

Der Ablauf komplizierter Photoreaktionen in zähen Medien

The Evolution of Complicated Photoreactions in Viscous Media

Heinz Mauser

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität,
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **34 c**, 1264–1268 (1979); received August 13, 1979

Kinetics, Photochemistry, Viscous Media, Complicated Reactions

The calculation of the photochemical yield of simple reactions in viscous media was discussed earlier in a rather formal way.

In this paper the basic equation will be derived in a more convenient way and the numeric results of an application to photoisomerization are given. The main purpose is to demonstrate the possibility to handle even complicated reactions.

Vorbemerkung

Photoreaktionen können mathematisch relativ einfach behandelt werden, wenn entweder die Lösungen gerührt werden, oder wenn man Diffusion und Konvektion unterbindet (Schlagwort: zähe Medien). Für den allgemeinen Fall, bei dem die Diffusion berücksichtigt werden muß, wurden nur die Differentialgleichungen aufgestellt [1]. Für Photoreaktionen in gerührten Lösungen wurde gezeigt, wie man den Stoffumsatz auch in komplizierteren Fällen berechnen kann [2–4]. Bei zähen Medien konnten nur einfache Photoreaktionen behandelt werden [2, 5]. In dieser Arbeit wird die Grundgleichung für Reaktionen in zähen Medien einfacher und verständlicher abgeleitet und einige numerische Ergebnisse für eine einfache Photoisomerisation mitgeteilt. Schließlich wird die Methode auch auf kompliziertere Photoreaktionen erweitert.

Die Grundgleichung

Die zeitliche Änderung der Reaktionslaufzahl X einer einfachen Photoreaktion, die in einer Küvette mit planparallelen Fenstern durch monochromatisches, senkrecht einfallendes Licht ausgelöst wird, ist im Abstand z vom Eintrittsfenster durch

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 1000 \varphi^A I_0 \varepsilon_A a e^{-\int_0^z (E_0 + Q X) dz} \quad (1)$$

gegeben [2, 5]. Es bedeuten:

φ^A Quantenausbeute;

Reprint requests to Prof. Dr. H. Mauser.
0341-0382/79/1200-1264 \$ 01.00/0

I_0 Intensität des einfallenden Lichtes
[Einstein cm⁻² sec⁻¹];

$\varepsilon_A, \varepsilon_i$ Natürlicher Extinktionskoeffizient der Stoffe

A, A_i ,

a, a_i Volumkonzentrationen der Stoffe A, A_i ;

E_0 Extinktionsmodul zur Zeit $t = 0$;

Q Stöchiometrische Summe der Extinktionskoeffizienten der Reaktionspartner.

Werden Diffusion und Konvektion ausgeschlossen, dann legt Gl. (1) die Konzentration als Funktion von Ort und Zeit fest.

Mit

$$a = a_0 - X, \quad \xi = X/a_0, \quad d\tau = 1000 I_0 \varepsilon_A dt$$

und

$$\frac{dX}{\varphi^A a} = \frac{dX}{\varphi^A (a_0 - X)} = \frac{d\xi}{\varphi^A (1 - \xi)} := du$$

wird

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = e^{-\int_0^z (E_0 + Q a_0 \xi) dz}.$$

Differenziert man nach z :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau \partial z} = -(E_0 + Q a_0 \xi) e^{-\int_0^z (E_0 + Q a_0 \xi) dz},$$

so kann die Exponentialfunktion eliminiert werden.

Man findet

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau \partial z} = -(E_0 + Q a_0 \xi) \frac{\partial u}{\partial \tau}. \quad (2)$$

Da zur Zeit $\tau = 0$ für alle Werte von z

$$\xi(z, 0) = 0, \quad (3)$$



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.

erhält man aus Gl. (2) durch Integration von $\tau = 0$ bis τ bei konstant gehaltenem z :

