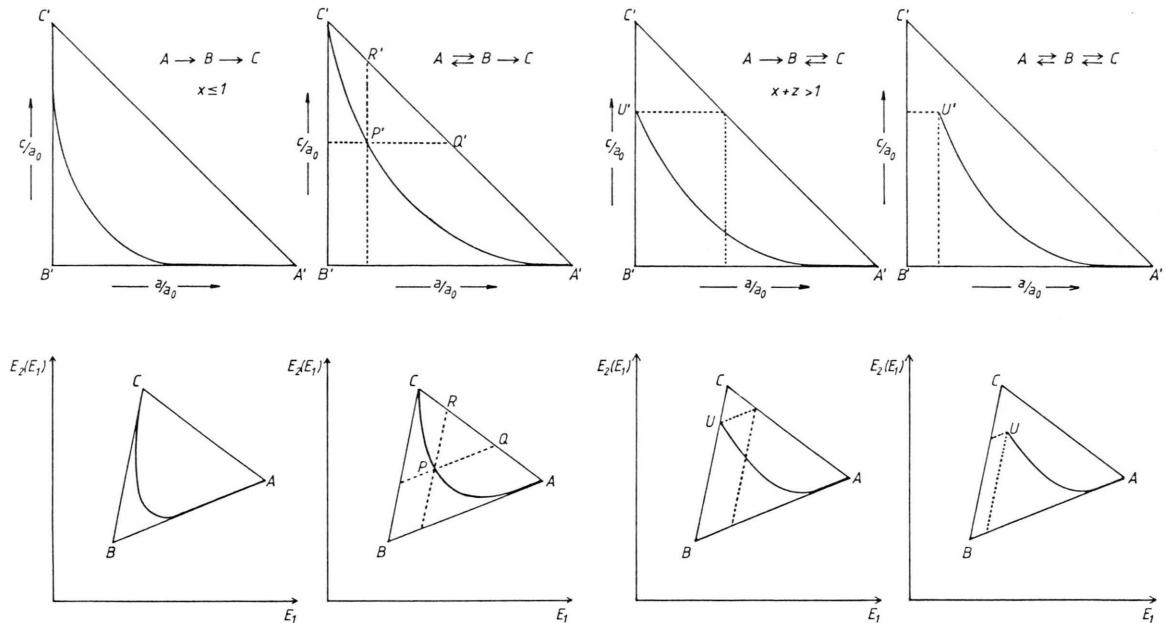


Abb. 1. Konzentrations- (oben) und Extinktionsdiagramme (unten) für die Varianten der Photoreaktion (1) mit  $a(0) = a_0$  (vgl. auch Diagramm 1).

### 3. K- und E-Diagramme

Mit Hilfe des Dgl.-Systems (2) erhält man die Dgl. des K-Diagramms zu

$$\frac{dc(a)}{da} = \frac{-x(a_0 - a - c(a)) + z c(a)}{a - y(a_0 - a - c(a))} \quad (7)$$

mit

$$x = \frac{\Phi_3 \varepsilon_{1B}}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} > 0, \quad y = \frac{\Phi_2 \varepsilon_{1B}}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} \geq 0, \quad z = \frac{\Phi_4 \varepsilon_{1C}}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} \geq 0.$$

Analog ergibt sich aus (3) die Dgl. des E-Diagramms zu

$$\frac{\dot{E}_2(t)}{\dot{E}_1(t)} = \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} = \frac{z_{20} + z_{21} E_1 + z_{22} E_2(E_1)}{z_{10} + z_{11} E_1 + z_{12} E_2(E_1)} \quad (8)$$

mit  $E_1 = E_1(t)$ .

Der Verlauf der Kurven  $c(a)$  mit konstanten  $x, y$  und  $z$  bzw.  $E_2(E_1)$  mit konstanten  $z_{ij}$  ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

### 4. Bestimmung der unbekannten Extinktionskoeffizienten und Quantenausbeuten

Im folgenden wird gezeigt, wie die acht Unbekannten  $\varepsilon_{1B}, \varepsilon_{2B}, \varepsilon_{1C}, \varepsilon_{2C}, \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$  und  $\Phi_4$  ermittelt werden können.

