

## Zur Berechnung des Stoffumsatzes bei Photoreaktionen

### Calculation of Yields for Photochemical Reactions

Heinz Mauser

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

Z. Naturforsch. **34 c**, 1295–1296 (1979);  
eingegangen am 18. Juli 1979

#### Kinetics, Photochemistry, Numeric Integration

An alternative method for the integration of the differential equations in photokinetics is derived, having some advantages compared to another one previously published by the author. Further this approach gives the chance to handle the problems of photoreactions caused by polychromatic irradiation.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, wie der Stoffumsatz von einfachen und auch komplizierteren Photoreaktionen relativ bequem berechnet werden kann [1, 2]. Diese Mitteilung zeigt eine Alternative: Für die  $k$ -te Teilreaktion eines Systems von Photoreaktionen, deren partielle Quantenausbeuten nicht von der Intensität des erregenden Lichtes abhängen, gilt [2]

$$\frac{dX_k}{dt} = 1000 I_0 \varepsilon_{A_i} a_i \varphi_k^{A_i} \frac{1 - e^{-E}}{E} \quad (1)$$

$$k = 1, 2, \dots, s$$

Es bedeuten:

$X_k$  Reaktionslaufzahl;

$I_0$  Intensität des monochromatischen Photolichtes;

$\varepsilon_{A_i}$  Extinktionskoeffizient des die Reaktion auslösenden Stoffes;

$a_i$  dessen Konzentration;

$\varphi_k^{A_i}$  die partielle Quantenausbeute der  $k$ -ten Teilreaktion;

$E$  die natürliche Extinktion bei der Wellenlänge des Photolichtes.

Im weiteren bezeichnen die Indizes 0 bzw.  $\infty$  die Anfangs- bzw. Endwerte.

Mit der Definition

$$d\theta := \frac{1 - e^{-E}}{E} dt \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Mauser.

0341-0382/79/1200-1295 \$ 01.00/0

folgt aus (1):

$$\int_0^{\theta} \frac{dX_k}{\varphi_k^{A_i} a_i} = 1000 I_0 \varepsilon_{A_i} \theta. \quad (3)$$

Für  $t = \theta = 0$  wurde  $X_k = 0$  angenommen.

Das Integral in Gl. (3) kann i. A. geschlossen gelöst werden. (3) entspricht oft dem Zeitgesetz der analogen Dunkelreaktion.

Aus (1) kann auch der Zusammenhang zwischen den Reaktionslaufzahlen

$$X_k = F(X_1); \quad k = 2, 3, \dots, s \quad (4)$$

berechnet werden. Damit ist auch die Extinktion

$$E = E_0 + Q_1 X_1 + \dots + Q_s X_s \quad (5)$$

für jeden Punkt  $\theta$  bekannt. Die  $Q_k$  sind die stöchiometrischen Summen der Extinktionskoeffizienten, die nach [2] leicht ermittelt werden können.

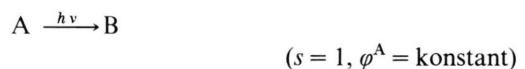
Mit (5) kann nach

$$t = \int_0^{\theta} \frac{E(\theta)}{1 - e^{-E(\theta)}} d\theta = \int_0^{\theta} F(E) d\theta \quad (6)$$

die Realzeit für jeden Umsatzgrad  $X_1$  numerisch berechnet werden.

#### Beispiel:

Für die einfache Photoisomerisation



lautet Gl. (3) mit  $a_i = a$ ,  $a/a_0 = \alpha$ ,  $1000 I_0 \varepsilon_A \varphi^A \theta = \theta'$ :

$$\ln \frac{a_0 - X}{a_0} = \ln \frac{a}{a_0} = \ln \alpha = -\theta'. \quad (3')$$

Mit (5) wird:

$$E = l(\varepsilon_A a_0 + X(\varepsilon_B - \varepsilon_A)) = E_\infty + \alpha(E_0 - E_\infty). \quad (5')$$

Berechnet man  $\theta'$  und  $E$  für verschiedene Werte von  $\alpha$ , so kann [6] numerisch integriert und damit die Realzeit berechnet werden. Die Stützpunkte sind allerdings nicht äquidistant.  $F(E)$  verläuft als Funktion von  $\theta$  zwischen  $F(E_0)$  und  $F(E_\infty)$  ähnlich wie eine  $e$ -Funktion mit der Asymptote  $F(E_\infty)$ . Für die numerische Integration zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stützpunkten hat sich der Ansatz

$$t_2 - t_1 = \int_{\theta_1}^{\theta_2} F(E) d\theta = F(E_\infty) \Delta \theta_2 + \frac{F(E_1) - F(E_\infty)}{k} (e^{-k \Delta \theta_2} - 1)$$



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.

mit  $\Delta\theta_2 = \theta_2 - \theta_1$  bewährt.  $k$  wird nach

$$k = \frac{\ln \frac{F(E_2) - F(E_\infty)}{F(E_1) - F(E_\infty)}}{\Delta\theta_2}$$

berechnet.

Tabelle I gibt für den besonders ungünstigen Bereich  $E_0 = 5$ ,  $E_\infty = 0$  Werte von

$$\tau = 1000 I_0 \varepsilon_A \phi^A t,$$

die nach dieser Methode berechnet wurden. Zum Vergleich werden die nach der älteren Methode [1] bei gleicher Stützpunktzahl berechneten sowie die exakten Werte, die für diesen Bereich ( $\varepsilon_B = 0$ ) ausnahmsweise zugänglich sind [1, 2], angegeben.

Die Methode hat den Nachteil, daß numerisch und bei nicht äquidistanten Stützpunkten integriert werden muß. Demgegenüber stehen wesentliche Vorteile:

1. Schon Gl. (3) gibt ohne Rücktransformation ein qualitatives Bild des zeitlichen Ablaufes.
  2. Eine 1. Näherung erhält man schon mit dem Ansatz:
- $$\Delta t = F(E') \Delta\theta$$
- $E'$  ist eine Extinktion zwischen  $E_0$  und  $E_\infty$ . Diese Näherung ist um so besser, je enger die Werte beieinander liegen.
3. Wird eine problemorientierte Integrationsmethode eingesetzt, so werden die Ergebnisse besser als mit der alten Methode (Tab. I).

Tab. I. Stoffumsatz als Funktion der Realzeit.

1. Nach dieser Arbeit berechnet.
2. Nach [1] berechnet.
3. Exakte Lösung [1, 2].

$\alpha$	$\Theta'$	$\tau$		
		1	2	3
1,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,9	0,1054	0,5044	0,5045	0,5044
0,8	0,2231	1,0116	1,0119	1,0117
0,7	0,3567	1,5238	1,5242	1,5239
0,6	0,5108	2,0442	2,0448	2,0443
0,5	0,6931	2,5788	2,5797	2,5789
0,4	0,9163	3,1387	3,1399	3,1387
0,3	1,2040	3,7460	3,7477	3,7457
0,2	1,6094	4,4526	4,4551	4,4519
0,1	2,3026	5,4277	5,4314	5,4260

4. Für „schwache Absorption“ [2] wird  $\theta = t$ .
5. Die Transformation (2) ist für allgemeine Überlegungen geeignet.
6. Bei dieser Methode sind die spezifisch photochemischen Schwierigkeiten in  $\theta$  „separiert“. Es ist daher aussichtsreich, sie auf Photoreaktionen mit polychromatischem Licht auszuweiten. Darüber soll demnächst berichtet werden.

[1] H. Mauser, Z. Naturforsch. **30 c**, 157 (1975).

[2] H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag 1974.