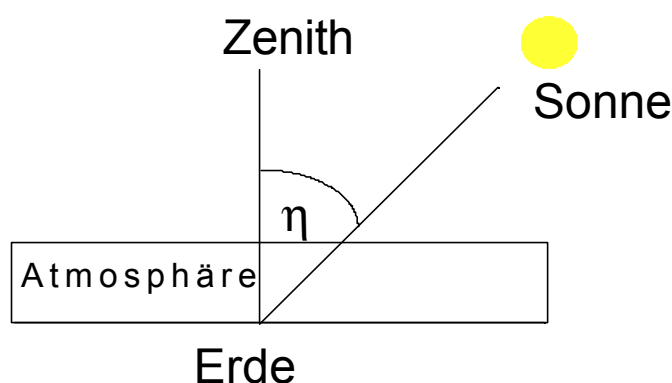
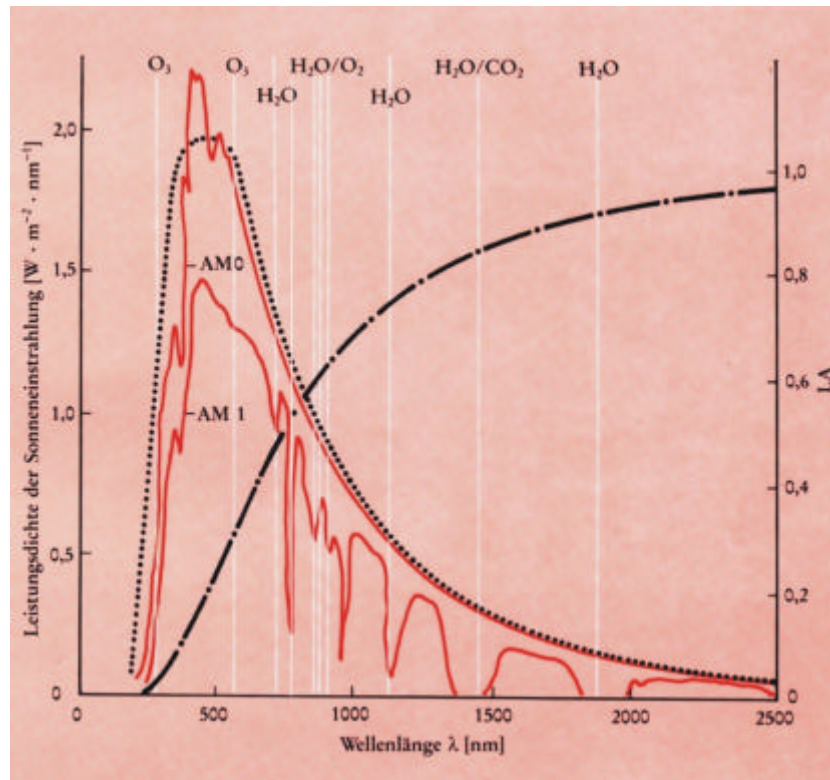


2. Photonen: Begriffe, Einheiten

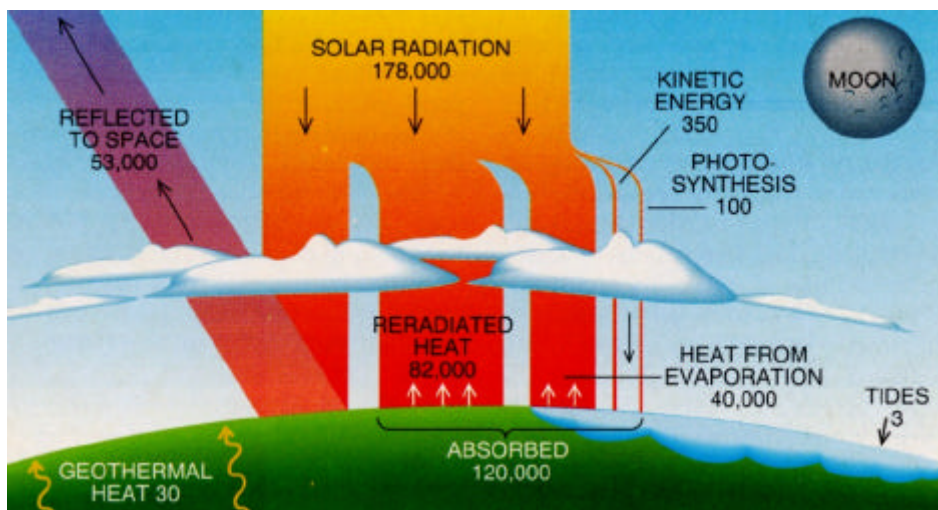
Für die Durchführung und Untersuchung von photochemischen Reaktionen werden verschiedenartigste Lichtquellen verwendet. Das Spektrum an kommerziell verfügbaren Lichtquellen reicht vom Femto-Sekunden Pulslaser bis zur Wolframbogenlampe. Im Folgenden werden einige Aspekte der Sonne als wichtigster Energiequelle für die Erde besprochen. Die Solarkonstante beträgt 1367 W/m^2 . Sie bezieht sich auf die Sonneneinstrahlung ausserhalb der Erdatmosphäre, ebenso wie die Intensitätsverteilung AM0 (Air Mass 0). Diese Strahlungsleistung kann eine Oberfläche nur empfangen, wenn sie senkrecht zur Strahlungsrichtung steht. Die Lufthülle absorbiert, beugt und streut einen Teil der Strahlung. Die terrestrische Strahlungsverteilung wird mit AM1, AM2 etc. bezeichnet. Die Definition dieser Intensitätsverteilungen ist in Figur 2.1 erklärt und in Figur 2.2 sind die spektrale Verteilung der Strahlungsleistungen AM0 und AM1 dargestellt, sowie ein Vergleich mit dem Spektrum eines schwarzen Körpers bei 5900 K. Der Einfluss der Absorption der Moleküle ist im langwelligen Bereich besonders gross. Die Bedeutung der Absorption von kurzwelligem Licht durch Ozon haben wir im 1. Kapitel besprochen. Figur 2.3 zeigt die Bedeutung der Sonneneinstrahlung für die Energiebilanz der Erde. Die auf die Erde fallende Strahlungsleistung beträgt etwa 178'000 Terawatt (TW). Die entsprechenden 178'000 TWjahre sind etwa das 15'000 fache des jährlichen Energieverbrauchs der Menschen. Etwa 100 TW werden in der Photosynthese der grünen Pflanzen umgesetzt. Demgegenüber kann die geothermische Leistung von 30 TW und die Gezeitenleistung von 3 TW gestellt werden.