Die Quantenausbeute  $\Phi_1$  wird wie in Teil I [1] bestimmt. Die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{1C}$  und  $\varepsilon_{2C}$  werden aus (4) bestimmt, falls  $\Phi_4 = 0$  ist. Im Falle  $\Phi_4 \neq 0$  werden sie als bekannt vorausgesetzt.

*Bemerkung:* Der Fall  $\Phi_4 \neq 0$  mit unbekannten  $\varepsilon_{1C}$  und  $\varepsilon_{2C}$  bei Photoreaktionen des Typs (1) wird in einer späteren Arbeit [5] diskutiert.

Es verbleiben noch vier bzw. fünf Unbekannte, für die zunächst nur die zwei nichtlinearen Gleichungen (5) und (6) sowie die Dgl. (7) und (8) zur weiteren Auswertung zur Verfügung stehen.

Mit Hilfe von (7) erhält man

$$\frac{S}{\Phi_1 \varepsilon_{1A}} = -1 - y - x - z \quad (9)$$

und

$$\frac{D}{(\Phi_1 \varepsilon_{1A})^2} = x + z + z y. \quad (10)$$

Ist  $\Phi_4 = 0$ , kann nach den beiden Methoden aus Teil I [1] verfahren werden, da für die sog. „Auswertung von K- und E-Diagrammen“ die Konstanten  $x$  und  $y$  bestimmt werden können. Die entsprechenden Gleichungen für die K-Diagramme sind in Tabelle 1, die Kurven  $c(a)$  in Abb. 1 dargestellt.

Tab. 1 Lösungen der Differentialgleichung (11).

Mechanismus	Differentialgleichung	Lösungen	Lit.
$A \xrightarrow{\phi_1} B \xrightarrow{\phi_3} C$	$\frac{dc(a)}{da} = -x \frac{a_0 - a - c(a)}{a}$	$\frac{c}{a_0} = 1 + \frac{x}{1-x} - \frac{1}{1-x} \left  \frac{a}{a_0} \right ^x \quad \text{für } x \neq 1$ $\frac{c}{a_0} = 1 - \frac{a}{a_0} + \frac{a}{a_0} \ln \left  \frac{a}{a_0} \right  \quad \text{für } x = 1$	[2]
$A \xrightleftharpoons[\phi_2]{\phi_1} B \xrightarrow{\phi_3} C$	$\frac{dc(a)}{da} = -x \frac{a_0 - a - c(a)}{a - y(a_0 - a - c(a))}$	$\left  \frac{a}{a_0} \right  = y^{-1/2} \left  \frac{\eta - 1}{\tau - 1} \right ^{\gamma} \frac{ w + \tau ^{\gamma-1/2}}{ w + \eta ^{\gamma+1/2}} \text{ mit } w = \frac{c(a) - a_0}{a} \quad [1]$	
$A \xrightarrow{\phi_1} B \xrightleftharpoons[\phi_4]{\phi_3} C$	$\frac{dc(a)}{da} = \frac{-x(a_0 - a - c(a)) + z c(a)}{a}$	$\frac{c}{a_0} = \frac{x}{x+z} + \frac{x}{1-x-z} \frac{a}{a_0} - \frac{x}{(1-x-z)(x+z)} \left  \frac{a}{a_0} \right ^{x+z} \quad \text{für } (x+z) \neq 1$ $\frac{c}{a_0} = (1-z) \left( 1 - \frac{a}{a_0} + \frac{a}{a_0} \ln \left  \frac{a}{a_0} \right  \right) \quad \text{für } (x+z) = 1$	
$A \xrightleftharpoons[\phi_2]{\phi_1} B \xrightleftharpoons[\phi_4]{\phi_3} C$	$\frac{dc(a)}{da} = \frac{-x(a_0 - a - c(a)) + z c(a)}{a - y(a_0 - a - c(a))}$	$\left  \frac{a}{a_0} + \frac{z y}{x+z} \left( \frac{a}{a_0} - 1 \right) \right  = \left  \frac{w + \tau}{w_0 + \tau} \right ^{\gamma-1/2} \left  \frac{w_0 + \eta}{w + \eta} \right ^{\gamma+1/2}$	

Ist  $\phi_4 \neq 0$ , kann zwar die Lösung der Dgl.

