

Zur Berechnung des Stoffumsatzes bei Photoreaktionen

Calculation of Yields for Photochemical Reactions

Heinz Mauser

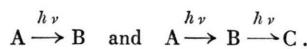
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Herrn Prof. Dr. Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **30 c**, 157–160 [1975]; eingegangen am 7. November 1974)

Kinetics, Photochemistry, Actinometry

A simple but efficient approximation method for the integration of differential equations in photokinetics is described. The method can be used in case of weakly and strongly absorbing solutions as well. The rate laws can be calculated as precisely as wanted. The application of this method is not limited to simple photoreactions. The procedure and the formalism are shown for the reactions



1. Problemstellung

Der Stoffumsatz bei einer einfachen, einheitlichen Photoreaktion ist, wenn die Quantenausbeute nicht von der Lichtintensität abhängt, bei einfacher Geometrie durch

$$\int_{a_{i0}}^{a_i} \frac{F(E) da_i}{\varphi^{A_1} a_1} = \nu_i 1000 \varepsilon_1 I_0 t \quad (1)$$

gegeben¹. Die Symbole bedeuten:

t ,	Bestrahlungszeit.
$a_i (i=1, 2, \dots, n)$,	Volumkonzentration des Stoffes A_i in [mol/l], A_1 ist der die Photoreaktion einleitende Stoff.
a_{i0} ,	a_i zur Zeit $t=0$.
ν_i ,	stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes A_i .
ε_i ,	natürlicher Extinktionskoeffizient von A_i .
I_0 ,	Intensität des erregenden Lichtes [$\text{Einsteins} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$].
E ,	natürliche Extinktion der Probe bei der Wellenlänge des erregenden Lichtes.
φ^{A_1} ,	wahre differentielle Quantenausbeute.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Mauser, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle.

Wegen der Funktion

$$F(E) = E / (1 - e^{-E}) \quad (2)$$

unter dem Integral ist Gl. (1) im allgemeinen nicht geschlossen lösbar. Folgende Näherungen sind üblich:

a. Für $0 < E \ll 1$ gilt^{1–3}

$$F(E) = E(1 + e^{-E} + e^{-2E} + e^{-3E} + \dots). \quad (3)$$

Ist während der ganzen Reaktion immer $E > 4,6$ („vollständige Absorption“), so kann die Reihe (3) nach dem ersten Glied abgebrochen werden.

$$F(E) = E \quad (4)$$

gibt dann den Verlauf von (2) mit einem Fehler unter 1% wieder. Wird $0 < E < 4,6$, so müssen weitere Glieder in Gl. (3) berücksichtigt werden. Wie in¹ gezeigt, sind aber die höheren Näherungen nicht attraktiv.

b. Für $0 < E < 2\pi$ kann (2) durch

$$F(E) = 1 + \frac{1}{2} E + \frac{B_2}{2!} E^2 + \frac{B_4}{4!} E^4 + \frac{B_6}{6!} E^6 + \dots \quad (5)$$

dargestellt werden^{1, 3, 4}. Die B_i sind die Bernoulli-Zahlen. Bricht man (5) nach dem ersten Glied ab („schwache Absorption“), so sind zwar die Integrale (1) einfach zu lösen, die Fehler werden aber sehr groß (1% für $0 < E < 0,02$, 5% für $0 < E < 0,1$, 39% für $0 < E < 0,69$ (50-prozentige Absorption)). Die höheren Näherungen konvergieren schlecht. Erst durch einen 5-konstantigen Ansatz kann $F(E)$ bis $E = 4$ mit einem maximalen Fehler von 1% approximiert werden.



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.

Nach¹ erhält man eine bequeme und leistungsfähige Approximation für Gl. (2) durch lineare Interpolation von $F(E)$ zwischen zwei geeignet gewählten Stützpunkten. Die Darstellung in¹ kann aber wesentlich vereinfacht und auch verallgemeinert werden. Im folgenden soll daher gezeigt werden, wie man bei einfachen als auch bei komplizierten Photoreaktionen den Stoffumsatz mit beliebiger Genauigkeit berechnen kann.