Figur 2.1: Definition der AM1, AM1.5 etc.. Wenn die Sonne im Zenith steht, so ist der Weg des Lichts durch die Erdatmosphäre am kürzesten. η ist dann gleich 0° und der $\cos(\eta)$ gleich eins. Wir sprechen dann von einer AM1 Strahlung. Wenn die Sonne in einem Winkel $\eta > 0$ zum Zenith steht, so wird ihr Weg durch die Atmosphäre um $(\cos \eta)^{-1}$ länger. AM2 entspricht $\eta = 60^\circ$ ($\cos(60^\circ) = 0.5$). AM1.5 entspricht $\eta = 48^\circ$; $\cos(48^\circ) = 0.669$, normiert für eine Gesamtleistung 1000 W/m^2 . AM 1.5 hat sich als Standardverteilung z.B. für Solaranwendungen eingebürgert.



Figur 2.2: Spektrale Verteilung der Sonneneinstrahlung ausserhalb der Erdatmosphäre (AM0) und auf Meereshöhe (AM1). Die Absorption durch Ozon, Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid sind durch dünne weisse Linien gekennzeichnet. Die gepunktete Linie entspricht dem Spektrum eines schwarzen Körpers bei 5900 °C. Die gestrichpunktete Linie ist der aufsummierte Leistungsanteil zwischen 0 und λ .



Figur 2.3: Überblick zum Energiehaushalt der Erde. Die auf die Erde treffende Sonneneinstrahlung entspricht 178'000 TW. Davon werden ca. 30 % sofort in den Weltraum reflektiert. Etwa 50 % werden absorbiert, in Wärme umgewandelt und wieder abgestrahlt. 20 % erzeugen den Wind und treiben den Wasserkreislauf an. Etwa 1/1780igstel wird in der Photosynthese umgesetzt. Die 30 TW Geothermie sind beachtlich während die Gezeitenleistung eher als gering erscheint (Scientific American, 1990, Sept. Seite 24).

2.1 Einige Vorbereitungen

Frage: Wieviel *mol* Photonen pro Sekunde \dot{n} entsprechen xW Strahlungsleistung \dot{e} der Wellenlänge λ ?

1 *mol* Photonen wird als 1 *Einstein* bezeichnet.

Die Energie e von n *mol* Photonen der Wellenlänge λ beträgt:

$$e = (N_L h \nu) n = (N_L h \frac{c}{\lambda}) n \quad (N_L = \text{Loschmidt'sche Zahl})$$

$$\begin{aligned} e &= \left(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2.997 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \frac{1}{\lambda} \right) n \\ &= \left(119.6 \times 10^{-3} \frac{\text{Jm}}{\text{mol}} \frac{1}{\lambda} \right) n \end{aligned}$$

Wir geben die Wellenlänge in der Regel in *nm* und nicht in *m* an:

$$e = \left(119.6 \times 10^{-3} \frac{\text{Jm}}{\text{mol}} \frac{1}{\lambda} \times 10^9 \frac{\text{nm}}{\text{m}} \right) n = 11.96 \times 10^7 \frac{\text{Jnm}}{\text{mol}} \cdot \frac{n}{\lambda}$$

Auflösen nach der Anzahl *mol* Photonen:

$$n = \frac{\lambda \cdot e}{11.96 \times 10^7 \text{ Jnm}} \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$$

Wenn wir diese Gleichung nach der Zeit t ableiten, davon ausgehen, dass die Wellenlänge nicht ändert und die Strahlungsleistung F in Watt (=J/s) angeben, so folgt als Antwort auf die oben gestellte Frage:

$$\boxed{\frac{dn}{dt} = \frac{\lambda}{11.96 \times 10^7 \text{ Jnm}} \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \cdot \Phi} \quad \text{oder } \dot{n} = 8.362 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{Jnm}} \cdot \lambda \Phi$$

Aufgabe 2.1:

a) Welcher Photonenrate \dot{n} entspricht 1 mW Licht der Wellenlänge λ ?

.....

b) Dasselbe für $\lambda = 250 \text{ nm}$, 500 nm und 1000 nm .

.....

c) Welche Photonenrate wird benötigt, um in einer photokatalytischen Wasserzersetzung 10 ng/s O_2 zu erzeugen, wenn pro Redoxäquivalent 1 Photon benötigt wird, die Quantenausbeute 10 % beträgt und mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 500 \text{ nm}$ gearbeitet wird? Welcher Strahlungsleistung F in Watt entspricht diese Photonenrate?

.....

d) Eine Probe werde alle 250 ns mit Laserpulsen der Länge 1.2 ps und der Wellenlänge 500 nm belichtet. Die mittlere Laser-Leistung, die auf die Probe fällt, betrage $1 \mu\text{W}$. Wir nehmen vereinfachend an, dass die Pulse Rechteckform aufweisen.

- Wie gross ist die maximale Leistung der Pulse?

- Wieviele treffen pro Puls auf die Probe?