$$\frac{dc(a)}{da} = \frac{-x(a_0 - a - c(a)) + z c(a)}{a - y(a_0 - a - c(a))} \quad (11)$$

(Tabelle 1) mit den Konstanten

$$\begin{aligned} x &= y, & \beta &= 1 + y - x - z, \\ \gamma &= \frac{1}{2}(1 + x + y + z) \delta^{-1}, & \delta &= (\beta^2 + 4xy)^{1/2}, \\ \eta &= \frac{1}{2x}(\beta - \delta), & \tau &= \frac{1}{2x}(\beta + \delta), \end{aligned}$$

$$u_0 = \frac{x+z}{x+z+z y} a_0, \quad v_0 = -\frac{x}{x+z+z y} a_0,$$

$$w_0 = -\frac{x}{x+z}$$

und Substitutionen

$$u := a - \frac{z y}{x+z+z y} a_0,$$

$$v := c(a) - \frac{x}{x+z+z y} a_0, \quad w(u) := v/u$$

angegeben werden.

Ist jedoch  $z \neq 0$ , d.h.  $\phi_4 \neq 0$ , so stehen zur Berechnung der drei Unbekannten  $x$ ,  $y$  und  $z$  nur zwei Gleichungen zur Verfügung. Für den Fall  $y=0$ , d.h.  $\phi_2=0$  und  $\phi_4 \neq 0$  können  $x$  und  $z$  aus dem linearen Gleichungssystem (9) und (10) nicht bestimmt werden.

Die Bestimmung der Unbekannten  $\varepsilon_{1B}$ ,  $\varepsilon_{2B}$ ,  $\phi_2$  und  $\phi_4$  ist dann möglich durch das nachfolgende Suchverfahren.

#### 4.1. Das Suchverfahren

Mit Hilfe des Suchverfahrens wird der Punkt  $B = (B_1, B_2)$  bestimmt (Abbildung 2). Er liegt in jedem Fall auf der Tangente im Punkt  $A = (A_1, A_2)$  an die Kurve  $E_2(E_1)$  mit der Steigung

$$\begin{aligned} m_{AB} &= \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} \Big|_A \\ &= \frac{z_{20} + z_{21} A_1 + z_{22} A_2}{z_{10} + z_{11} A_1 + z_{12} A_2} = \frac{A_2 - B_2}{A_1 - B_1} \end{aligned} \quad (12)$$

Für die Festlegung von  $B_\lambda = \varepsilon_{\lambda B} a_0$  sind *sechs* Fälle (Diagramm 1) zu unterscheiden.

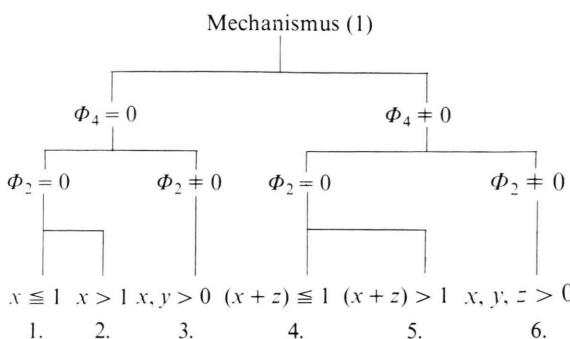


Diagramm 1

Nur in den Fällen 1. und 4. liegt der Punkt  $B = (B_1, B_2)$  auch auf der Tangente im Punkt  $C = (C_1, C_2)$  der Kurve  $E_2(E_1)$ ; dabei ist zu beachten, daß auch mit  $\varepsilon_{1C} > 0$ ,  $\Phi_4 > 0$  und  $c(0) = a_0$  eine Photoreaktion des Typs (1) möglich ist.

Der Schnittpunkt  $S = (S_1, S_2)$  der Geraden mit den Steigungen  $m_{AB}$  und  $m_{TS}$  kann durch Anwendung der de l'Hospitalschen Regel auf (8) mit  $\dot{E}_2(t) = 0$  bestimmt werden.

$$m_{TS} = \frac{dE_2(E_1)}{dE_1} \Big|_T = \frac{z_{21} + z_{22}(dE_2(E_1)/dE_1)_T}{z_{11} + z_{12}(dE_2(E_1)/dE_1)_T} = \frac{T_2 - S_2}{T_1 - S_1}. \quad (13)$$

Dabei ist der Punkt  $T = (T_1, T_2)$  eindeutig bestimmt (Abb. 2) durch

$$\begin{cases} C_\lambda = -Z^{-1} Z_0 & \text{für } \Phi_4 = 0 \\ U_\lambda = -Z^{-1} Z & \text{für } \Phi_4 \neq 0 \end{cases}$$

Für die Fälle 1. und 4. (Diagramm 1) gilt im besonderen  $S_1 = B_1$  und  $S_2 = B_2$ ; der allgemeine Fall (1. bis 6.) wird im folgenden behandelt.