2. Der Stoffumsatz bei einfachen, einheitlichen Photoreaktionen

Sind E_1 und $E_{1'}$ die Extinktionen bei zwei Zeitpunkten $t_1 < t_{1'}$, so findet man als Näherung für $F(E)$ zur Zeit t ($t_1 < t < t_{1'}$) bei linearer Interpolation:

$$F(E) = F(E_1) + \frac{F(E_{1'}) - F(E_1)}{E_{1'} - E_1} (E - E_1). \quad (6)$$

Diese Näherung ist um so besser, je enger E_1 und $E_{1'}$ beisammenliegen und je größer diese Werte sind. Bei $E_1, E_{1'} > 4,6$ geht Gl. (6) in Gl. (4) über. Für den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen a_i und den Extinktionen E gilt bei einheitlichen Photoreaktionen¹

$$E - E_\infty = \frac{q}{\nu_i} (a_i - a_{i\infty}).$$

Der Index ∞ bezeichnet die jeweiligen Endwerte bei $t \rightarrow \infty$. q ist durch

$$q = l \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \varepsilon_i$$

gegeben, wobei l die Schichtdicke der Küvette ist. Damit folgt aus (6) :

$$F(E) = \varrho_1 + \sigma_1 a_i \quad (t_1 \leqq t \leqq t_{1'}) \quad (7)$$

mit

$$\begin{aligned} \varrho_1 &= \frac{a_{il'} F(E_1) - a_{il} F(E_{1'})}{a_{il'} - a_{il}} \\ \sigma_1 &= \frac{F(E_{1'}) - F(E_1)}{a_{il'} - a_{il}} \end{aligned} \quad (8)$$

Wählt man als erste Näherung :

$$t_1 = 0, \quad E_1 = E_0, \quad a_{il} = a_{i0}$$

und $t_{1'} = \rightarrow \infty, \quad E_{1'} = E_\infty, \quad a_{il'} = a_{i\infty},$

so folgt für Stoffe, die bei der Reaktion vollständig verbraucht werden ($a_{i\infty} = 0$) :

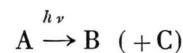
$$F(E) = F(E_\infty) + [F(E_0) - F(E_\infty)] \frac{a_i}{a_{i0}} \quad (9)$$

und für Stoffe, die zu Beginn der Reaktion noch nicht vorliegen ($a_{i0} = 0$) :

$$F(E) = F(E_0) + [F(E_\infty) - F(E_0)] \frac{a_i}{a_{i\infty}}. \quad (10)$$

3. Anwendungsbeispiel

Bei der Photoreaktion



sei die Quantenausbeute φ^A konstant. Dann lautet (1) mit $a_i = a_1 = a, a_\infty = 0$:

$$\int_{a_1}^a F(E) \frac{da}{a} = -1000 \varepsilon_A I_0 \varphi^A (t - t_1) = -(\tau - \tau_1). \quad (11)$$

Mit Gl. (7) folgt damit

$$\varrho_1 \ln \frac{a}{a_1} + \sigma_1 (a - a_1) = -(\tau - \tau_1), \quad (12)$$

und für den Sonderfall $a = a_{1'}$ findet man mit Rücksicht auf Gl. (8)

$$\varrho_1 \ln \frac{a_{1'}}{a_1} + F(E_{1'}) - F(E_1) = (\tau_{1'} - \tau_1). \quad (13)$$

Mit den Beziehungen (12) bzw. (13) kann die Reaktionszeit als Funktion der Konzentration a schrittweise mit beliebiger Genauigkeit berechnet werden. Als erste Näherung erhält man mit (9) und (11)

$$F(E_\infty) \ln \frac{a}{a_0} + [F(E_0) - F(E_\infty)] \frac{a - a_0}{a_0} = -\tau. \quad (14)$$

Tab. I. Vergleich der nach den verschiedenen Näherungen berechneten Werte von $\alpha = \alpha(\tau)$ mit Fehlern in Prozenten. Stützpunkte sind: 1: $E=5, 0$; 2: $E=5, 2,5, 0$; 3: $E=5, 4, 5, 4, 3, 5, \dots, 0,5, 0$; 4: exakte Lösung nach Gl. (15).