- Welcher Bestrahlungsstärke in W/m^2 entspricht ein Puls, wenn der Laserstrahl auf einen $1 \mu\text{m}^2$ fokussiert wird.

d) Wieviele Photonen würden bei voller AM1.5 Bestrahlung pro s auf ein menschliches Auge treffen? Welcher Anteil davon entspricht dem sichtbaren Spektralbereich?

2.2 Einheiten und Begriffe

Wir haben bisher eine monochromatische Photonenrate bei einer Wellenlänge angegeben. Häufig interessiert ein Wellenlängenintervall DI :

$$\frac{\dot{n}(\lambda) - \dot{n}(\lambda + \Delta\lambda)}{\Delta\lambda} \text{ und für ein genügend kleines Intervall } DI: \dot{n}_\lambda = \frac{d\dot{n}}{d\lambda}$$

Daraus folgt aus \dot{n} Seite 2.3, wenn wir an Stelle von F jetzt F_λ schreiben::

$$\dot{n}_\lambda = 8.362 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{Jnm}} \Phi_\lambda$$

\dot{n}_λ wird als **spektrale Photonenrate** bezeichnet und in *Einstein s⁻¹ nm⁻¹* angegeben. Aus \dot{n}_λ erhalten wir den **spektralen Photonenfluss** J_I in *Einstein s⁻¹ nm⁻¹ m⁻²*

$$J_\lambda = \frac{d\dot{n}_\lambda}{dA}$$

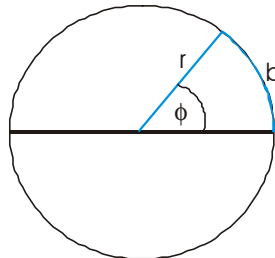
wobei A die Fläche bezeichnet. Aus J_I erhalten wir \dot{n}_λ durch Integration über die interessierende Fläche:

$$\dot{n}_\lambda = \int_{\text{Fläche}} J_\lambda dA$$

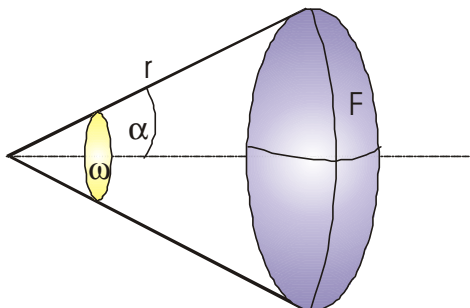
Im folgenden werden wir den Begriff des **Raumwinkels** w benötigen. In der Planimetrie misst man Winkel durch das Verhältnis der Basislänge b und dem Kreisradius r :

$$\phi = \frac{b}{r} \text{ und } U = 2\pi \cdot r$$

$$1 \text{ rad} = \frac{360^\circ}{2\pi} = 57.3^\circ$$



Analog zum ebenen Winkel lässt sich die räumliche Öffnung w eines Kegels durch den Quotienten $\frac{F}{r^2}$ erfassen:



r = Radius einer Kugel mit Zentrum in der Kegelspitze.

F = Fläche die vom Kegel ausgeschnitten wird.

α = Öffnungswinkel des Kegels

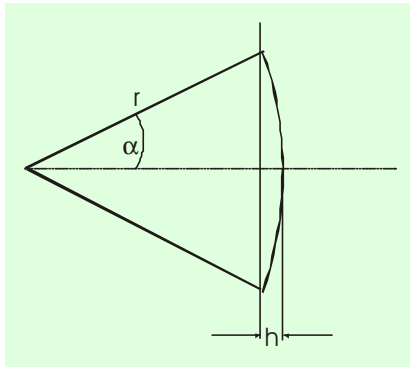
Kugelfläche: $F_{\text{Kugel}} = 4\pi r^2$

Raumwinkel: $\omega = \frac{F}{r^2}$

Die Einheit von w ist sr (Steradian).

Der Raumwinkel einer Halbkugel ist 2π und jener der ganzen Kugel ist 4π .

Für kleine Öffnungswinkel ($\alpha < 5^\circ$) gilt die einfache Beziehung: $w = \mathbf{p}a^2$, wie die folgenden Überlegungen zeigen:



$$h = r - r \cos \alpha = r(1 - \cos \alpha)$$

$$F = 2\pi \cdot r \cdot h = 2\pi r^2(1 - \cos \alpha)$$

$$\omega = \frac{F}{r^2} = \frac{2\pi r^2(1 - \cos \alpha)}{r^2} = 2\pi(1 - \cos \alpha)$$

$$\omega = 2\pi(1 - \cos \alpha)$$

$$\Rightarrow F = r^2 \omega = r^2 2\pi(1 - \cos \alpha)$$

Für kleine Winkel ($\alpha < 5^\circ$) gilt: $1 - \cos \alpha \approx \frac{1}{2}(\Delta \alpha)^2$ und somit $\omega = \pi(\Delta \alpha)^2$.

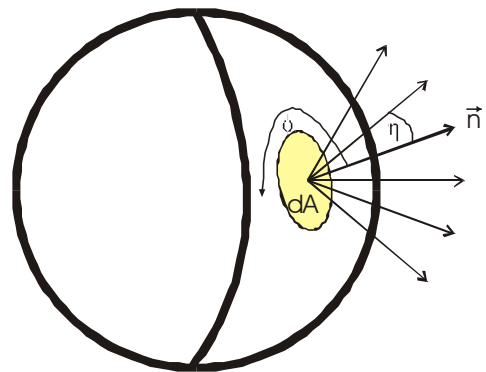
Strahlungsleistung	Φ	Watt	Radiant Power
Bestrahlungsstärke (Strahlungsleistungsdichte)	$E = \frac{d\Phi}{dA}$	Watt/m ²	Irradiance Strahlungsleistung dF die auf eine Fläche dA fällt
Emissionsstärke	$M = \frac{d\Phi}{dA}$	Watt/m ²	Radiant emittance
Strahlungsstärke	$I = \frac{d\Phi}{d\omega}$ $\Phi = \int_{\omega} I d\omega$	Watt/sr	Radiant intensity

E und M messen beide die Strahlungsleistung durch eine Fläche.