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{\tau=0}^{\tau} &= - \int_{\tau=0}^{\tau} (E_0 + Q a_0 \xi) du = \\ &- \int_{\tau=0}^{\tau} \frac{E_0 + Q a_0 \xi}{\varphi^A (1 - \xi)} d\xi = \frac{\partial u}{\partial z}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die untere Grenze der linken Seite in Gl. (4) wird wegen der Bedingung (3) zu Null. Man integriert nochmals, nun bei konstantem τ zwischen $z = 0$ und z , und erhält die Grundgleichung

$$z = - \int_{\xi(0, \tau)}^{\xi(z, \tau)} \frac{d\xi}{\varphi^A (1 - \xi) \int_{\xi(0, \tau)}^{\xi(z, \tau)} \frac{(E_0 + Q a_0 \xi) d\xi}{\varphi^A (1 - \xi)}}. \quad (5)$$

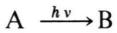
An der Stelle $z = 0$ kann τ direkt als Funktion des Umsatzgrades berechnet werden, denn die Exponentialfunktion wird dort eins:

$$\int_{\xi(0, 0)}^{\xi(0, \tau)} du = \int_{\xi(0, 0)}^{\xi(0, \tau)} \frac{d\xi}{\varphi^A (1 - \xi)} = \tau. \quad (6)$$

Man kann entweder mit den Gln. (5) und (6) z als Funktion der Zeit bei konstantem Umsatzgrad berechnen, oder nach Gl. (5) für konstant gehaltene Zeit den Umsatzgrad als Funktion von z ermitteln.

Beispiel

Die einfache Photoisomerisierung



soll mit konstanter Quantenausbeute φ^A ablaufen. Dann kann

$$\tau := 1000 I_0 \varphi^A \varepsilon_A t$$

gesetzt werden und Gl. (5) wird mit $Q = \varepsilon_B - \varepsilon_A$:

$$z = - \int_{\xi(0, \tau)}^{\xi(z, \tau)} \frac{d\xi}{\xi(0, \tau) \int_0^{\tau} \frac{E_0 + Q a_0 \xi}{1 - \xi} d\xi}. \quad (5')$$

Das innere Integral J kann geschlossen gelöst werden. Es ist

$$\begin{aligned} J &= -[E_0 + Q a_0] \ln(1 - \xi) - Q a_0 \xi \\ &= -\{[E_\infty \ln(1 - \xi) + (E_\infty - E_0) \xi]\}. \end{aligned}$$

E_∞ ist der Extinktionsmodul am Ende der Reaktion. Mit

$$\eta = E_0 z = \varepsilon_A a_0 z, \quad r = \frac{E_0}{E_\infty} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B}$$

findet man als Lösung:

$$\eta = r \int_{\xi(0, \tau)}^{\xi(z, \tau)} \frac{dy}{(1 - y) [\ln(1 - y) + (1 - r)y]}. \quad (7)$$

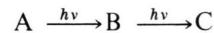
Für $\eta = 0$ gilt nach (6):

$$\ln(1 - \xi) = -\tau. \quad (6')$$

Abb. 1 zeigt für verschiedene Werte von r den Zusammenhang zwischen η und τ bei konstant gehaltenem Umsatzgrad $\xi = 0,1$ (obere Grenze von (7)). Für vorgegebene Werte von $\xi(0, \tau)$ wird τ nach Gl. (6') berechnet und η nach Gl. (7) durch numerische Integration ermittelt. Eine andere Darstellung gibt Abb. 2. Bei $\eta = 0$ wird der Umsatz $\xi = 0,95$ angenommen. Die entsprechende Zeit ($\tau = 3,00$) wird konstant gehalten. Für verschiedene Werte von r wird ξ als Funktion von η angegeben. Dazu wurde nach Gl. (7) bei konstanter unterer Grenze und variabler oberer Grenze numerisch integriert. Die Werte für $r \rightarrow \infty$ ($E_\infty = 0$) können nicht durch numerische Integration erhalten werden, das Integral ist unter diesen Bedingungen aber ausnahmsweise geschlossen lösbar [2, 5].