Die Koordinaten des Schnittpunktes  $S = (S_1, S_2)$ , vgl. Abb. 2, werden analog zu Teil I [1] bestimmt.

Mit Hilfe der nachfolgenden Substitutionen können vier Unbekannte eliminiert werden:

$$\varepsilon_{2B} = \varepsilon_{2A} + m_{AB}(\varepsilon_{1B} - \varepsilon_{1A}) \geq 0,$$

$$\Phi_4 = \frac{z_{10} + z_{11}C_1 + z_{12}C_2}{a_0\varepsilon_{1C}(\varepsilon_{1B} - \varepsilon_{1C})} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{mit } \varepsilon_{1C} > 0 \\ \text{und } \varepsilon_{1B} \neq \varepsilon_{1C} \end{array}$$

$$\Phi_2 = \frac{D + \Phi_1\varepsilon_{1A}(\Phi_1\varepsilon_{1A} + S)}{\varepsilon_{1B}(\Phi_4\varepsilon_{1C} - \Phi_1\varepsilon_{1A})} \geq 0 \quad \text{mit } \Phi_4\varepsilon_{1C} \neq \Phi_1\varepsilon_{1A},$$

$$\Phi_3 = \frac{D + \Phi_4\varepsilon_{1C}(\Phi_4\varepsilon_{1C} + S)}{\varepsilon_{1B}(\Phi_1\varepsilon_{1A} - \Phi_4\varepsilon_{1C})} > 0 \quad \text{mit } \Phi_4\varepsilon_{1C} \neq \Phi_1\varepsilon_{1A}.$$

Die Größen  $S$  und  $D$  sind durch (5) und (6) festgelegt. Die Bestimmung der Unbekannten  $\varepsilon_{1B}$  läuft somit auf eine Nullstellenbestimmung der Funktion

$$X(\varepsilon_{1B}) = |Z - LVL^{-1}| = \sum_{i,j=1}^2 |(Z - LVL^{-1})_{ij}| = 0 \quad (14)$$

hinaus.

Der Algorithmus ist in Teil I, Abschnitt 4.2, angegeben. Im Konvergenzfall findet man auch hier für den Fall  $\Phi_4 \neq 0$  genau eine Lösung.

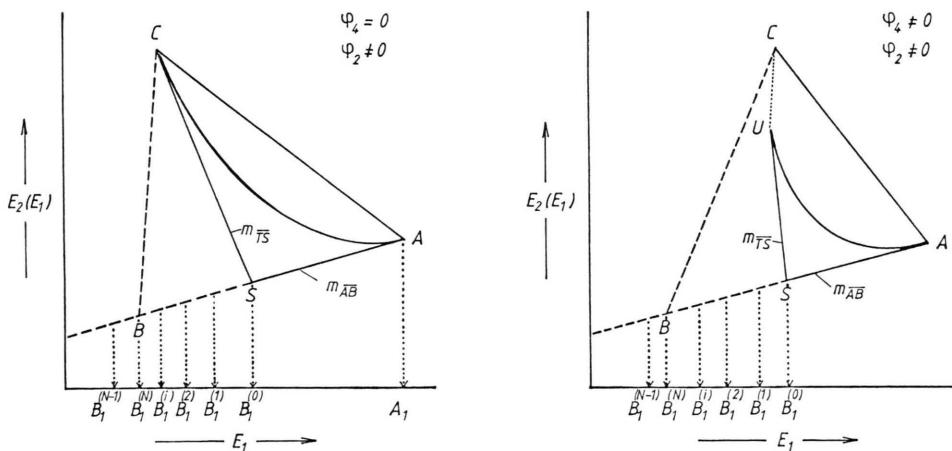


Abb. 2. Darstellung der Iterationsfolge im E-Diagramm;  $\Phi_4 = 0, z = 0$  (links),  $\Phi_4 \neq 0, z \neq 0$  (rechts).