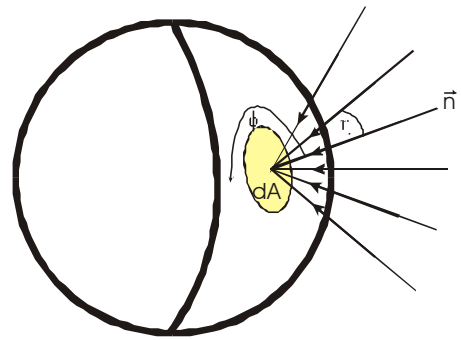
M bezieht sich auf die Oberfläche der Quelle.

E bezieht sich auf die Oberfläche des Empfängers.

Die **Emissionsstärke** M ist die Strahlungsleistung, die eine ebene Fläche dA in allen Richtungen verlässt



Die **Bestrahlungsstärke** E ist die Strahlungsleistung, die von allen Richtungen auf dA auftrifft.



Strahlungsdichte	$L = \frac{dI}{dA_{\perp}} = \frac{d}{dA_{\perp}} \left(\frac{d\Phi}{d\omega} \right)$ $L = \frac{d^2\Phi}{dA \cos \vartheta d\omega}$	W/(m ² sr)	Radiance
Spektrale Strahlungsdichte	$L_{\lambda} = \frac{dL}{d\lambda}$	W/(m ² sr nm)	Spectral Radiance
Spektrale Bestrahlungsstärke	$E_{\lambda} = \frac{dE}{d\lambda}$	W/(m ² nm)	Spectral Irradiance
	$E_{\nu} = \frac{dE}{d\nu}$	W/(m ² Hz)	
Spektrale Strahlungsleistung	$\Phi_{\lambda} = \frac{d\Phi}{d\lambda}$	W/m	

Umrechnungen: $dE = E_{\nu}|d\nu| = E_{\lambda}|-d\lambda|$ wobei $\nu = \frac{c_0}{n_{\lambda}\lambda}$

n_{λ} ist der Brechungsindex und c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

$$\frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{c_0}{n_{\lambda}\lambda^2} \quad \text{damit gilt auch: } |d\nu| = \frac{c_0}{n_{\lambda}\lambda^2}|-d\lambda|$$

$$E_{\nu}|d\nu| = E_{\nu} \frac{c_0}{n_{\lambda}\lambda^2}|-d\lambda| = E_{\lambda}|-d\lambda|$$

Daraus folgt:

$$E_{\lambda} = \frac{c_0}{n_{\lambda}\lambda^2} E_{\nu} \quad \text{und} \quad E_{\nu} = \frac{n_{\lambda}\lambda^2}{c_0} E_{\lambda}$$

Wir wollen diese Gleichungen dazu benutzen, den Spektralen Photonenfluss J_I und J_n anzugeben (vgl.auch Seite 2.5 oben):

$$J_{\nu} = \frac{E_{\nu}}{h\nu N_L} = \frac{1}{h\nu N_L} \frac{dE}{d\nu} \quad [\text{Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Hz}^{-1}]$$

$$J_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{h \frac{c_0}{n_{\lambda}\lambda} N_L} = \frac{n_{\lambda}\lambda}{hc_0 N_L} E_{\lambda} = \frac{n_{\lambda}\lambda}{hc_0 N_L} \frac{dE}{d\lambda} \quad [\text{Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}]$$

Diese Zusammenhänge dienen für die Umrechnung von Lumineszenzspektren.

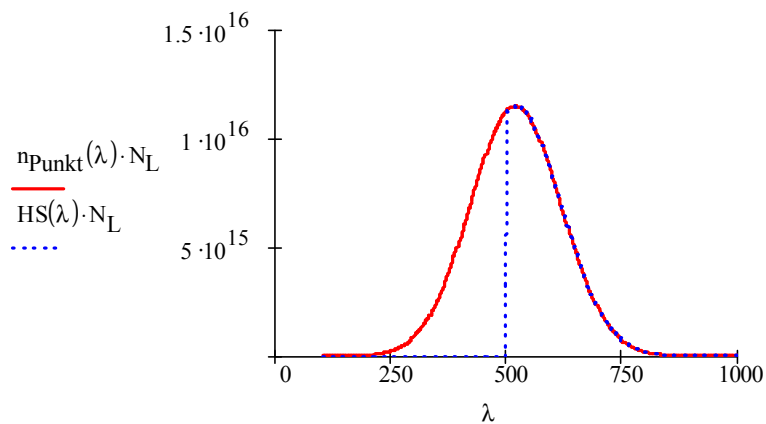
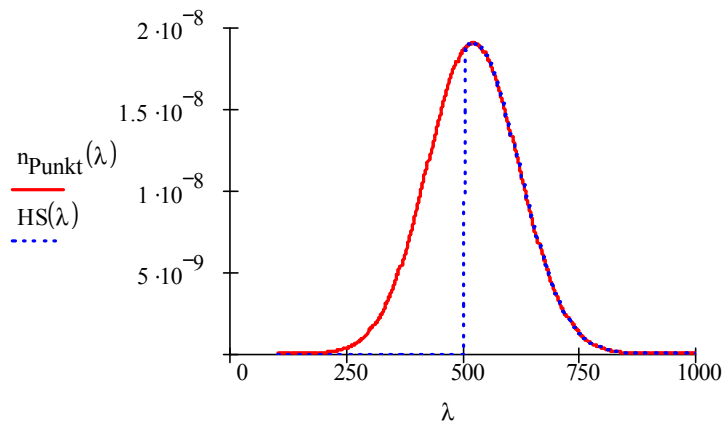
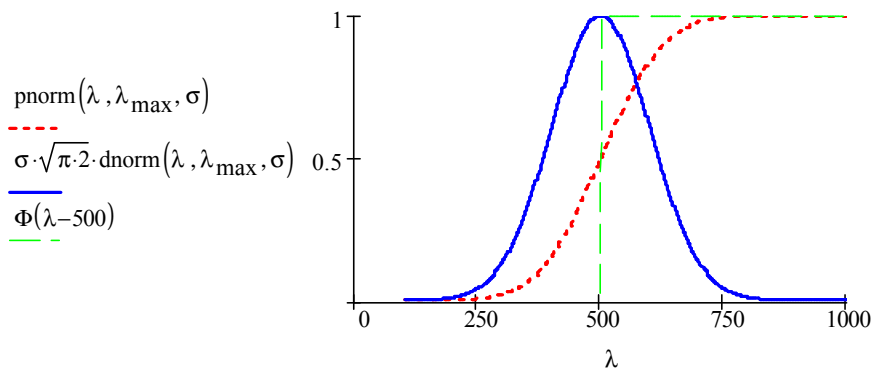
Aufgabe 2.2: Berechnen Sie die Photonenrate einer Lichtquelle deren Strahlungsleistung gaussförmige Verteilung mit Maximum bei 500 nm aufweist, mit einem σ von 100 nm und einer Gesamtleistung von 1 Watt. Zeichnen Sie \dot{n}_λ als Fct. von I .