Komplizierte Photoreaktionen

können entsprechend wie einfache behandelt werden. Dies wird am Beispiel der Photofolgereaktion



erläutert. Wieder wird angenommen, daß die partiellen Quantenausbeuten φ_1^A und φ_2^B konstant sind. Es gilt [2]

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = 1000 I_0 \varphi_1^A \varepsilon_A a e^{-\int_0^z E dz} \quad (8)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = 1000 I_0 \varphi_2^B \varepsilon_B b e^{-\int_0^z E dz} \quad (9)$$

mit $E = E_0 + Q_1 X_1 + Q_2 X_2$. Dividiert man Gl. (9) durch Gl. (8), so erhält man:

$$\frac{\partial X_2}{\partial X_1} = \frac{\varphi_2^B \varepsilon_B}{\varphi_1^A \varepsilon_A} \frac{b}{a} := \kappa \frac{b}{a} = \kappa \frac{X_2 - X_1}{a_0 - X_1}.$$

Mit den allgemeinen Koordinaten $\xi_1 = X_1/a_0$ und $\xi_2 = X_2/a_0$ lautet die Lösung dieser Differentialgleichung [2] für $\kappa \neq 1$:

$$\xi_2 = \xi_1 - \frac{(1 - \xi_1)^\kappa - (1 - \xi_1)}{1 - \kappa}. \quad (10)$$

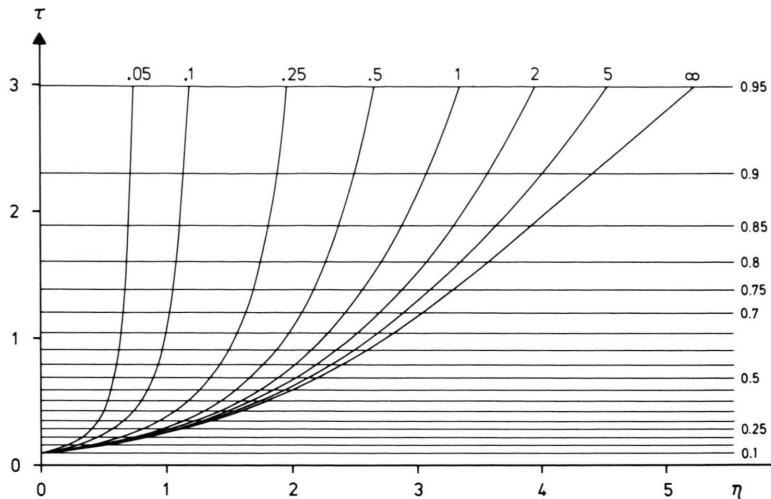


Abb. 1. τ als Funktion von η bei konstant gehaltenem Umsatz $\xi = 0,1$. r ist Parameter. Auf der rechten Seite ist der Umsatz für die entsprechende Zeit τ bei $\eta = 0$ angegeben.

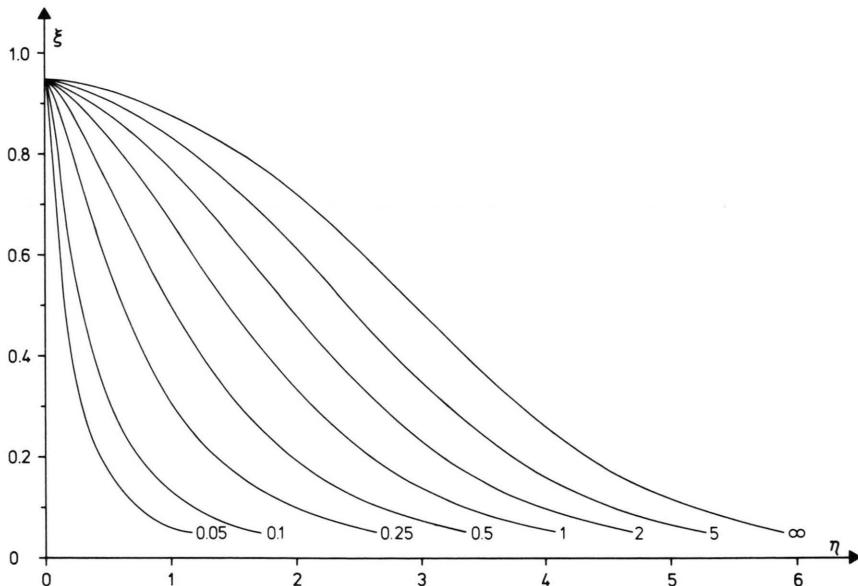


Abb. 2. ξ als Funktion von η bei konstant gehaltener Zeit $\tau = 3,00$. r ist Parameter.