#### 4.2. Der Stoffumsatz

Die Bestimmung der Konzentrationen kann durch numerische Integration des Dgl.-Systems (2) mit  $a(0) = a_0$  und  $b(0) = c(0) = 0$  oder, da nunmehr die Konstanten  $x, y$  und  $z$  zugänglich sind, aus den Lösungen der Dgl. (11), vgl. Tab. 1, erfolgen.

#### 5. Modellrechnung

Zur Erprobung des Suchverfahrens wurde eine Modellrechnung durchgeführt. Die notwendigen Konstanten der Folgereaktionen (F1 bis F11) sind in Tab. 2 verzeichnet. Dabei wurden die sechs möglichen Fälle 1. bis 6. (Diagramm 1) in den Reaktionen F1 bis F6 berücksichtigt.

Die Reaktionen F6 bis F11 entsprechen alle dem Fall 6. (Diagramm 1).

Zum Vergleich mit anderen iterativen Methoden der nichtlinearen Optimierung [6] wurden folgende Verfahren herangezogen:

- Suchverfahren (Startwert  $\varepsilon_{1B}^{(0)} = \varepsilon_{1S}$ ,  $h^{(0)} = \pm 0.1$ ),
- Suchverfahren (Startwert  $\varepsilon_{1B}^{(0)} = \varepsilon_{1A}$ ,  $h^{(0)} = \pm 0.1$ ),
- die zyklische Minimierung entlang von Koordinatenachsen (hier  $E_1$  und  $E_2(E_1)$ ),
- die Intervallschachtelungsmethode nach dem „Goldenen Schnitt“,

- das Gradientenverfahren,
- das Newton-Verfahren,
- eine Interpolationsmethode.

Für die Verfahren c) bis f) wurde als Startwert  $\varepsilon_{1B}^{(0)} = \varepsilon_{1S}$  gewählt, für g) drei verschiedene Näherungswerte für  $\varepsilon_{1B}$  zur Konstruktion eines quadratischen Interpolationspolynoms. Die für e) und f) notwendigen partiellen 1. Ableitungen wurden durch Differenzenquotienten approximiert. Die Fehlerschranke war in allen Fällen  $\xi = 1.0 \cdot 10^{-8}$ .

Als Kriterium für den Vergleich der Methoden a) bis g) wurde die Anzahl  $n$  der notwendigen Funktionsauswertungen und der dabei erzielte Iterationsfehler

$$\Theta = |Z - L^{(n)} V^{(n)} (L^{-1})^{(n)}| \leq \xi \quad (15)$$

herangezogen.

Die oben erwähnten Methoden c) bis g) sind ausführlich in der Literatur [6, 7] diskutiert und einschließlich der entsprechenden Algorithmen dargestellt.

#### 6. Diskussion und Zusammenfassung

Die Modellrechnung zeigt auf, daß das Suchverfahren bei optimaler Wahl des Startwertes  $\varepsilon_{1B}^{(0)}$  und hinreichend großer Anfangsschrittweite  $h^{(0)}$  (Me-

Tab. 2. Konstanten der 11 Modellreaktionen;  $Z_{ij} = 1000 I_0 z_{ij}/10^{-4}$ ;  $I_0 = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $a_0 = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Extinktionskoeffizienten der Komponenten A und C sind:  $\varepsilon_{1A} = \varepsilon_{2C} = 25\,000$  bzw.  $\varepsilon_{2A} = \varepsilon_{1C} = 10\,000$  ( $1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