Lösung zu Aufgabe 2.2

Die spektrale Strahlungsleistung entspricht gerade $d_{\text{norm}}(\lambda, \lambda_{\text{max}}, \sigma)$, da das Integral dieser Funktion über λ gerade 1 (= 1 Watt) ist.

$$\sigma := 100 \quad \lambda_{\text{max}} := 500 \quad \lambda := 100..1000 \quad N_L := 6.022 \cdot 10^{23}$$

$$n_{\text{Punkt}}(\lambda) := 9.382 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda \cdot d_{\text{norm}}(\lambda, \lambda_{\text{max}}, \sigma) \quad \text{HS}(\lambda) := \max(n_{\text{Punkt}}(\lambda)) \cdot \Phi(\lambda - 500)$$



2.3 Schwarzer Strahler

Ein schwarzer Strahler (sS) ist ein Körper, der Strahlung bei allen Photonenenergien $h\nu$ vollständig absorbiert. Sein Absorptionsgrad $\mathbf{a}(h\nu)$ ist gleich 1. Eine mögliche Realisierung ist ein kleines Loch in einem Hohlraum. Die Bezeichnung schwarz hat dieses Loch, weil es uns schwarz erscheint, wenn das Innere des Hohlraums auf niedriger Temperatur ist. Wenn das Innere auf hoher Temperatur ist, wie ein Brennofen, dann erscheint das Loch, durch das man ins Innere des Ofens sieht, natürlich sehr hell. Das Loch hat aber unabhängig von der Emission von Strahlung noch die Eigenschaft, alle einfallende Strahlung zu absorbieren und wird deshalb weiterhin als schwarz bezeichnet.

Strahlungsenergiedichte	U	J m ⁻³	Radiant density
Spektrale Strahlungsenergiedichte	$U_\nu = \frac{dU}{d\nu}$	J m ⁻³ Hz ⁻¹	Spectral Radiant density
Spektrale Photonendichte	$\rho_\nu = \frac{U_\nu}{h\nu N_L}$	Einstein m ⁻³ Hz ⁻¹	
Boltzmann Konstante	k	1.38066×10 ⁻²³ J K ⁻¹	
Stefan-Boltzmann Konstante	$\sigma_B = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}$	5.67051×10 ⁻⁸ W m ⁻² K ⁻⁴	

Mit diesen Bezeichnungen lautet das Plank'sche Strahlungsgesetz wie folgt:

$$U_\nu^{sS} = \frac{8\pi h n_\nu^3 \nu^3}{c_0^3} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}$$

$$\rho_\nu^{sS} = \frac{U_\nu^{sS}}{h\nu N_L} = \frac{8\pi n_\nu^3 \nu^2}{N_L c_0^3} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}$$

Im schwarzen Strahler ist das Licht isotrop über den Raumwinkel ω verteilt.

Licht der Frequenz ν wandert pro Zeitintervall dt die Strecke $\frac{c_0}{n_\nu} dt$. Somit gilt für die Spektrale Strahlungsdichte L_ν^{sS} des schwarzen Strahlers:

$$L_\nu^{sS} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{dU_\nu^{sS}}{dt} \right) = \frac{U_\nu^{sS}}{4\pi(sr) \left(\frac{c_0}{n_\nu} \right)^{-1}}$$

$$L_\nu^{sS} = \frac{2h n_\nu^2 \nu^3}{c_0^2(sr)} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1}$$

Die Umrechnung von L_ν^{sS} nach L_λ^{sS} erfolgt analog wie für E_ν nach E_λ . Aus

$$dL = L_\nu |d\nu| = L_\lambda | -d\lambda | \text{ folgt } L_\lambda = \frac{c_0}{n_\lambda \lambda^2} L_\nu \text{ und damit:}$$

$$L_{\lambda}^{sS} = \frac{c_0}{n_{\lambda}} \frac{2h n_{\nu}^2 v^3}{\lambda^2 c_0^2(sr)} \frac{1}{e^{hv/(kT)} - 1}$$

daraus folgt mit $n_{\nu}^2 v^3 = n_{\nu}^2 \left(\frac{c_0}{n_{\lambda} \lambda} \right)^3$ und $\frac{hv}{k_B T} = \frac{hc_0}{n_{\lambda} \lambda k_B T}$

$$L_{\lambda}^{sS} = \frac{2h c_0^2}{n_{\lambda}^2 \lambda^5(sr)} \frac{1}{e^{hc_0/(n_{\lambda} \lambda kT)} - 1}$$