α	τ						
	1	%	2	%	3	%	4
1,0	0,5088	0,85	0,5056	0,24	0,5045	0,01	0,5044
0,8	1,0299	1,77	1,0163	0,45	1,0119	0,01	1,0117
0,7	1,5669	2,74	1,5336	0,63	1,5242	0,02	1,5239
0,6	2,1244	3,77	2,0594	0,75	2,0448	0,02	2,0443
0,5	2,7101	4,84	2,5968	0,69	2,5797	0,03	2,5789
0,4	3,3366	5,93	3,1646	0,82	3,1399	0,04	3,1387
0,3	4,0277	7,00	3,7970	1,35	3,7477	0,05	3,7457
0,2	4,8366	7,95	4,5472	2,09	4,4551	0,07	4,4519
0,1	5,9331	8,55	5,5851	2,85	5,4314	0,10	5,4260

Tab. I gibt einen Eindruck von der Qualität der Approximation. Für verschiedene Näherungen wurde τ als Funktion von $a = a/a_0$ berechnet. Es wurde der besonders ungünstige Bereich $E_0 = 5$, $E_\infty = 0$ gewählt. In diesem Fall absorbieren die Endprodukte nicht und Gl. (11) ist geschlossen lösbar. Man findet¹

$$\ln \frac{e^{lea} - 1}{e^{E_0} - 1} = -\tau. \quad (15)$$

4. Aktinometrie

Erfüllt eine Photoreaktion die in Abschnitt 3 gemachten Voraussetzungen, so kann sie, sofern die Quantenausbeute bekannt ist, zur aktinometrischen Bestimmung von I_0 verwendet werden. Hat man aufeinanderfolgende Werte von E und a gemessen, so kann man nach Gl. (13) I_0 unmittelbar berechnen. Bequemer ist es jedoch, bei einer geeigneten Meßwellenlänge E_λ , a_1 und $a_{1'}$ spektroskopisch zu ermitteln. Dann gilt mit

$$a_1 = (E_\lambda - E_{\lambda\infty})/q_\lambda : \\ I_0 = -\frac{1}{1000 \varepsilon_A \varphi^A(t_1' - t_1)} \cdot \\ \left\{ \frac{(E_{\lambda 1'} - E_{\lambda\infty})F(E_1) - (E_{\lambda 1} - E_{\lambda\infty})E(E_1')}{E_{\lambda 1'} - E_{\lambda 1}} \ln \frac{E_{\lambda 1'} - E_{\lambda\infty}}{E_{\lambda 1} - E_{\lambda\infty}} + F(E_1) - F(E_1') \right\}. \quad (16)$$

Sinngemäß kann (16) auf das in⁵ beschriebene Azobenzol-Aktinometer angewandt werden. Der Konzentrationsbereich kann dabei vergrößert, die Rechnung vereinfacht werden.

5. Komplizierte nicht einheitliche Photoreaktionen

In⁶ wurde gezeigt, wie die Zeitgesetze für die Photofolgereaktion



im Falle vollständiger Absorption integriert werden können. Mit der hier gegebenen Näherung können die Zeitgesetze von vielen komplizierten Photoreaktionen bei beliebiger Größe der Extinktionen geschlossen integriert werden. Die allgemeinen Beziehungen werden für zwei linear unabhängige Photoreaktionen angegeben, die Erweiterung auf

mehrere linear unabhängige Teilreaktionen ist ohne Schwierigkeiten möglich.

Bei zwei linear unabhängigen Reaktionen gilt für den Zusammenhang zwischen der Extinktion E und den Reaktionslaufzahlen x_1 und x_2 ¹:

$$E = E_0 + q_1 x_1 + q_2 x_2$$

$$\text{mit } q_k = \sum_{i=1}^{k=1} \nu_{ki} \varepsilon_i \quad (k = 1, 2).$$

Die ν_{ki} sind die stöchiometrischen Koeffizienten des i -ten Stoffes in der k -ten Teilreaktion. Damit folgt aus (6) anstelle von Gl. (7)

$$F(E) = \varrho_1 + \sigma_1 (q_1 x_1 + q_2 x_2) \quad (18)$$

mit

$$\varrho_1 = \frac{(q_1 x_{11'} + q_2 x_{21'}) F(E_1) + (q_1 x_{11} + q_2 x_{21}) F(E_1')}{(q_1 x_{11'} + q_2 x_{21'}) - (q_1 x_{11} + q_2 x_{21'})}$$

$$\sigma_1 = \frac{F(E_1') - F(E_1)}{(q_1 x_{11'} + q_2 x_{21'}) - (q_1 x_{11} + q_2 x_{21})}. \quad (19)$$

Als erste Näherung ($t_1 = 0$, $t_1' \rightarrow \infty$) erhält man mit

$$x_{11} = 0, \quad x_{11'} = x_{1\infty}; \quad x_{21} = 0, \quad x_{21'} = x_{2\infty};$$

$$F(E) = F(E_0) + \frac{F(E_\infty) - F(E_0)}{q_1 x_{1\infty} + q_2 x_{2\infty}} (q_1 x_1 + q_2 x_2). \quad (20)$$