Laufende Nummer											
F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11	
$\phi_1$	0,25	0,01	0,25	0,25	0,01	0,25	0,25	0,35	0,30	0,10	0,40
$\phi_2$	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,10	0,10	0,25	0,35	0,20	0,10
$\phi_3$	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,10	0,25	0,30	0,10
$\phi_4$	0,00	0,00	0,00	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,10	0,40	0,10
$\varepsilon_{1B}$	5000	5000	5000	5000	5000	15 000	15 000	15 000	15 000	98 765	98 765
$\varepsilon_{2B}$	5000	5000	5000	5000	5000	15 000	15 000	15 000	15 000	12 345	12 345
$x$	0,24	6,00	0,24	0,24	6,00	0,24	0,72	0,17	0,50	11,85	0,99
$y$	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,08	0,24	0,43	0,70	7,90	0,99
$z$	0,00	0,00	0,00	0,56	14,00	0,56	0,56	0,34	0,13	1,60	0,10
$Z_{10}$	0,710	0,230	0,990	0,780	0,300	1,060	1,650	8,550	8,925	40,945	44,020
$Z_{11}$	-6,967	-0,567	-7,367	-6,733	-0,333	-7,133	-5,667	16,667	-16,417	-56,474	-29,450
$Z_{12}$	1,367	-0,233	0,967	0,433	-1,167	0,033	-0,333	-9,833	-11,083	-45,097	-72,709
$Z_{20}$	0,965	0,845	1,035	1,245	1,125	1,315	5,475	-1,350	-0,075	-2,180	0,178
$Z_{21}$	-2,867	-1,267	-2,967	-1,933	-0,333	-2,033	-5,667	4,583	2,083	4,357	1,104
$Z_{22}$	-0,783	-1,183	-0,883	-4,517	-4,917	-4,617	-10,083	-0,333	-1,083	0,591	-1,303
$S/10^3$	-7,750	-1,750	-8,250	-11,250	-5,250	-11,750	-15,750	-17,000	-17,500	-55,883	-30,753
$D/10^6$	9,375	0,375	9,375	31,250	1,250	33,000	55,250	50,625	40,875	163,086	25,828

Tab. 3. Konvergenz- und Fehlervergleich mit verschiedenen nichtlinearen Optimierungsverfahren für die Modellreaktionen F1 bis F11;  $n$  Anzahl der Funktionsauswertungen,  $\Theta/10^{-8}$  Iterationsfehler, Fehlergrenze  $\xi = 1,00 \cdot 10^{-8}$ , kleinste Schrittweise  $|h| = 1,00 \cdot 10^{-6}$ ; a) und b) Suchverfahren, c) zyklische Minimierung, d) Intervallschachtelung, e) Gradientenverfahren, f) Newton-Verfahren, g) quadratische Interpolation.

Reaktion	Methode: a)		b)		c)		d)		e)		f)		g)	
	$n$	$\Theta$	$n$	$\Theta$	$n$	$\Theta$	$n$	$\Theta$	$n$	$\Theta$	$n$	$\Theta$	$n$	$\Theta$
F1	1	0,005	15	1,116	1	0,005	1	0,004	1	0,004	1	0,004	1	7,291
F2	19	0,754	17	0,252	18	0,308	18	0,011	69	0,640	27	0,318	3	35,1
F3	14	0,005	21	1,569	18	0,849	18	0,001	54	0,753	12	0,004	7	16,388
F4	1	0,015	11	9,246	24	0,809	1	0,031	1	0,006	1	0,008	1	28,512
F5	20	0,759	26	1,096	21	0,747	41	0,110	96	0,736	—	divergent	9	71,164
F6	21	0,027	13	1,621	22	0,868	18	0,048	42	0,960	12	0,005	4	1723,4
F7	21	0,356	16	12,889	27	0,390	15	0,097	36	34,202	12	0,025	5	66303,6
F8	22	0,924	15	56,734	27	0,414	22	2,299	27	33,849	63	0,897	2	205049,0
F9	22	1,088	19	22,721	25	0,446	23	3,704	21	33,165	12	0,822	2	42686,8
F10	17	0,116	17	13,948	27	0,317	18	0,725	66	0,622	33	0,110	11	62,265
F11	27	0,324	31	64,209	25	0,576	27	4,565	42	0,499	30	0,103	1	13030,5

thode a)) hinsichtlich der notwendigen Iterations schritte und des Iterationsfehlers sehr gute Ergebnisse liefert.

Werden *nicht* optimale Startwerte gewählt, so wächst die Anzahl der Funktionsauswertungen und der Iterationsfehler (Methode b)).

Ähnliches Verhalten zeigen die Methoden c) und d); wird jedoch hier ein zu großes Intervall für die Unbekannte  $\varepsilon_{1B}^{(i)}$  gewählt, so ist das Auffinden des globalen Minimums nicht gesichert.