Aufgabe 2.3:

(a) Zeichnen Sie die Spektrale Strahlungsdichte L_{λ}^{sS} für verschiedenen Temperaturen (insbesondere auch 5900 K und Raumtemperatur) im Bereich 100 nm bis z.B. 10'000 nm. Verwenden Sie Vakuum-Bedingungen (also $n_l = 1$). Diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

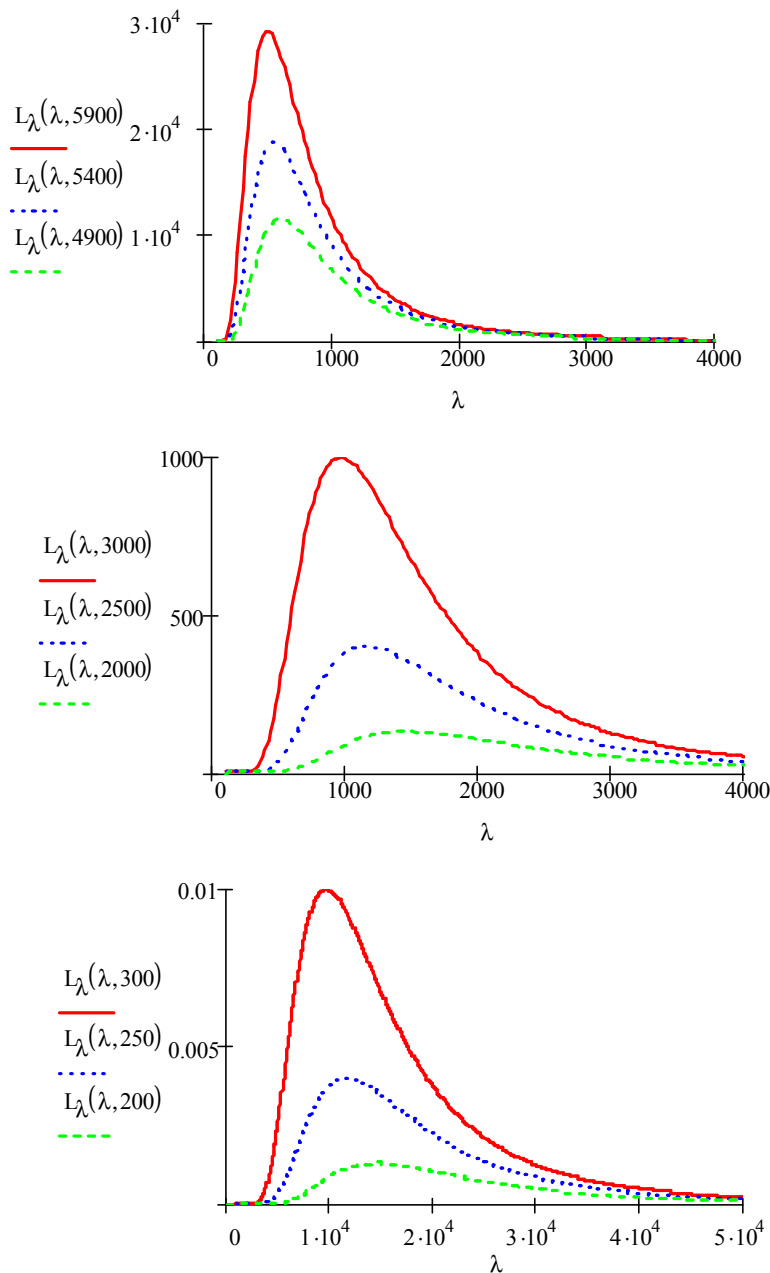
(b) Die Emissionsstärke eines schwarzen Strahlers M^{sS} erhält man aus:

$M^{sS} = \pi \int_0^{\infty} L_{\nu}^{sS} d\nu$. Zeigen Sie dass gilt: $M^{sS} = \sigma_B T^4$ ($n_n = 1$). Diskutieren Sie die Konsequenzen aus diesem Gesetz.

Konstanten in den Einheiten: $c_0 := 2.997924 \cdot 10^8$ $k := 1.38066 \cdot 10^{-23}$ Planck-2-3.mcd
 c_0 im m/s, h in J s, k in J/K,
 Wellenlänge in nm $h := 6.62608 \cdot 10^{-34}$ $n_\lambda := 1$

Die Einheiten von $L_\lambda(\lambda, T)$ sind $W/(m^2 \text{ nm sr})$. Deshalb die Multiplikation mit $10^{4 \times 9}$.

$$L_\lambda(\lambda, T) := \frac{2 \cdot h \cdot c_0^2 \cdot 10^{4 \times 9}}{n_\lambda^2 \cdot \lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h \cdot c_0 \cdot 10^9}{n_\lambda \cdot \lambda \cdot k \cdot T}\right) - 1} \quad \lambda := 100, 120 \dots 50000$$



Figur 2.4: Planck'sches Strahlungsgesetz.

2.4 Beer-Lambert'sches Gesetz

(Beer 1852, Lambert 1760)

Wird ein monochromatischer Lichtstrahl der spektralen Bestrahlungsstärke E_λ^0 (in $W m^{-2} nm^{-1}$) durch eine klare, homogene und nicht lumineszierende Lösung in einer Küvette mit planparallelen Fenster geschickt, so zerfällt E_λ^0 in drei Teile:

$$E_\lambda^0 = \underbrace{E_\lambda^T}_{\text{durchgelassen}} + \underbrace{E_\lambda^A}_{\text{absorbiert}} + \underbrace{(E_\lambda^{R1} + E_\lambda^{R2})}_{E_\lambda^R \text{ reflektiert}}$$

Der bei senkrechtem Einfall an der Glas/Wasser Grenzfläche reflektierte Anteil beträgt ca. 4 %, als Beispiel.