Sie entspricht dem Zusammenhang der reduzierten Reaktionslaufzahlen bei der entsprechenden Reaktion in gerührter Lösung, gilt hier jedoch jeweils für ein Volumenelement. Gl. (8) kann wie Gl. (1) behandelt werden. Anstelle von Gl. (2) findet man die analoge Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \tau \partial z} = (E_0 + Q_1 a_0 \xi_1 + Q_1 a_0 \xi_2) \frac{\partial u}{\partial \tau} \quad (11)$$

mit

$$du := \frac{d\xi_1}{1 - \xi_1}, \quad \tau := 1000 I_0 \varphi_1^A \varepsilon_A t.$$

Integriert man diese wie Gl. (2), so findet man entsprechend Gl. (5)

$$z = -$$

$$\int_{\xi_1(0, \tau)}^{\xi_1(z, \tau)} \frac{d\xi_1}{\frac{\xi(z, \tau)}{\xi_1(0, \tau)} (1 - \xi_1) \int_{\xi(z, 0)}^{\xi(z, \tau)} \frac{E_0 + Q_1 a_0 \xi_1 + Q_2 a_0 \xi_2}{1 - \xi_1} d\xi_1}. \quad (12)$$

Das innere Integral hängt nun von zwei Reaktionslaufzahlen ab, ξ_2 kann aber mit (10) eliminiert

werden. Danach findet man:

$$\begin{aligned} J &= \int_{\xi_1(z,0)}^{\xi_1(z,\tau)} \left\{ \frac{E_0}{1-\xi_1} + \frac{(Q_1+Q_2) a_0 \xi_1}{1-\xi_1} - \frac{Q_2 a_0}{1-\alpha} [(1-\xi_1)^{\alpha'-1} - 1] \right\} d\xi_1 \\ &= - \left\{ E_\infty \ln(1-\xi_1) + (Q_1+Q_2) a_0 - \frac{Q_2 a_0}{1-\alpha} \xi_1 \right. \\ &\quad \left. + \frac{Q_2 a_0}{(1-\alpha) \alpha} [1 - (1-\xi_1)^\alpha] \right\}. \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen:

$$r_1 = 1 - \varrho_1 - \frac{1 - \varrho_2}{1 - \alpha}, \quad r_2 = \frac{1 - \varrho_2}{(1 - \alpha) \alpha},$$

wobei

$$\varrho_1 = \varepsilon_A / \varepsilon_C, \quad \varrho_2 = \varepsilon_B / \varepsilon_C$$

ist, wird nach Gl. (12):

$$\eta = E_0 z = \varepsilon_A a_0 z$$

$$= \varrho_1 \int_{\xi_1(0,\tau)}^{\xi_1(\eta,\tau)} \frac{dy}{(1-y) [\ln(1-y) + r_1 y + r_2 (1-(1-y)^\alpha)]}. \quad (13)$$

In Abb. 3 ist zum Zeitpunkt $\tau = 3,00$, für $\xi(0,3) = 0,95$, der Verlauf von $\alpha = a/a_0 = 1 - \xi_1$, $\beta = b/b_0 = \xi_1 - \xi_2$ und von $\gamma = \xi_2$ als Funktion von η dargestellt. $\alpha' = \varphi_2^B / \varphi_1^A$ wurde zu 0,5 angenommen. Dazu wurde η als Funktion von ξ_1 nach (13) berechnet, die zugehörigen Relativkonzentrationen wurden über Gl. (10) erhalten. Abb. 4 entspricht Abb. 1.

τ wird als Funktion von η bei konstantem Umsatzgrad $\xi_1 = 0,1$ wiedergegeben. Parameter ist das Verhältnis ϱ_1/ϱ_2 . Auch hier ist $\alpha' = 0,5$. Man erkennt, daß die „Eindringtiefe“ um so größer wird, je größer das Verhältnis ϱ_1 zu ϱ_2 ist.