Von den untersuchten Methoden ist nur der Such algorithmus und das Gradientenverfahren (Methode e)) wegen der Struktur der Funktion  $X_{ij}(\varepsilon_{1B})$  (vgl. [1], Gl. (47)) streng konvergent, bei der zuletzt genannten Methode wächst die Anzahl der Funktionsauswertungen jedoch beträchtlich an, da hier auch die partiellen Ableitungen  $\delta X(\varepsilon_{1B}^{(i)})/\delta \varepsilon_{2B}^{(i)}$  zu berechnen sind.

Dies gilt auch für das Newton-Verfahren (Methode f)), das außerdem voraussetzt, daß der Startvektor  $(\varepsilon_{1B}^{(0)})$  in hinreichender Nähe der zu bestimmenden Nullstelle der Funktion (14) liegt. Ist dies nicht der Fall, so kann Divergenz (Reaktion F5), Oszillation der Iterationsfolge oder Konvergenz zu einem sogenannten stationären Punkt auftreten.

Näheres wird in der genannten Literatur [6, 7] dargelegt.

Für die Auswertung der Matrizengleichung  $Z = LVL^{-1}$  als vollständig unbrauchbar erwies sich die Approximation der Nullstelle durch ein Polynom 2. Grades (Methode g)), in Tab. 3 ist der kleinste Fehler  $\Theta$  nach  $n$  Schritten (Abbruch für:  $|\varepsilon_{1B}^{(i)} - \varepsilon_{1B}^{(i-1)}| \leq 10^{-6}$ ) verzeichnet. Anschließend wird diese Methode stationär.

Für den Mechanismus (1) wurde auf der Grundlage der formalen Integration der Zeitgesetze in Extinktion, wobei diese Meßwerte mindestens bei der Einstrahlungswellenlänge und einer weiteren Beobachtungswellenlänge zu bestimmen sind, ein iteratives Verfahren zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten der als nicht isolierbar vorausgesetzten Komponente B entwickelt und erprobt. Die partiellen Quantenausbeuten der Reaktion sind eindeutig festgelegt, wenn das Verfahren konvergiert.

Da durch  $Z = LVL^{-1}$  ein Gleichungssystem, bestehend aus vier Gleichungen gegeben ist, eröffnet sich damit eine Methode zur Bestimmung von maximal vier (unbekannten) Extinktionskoeffizienten. Für die Photofolgereaktion (1) wurde hier gezeigt, daß für  $\Phi_4 = 0$  die Berechnung von  $\varepsilon_{1B}$ ,  $\varepsilon_{2B}$ ,  $\varepsilon_{1C}$  und  $\varepsilon_{2C}$  möglich ist. Ein Verfahren für Photo parallel- und Photofolgereaktionen ist in Vorbereitung [5].

- [1] B. Ursin u. H. Kleindienst, Z. Naturforsch. (1986), Teil I, in Druck.
- [2] H. Mauser, V. Starrock u. H.-J. Niemann, Z. Naturforsch. **27b**, 1354 (1972); V. Starrock, Dissertation Universität Tübingen 1974.
- [3] H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- [4] loc. cit. [3], Seite 350, Gleichung (IV,87).
- [5] B. Ursin u. H. Kleindienst, in Vorbereitung.
- [6] R. Horst, Nichtlineare Optimierung, C. Hanser Verlag, München-Wien 1979.
- [7] G. Engeln-Müllges u. F. Reutter, Formelsammlung zur numerischen Mathematik mit Standard-Fortran-Pro-grammen, Bibliographisches Institut, Mannheim-Wien-Zürich 1984.
- K.-H. Elster, Mathematik für Ingenieure, Naturwissenschaftler, Ökonomen und sonstige anwendungsorientierte Berufe, Band 15, Nichtlineare Optimierung, Verlag Harri Deutsch, Thun-Frankfurt/Main 1978.
- M. J. Panik, Classical Optimization: Foundations and Extensions, North-Holland/American Elsevier, Amsterdam/Oxford/New York 1976.
- J. M. Ortega u. W. C. Rheinboldt, Iterative solutions of non-linear equations in several variables. Computer science and applied mathematics, Academic Press, New York, London 1970.