Für die Reaktion (17) gilt nach¹ mit $a = a_0 - x_1$:

$$\int_{x_{11}}^{x_1} \frac{F(E) dx_1}{a_0 - x_1} = \int_{\xi_{11}}^{\xi_1} \frac{F(E) d\xi_1}{1 - \xi_1} = 1000 \varphi_1^A \varepsilon_A I_0 (t - t_1) \\ = \tau - \tau_1.$$

Damit ist $\xi_1 = x_1/a_0$, $\xi_2 = x_2/a_0$, φ_1^A wird als konstant angenommen. Mit (18) folgt damit

$$\varrho_1 \int_{\xi_{11}}^{\xi_1} \frac{d\xi_1}{1 - \xi_1} + \sigma_1 a_0 q_1 \int_{\xi_{11}}^{\xi_1} \frac{\xi_1 d\xi_1}{1 - \xi_1} + a_0 \sigma_1 q_2 \int_{\xi_{11}}^{\xi_1} \frac{\xi_2 d\xi_1}{1 - \xi_1} \\ = \tau - \tau_1.$$

Der Zusammenhang zwischen $\xi_2 = c/a_0 = \gamma$ und $\xi_1 = 1 - a = 1 - a/a_0$ ist nach¹ durch

$$\xi_2 = \xi_1 + \frac{(1 - \xi_1)^\gamma - (1 - \xi_1)}{\gamma - 1}, \quad (\gamma \neq 1) \quad (21)$$

mit $\gamma = (\varepsilon_B \varphi_2^B)/(\varepsilon_A \varphi_1^A)$ gegeben. Mit (18) folgt damit

$$-\left[\varrho_1 + a_0 (q_1 + q_2) \right] \ln \frac{1 - \xi_1}{1 - \xi_{11}} \\ - \frac{a_0 \sigma_1 q_2}{\gamma(\gamma - 1)} [(1 - \xi_1)^\gamma - (1 - \xi_1)] \\ - a_0 \sigma_1 \left(q_1 + q_2 \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) (\xi_1 - \xi_{11}) = \tau - \tau_1. \quad (22)$$

Als erste Näherung findet man nach (20) mit $\alpha = \frac{1}{1 - \xi_1}$:

$$[\varrho + a_0 \sigma (q_1 + q_2)] \ln \frac{1}{\alpha} + \frac{a_0 q_2}{\varkappa(\varkappa - 1)} (1 - \alpha^\varkappa) - a_0 \sigma \left(q_1 - q_2 \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \right) (1 - \alpha) = \tau. \quad (23)$$

Die Näherung (23) ist bei unvollständiger Absorption nur dann sinnvoll, wenn E keinen Extremwert durchläuft. Für einen solchen gilt:

$$\frac{dE}{dx_1} = q_1 + q_2 \frac{dx_2}{dx_1} = 0,$$

oder mit (21)

¹ H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag 1974.

² O. Kling, E. Nikolaiski u. H. L. Schläfer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 883 [1963].

³ H. Mauser, Z. Naturforsch. **22b**, 371 [1967].

$$\xi_{1m} + 1 - \left(\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \frac{q_1}{q_2} + 1 \right)^{\frac{1}{\varkappa-1}}. \quad (24)$$

Der Index m bezeichnet den Extremwert.

Bei $\varkappa \leq 1$ ist nach Gl. (24) ein Extremwert immer vorhanden, wenn $q_1/q_2 < 0$ ist, bei $\varkappa > 1$ muß außerdem

$$\frac{\varkappa}{1 - \varkappa} < q_1/q_2 < 0$$

gelten. Ist ein Extremwert vorhanden, so ist es sinnvoll E_m als Stützpunkt zu wählen. Der Extremwert E_m kann nach Gl. (24) berechnet werden.

Die mit der hier gegebenen Näherung berechneten Zeitgleichungen haben die gleiche formale Struktur wie die, welche man mit der Näherung (4) erhalten kann.

⁴ G. Zimmermann, Lue-Yung Chow u. Un-Jim Paik, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3528 [1958].

⁵ H. Stegemeyer, Dissertation Hannover 1961.

⁶ G. Mark u. F. Mark, Z. Naturforsch. **29a**, 610 [1974].