Darüber hinaus zeigt die Rechnung:

1. Bei $\varrho_2 = 1$ hängt die Eindringtiefe nur von ϱ_1 , nicht aber von α' ab.
2. Ist $\varrho_1 = \varrho_2 = 1$, so bleibt in Gl. (13) nur das logarithmische Glied übrig. Daher wird Kurve 1 Abb. 1 deckungsgleich mit Kurve 1/1 in Abb. 4.
3. Bei $\varrho_1 < \varrho_2$ nimmt die Eindringtiefe relativ stark mit wachsendem α' zu.
4. Bei $\varrho_1 > \varrho_2$ ist der Einfluß von α' gering.

Schlußbemerkung

Die hier dargestellte Methode kann auf viele, keinesfalls auf alle komplizierten Photoreaktionen angewandt werden. Sind die Quantenausbeuten al-

ler Teilreaktionen von der absorbierten Lichtmenge I_{Ai} unabhängig oder hängen sie wenigstens in gleicher Weise von dieser ab, gilt zum Beispiel für alle φ_k^{Ai}

$$\varphi_k^{Ai} \sim 1/\sqrt{I_{Ai}}, \quad (k = 1, 2, \dots, s)$$

so ist der hier gegebene Weg im Prinzip gangbar. Gegebenenfalls müssen allerdings die Differentialgleichungen zwischen den Reaktionslaufzahlen numerisch gelöst werden, wodurch sich die Rechenarbeit erheblich erhöht. Hängen die Quantenausbeuten der Teilreaktionen in verschiedener Weise von I_{Ai} ab, müssen z. B. langsame Dunkelreaktionen berücksichtigt werden, versagt die Methode.

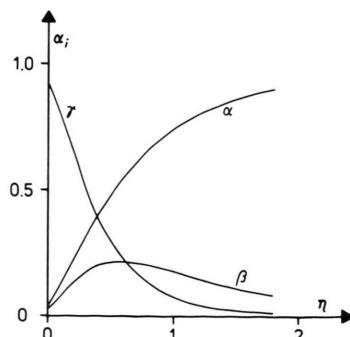
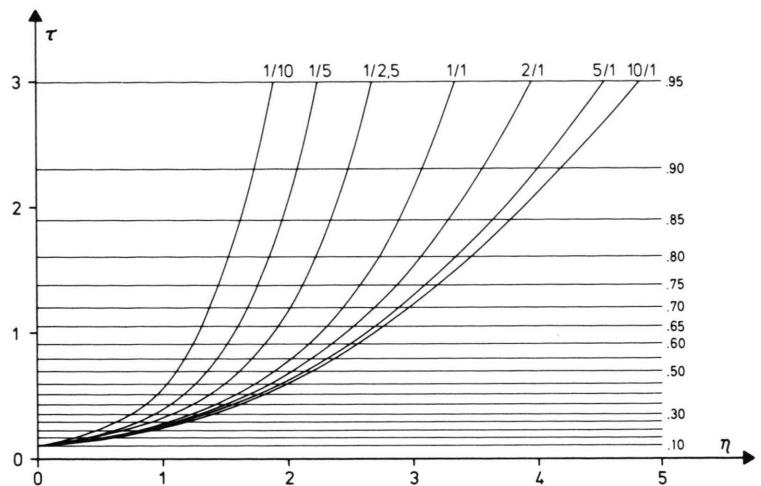


Abb. 3. Verlauf von α , β und γ als Funktion von η . $\alpha' = 0,5$; $\varrho_1 = 0,2$; $\varrho_2 = 1,0$. Die Zeit wird konstant gehalten, $\tau = 3,00$.

Abb. 4. τ als Funktion von η beim Umsatz $\xi = 0,1$; $\alpha' = 0,5$. Q_1/Q_2 sind Parameter. Wie in Abb. 1 wird auf der rechten Seite der jeweilige Umsatz bei $\eta = 0$ angegeben.



- [1] E. Stutter, Monatsber. Deutsche Akad. Wiss. Berlin **10**, 36 (1968).
- [2] H. Mauser, Formale Kinetik. Bertelsmann Universitätsverlag 1974.
- [3] H. Mauser, Z. Naturforsch. **30c**, 157 (1975).
- [4] H. Mauser, Z. Naturforsch. Teil **34c**, ● (1979).
- [5] H. Mauser, Z. Naturforsch. **22b**, 569 (1966).