Division der obigen Gleichung durch E_λ^0 :

$$1 = \frac{E_\lambda^T}{E_\lambda^0} + \frac{E_\lambda^A}{E_\lambda^0} + \frac{E_\lambda^R}{E_\lambda^0}$$

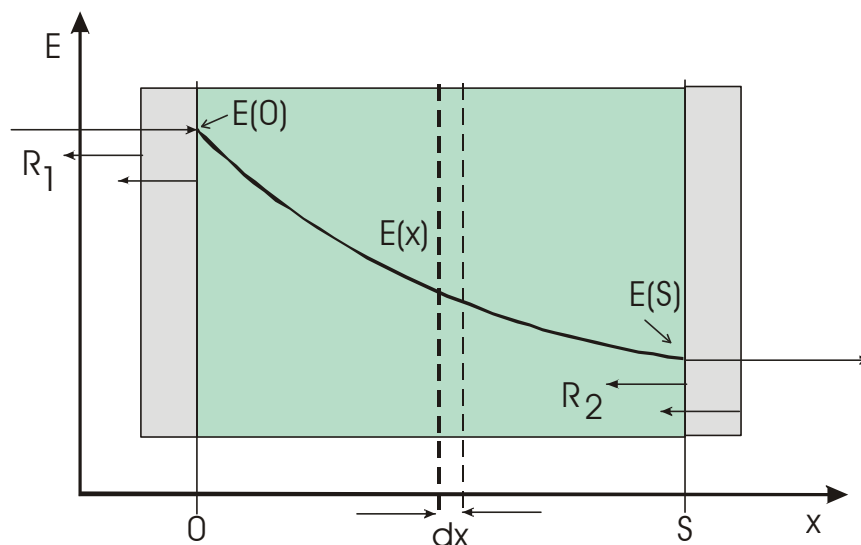
$$1 = T + A + R$$

T = Transmission

A = Absorption

R = Reflexion

Der Durchgang von Licht durch eine Küvette, wie sie oben beschrieben ist, kann unter Vernachlässigung von Effekten zweiter Ordnung wie folgt skizziert werden.



Figur 2.5: Verlauf der Bestrahlungsstärke $E(x)$ von Licht, das senkrecht auf eine Küvette mit planparallelen Fenstern fällt. Die Pfeile R_1 und R_2 illustrieren die Reflexion an den Fenstern. Das Beer-Lambert'sche Gesetz beschreibt den Verlauf der Bestrahlungsstärke zwischen $x = 0$ und $x = S$. Der reflektierte Anteil muss über eine geeignete Kompensationsmessung berücksichtigt werden (Referenzprobe).

Wir stellen uns eine monochromatische Lichtquelle vor und fragen nach dem Anteil $DE_I = E_I(x + Dx) - E_I(x)$, um den das Licht beim Passieren der Strecke x nach $x + Dx$ abgeschwächt wird. Dazu sei vorausgesetzt, dass die Anzahl und die Eigenschaften der für Lichtabsorption befähigten Moleküle während des Messvorgangs konstant bleiben. Unter diesen Voraussetzungen ist der Anteil an absorbiertem Licht unabhängig von der Strahlungsleistung. Das heisst, dass der Quotient A

$$A = \frac{E_\lambda(x + \Delta x)}{E_\lambda(x)}$$

konstant ist und nur von der Konzentration und den Absorptionseigenschaften der Moleküle abhängt. Anders ausgedrückt: die Moleküle verhalten sich so, als hätten sie einen spezifischen Absorptionsquerschnitt s_I für Licht der Wellenlänge I .

$$\Delta E_\lambda(x) = E_\lambda(x + \Delta x) - E_\lambda(x) = E_\lambda(x)A - E_\lambda(x) = (A - 1)E_\lambda(x)$$

Wenn wir $(A-1)$ gleich $-s_I c Dx$ setzen, wobei c die Konzentration in mol/L ist, und eine sehr dünne Schichtdicke betrachten, so gilt:

$$dE_\lambda(x) = E_\lambda(x + dx) - E_\lambda(x) = -\sigma_\lambda c E_\lambda(x) dx$$

$$\frac{dE_\lambda(x)}{E_\lambda(x)} = -\sigma_\lambda c dx$$

$$\int_{E(0)}^{E(S)} \frac{dE_\lambda(x)}{E_\lambda(x)} = -\sigma_\lambda c \int_0^S dx$$

$$\ln \frac{E_\lambda(S)}{E_\lambda(0)} = -\sigma_\lambda c S \quad \text{oder} \quad E_\lambda(S) = E_\lambda(0) e^{-\sigma_\lambda c S}$$

Das heisst, dass die Bestrahlungsstärke exponentiell mit der Schichtdicke abnimmt. Das ist das Beer-Lambert'sche Gesetz. Es ist üblich und praktisch, die optische Dichte (D), die auch Extinktion genannt wird, einzuführen:

$$D_\lambda \doteq \log_{10} \frac{E_\lambda(0)}{E_\lambda(S)}$$

Einsetzen des Beer-Lambert'schen Gesetzes führt zu:

$$D_\lambda = \sigma_\lambda c S \log_{10} e$$

Die Faktoren $\sigma_\lambda \log_{10} e$ werden zum Extinktionskoeffizienten ϵ_I zusammengefasst:

$$\epsilon_\lambda = \sigma_\lambda \log_{10} e$$

Damit kann das Beer-Lambert'sche Gesetz wie folgt formuliert werden:

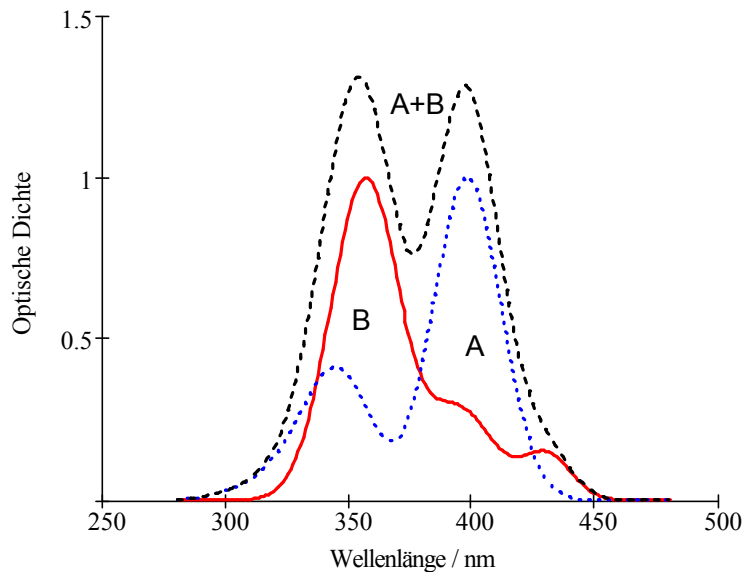
$$D_\lambda = \epsilon_\lambda c S$$

$$[c] = \text{mol/L}$$

$$[S] = \text{cm}$$

$$\epsilon_I = \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1} = 1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Anwendung auf eine Lösung, die zwei Substanzen A und B enthält, deren Spektren im ganzen Spektralbereich überlappen. Wir gehen davon aus, dass die Spektren der reinen Substanzen bekannt sind.



Figur 2.6: Spektren von zwei Substanzen A und B sowie das überlagerte Spektrum eines Gemischs.

$$D_{\lambda} = D_{\lambda}^A + D_{\lambda}^B$$

Wir wählen zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 , bei denen die optischen Dichten des Gemisch gut gemessen werden können und bei denen die Extinktionskoeffizienten beider Spezies bekannt sind.

$$D_{\lambda_1} = c_A \varepsilon_{\lambda_1}^A + c_B \varepsilon_{\lambda_1}^B$$

$$D_{\lambda_2} = c_A \varepsilon_{\lambda_2}^A + c_B \varepsilon_{\lambda_2}^B$$

Diese Gleichungen können wir wie folgt zusammenfassen:

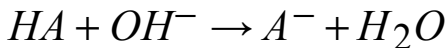
$$\begin{pmatrix} D_{\lambda_1} \\ D_{\lambda_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\lambda_1}^A & \varepsilon_{\lambda_1}^B \\ \varepsilon_{\lambda_2}^A & \varepsilon_{\lambda_2}^B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}$$

Das ist ein lineares Gleichungssystem vom Typ: $v = Mx$, das Sie z.B mit Hilfe des Matcad Befehls *Iolve(M,v)* nach x auflösen können.

Für mehrere Komponenten 1,2,...,N gilt analog:

$$\begin{pmatrix} D_{\lambda_1} \\ D_{\lambda_2} \\ \dots \\ D_{\lambda_N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\lambda_1}^1 & \varepsilon_{\lambda_1}^2 & \dots & \varepsilon_{\lambda_1}^N \\ \varepsilon_{\lambda_2}^1 & \varepsilon_{\lambda_2}^2 & \dots & \varepsilon_{\lambda_2}^N \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{\lambda_N}^1 & \varepsilon_{\lambda_N}^2 & \dots & \varepsilon_{\lambda_N}^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Ein einfaches Beispiel, das photochemische Relevanz hat, ist die spektralphotometrische Säure/Base Titration:



Anfangsbedingungen: $[HA]_0, [A^-]_0$

Umsatzvariable: x

Damit gilt: $[HA] = [HA]_0 - x$ und $[A^-] = [A^-]_0 + x$

$$D_{\lambda i} = [HA] \varepsilon_{\lambda i}^{HA} + [A^-] \varepsilon_{\lambda i}^{A^-} = ([HA]_0 - x) \varepsilon_{\lambda i}^{HA} + ([A^-]_0 + x) \varepsilon_{\lambda i}^{A^-}$$

$$D_{\lambda i} = \left([HA]_0 \varepsilon_{\lambda i}^{HA} + [A^-]_0 \varepsilon_{\lambda i}^{A^-} \right) + \left(\varepsilon_{\lambda i}^{A^-} - \varepsilon_{\lambda i}^{HA} \right) x$$

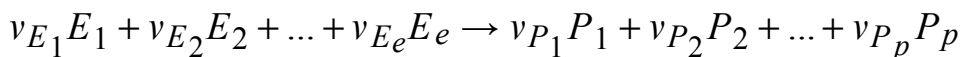
Auf diese Weise ist es z.B. einfach, die Säurekonstante eines Farbstoffs zu bestimmen.

Aufgabe 2.4: Wenden Sie diesen Zusammenhang auf eine Säure-Basetitration an. Verwenden Sie

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]} \text{ für den Dissoziationsgrad und } K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]M}$$

Bei Säure-Base Titrationen, aber auch in vielen andern Fällen, treten oft ein oder mehrere ausgezeichnete Punkt auf, bei denen die optische Dichte konstant bleibt. Ein Beispiel mit solchen Punkten ist in Figur 2.7 illustriert. Solche ausgezeichneten Punkte werden als **isosbestische Punkte** bezeichnet.

Die Bedingung für das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei der Wellenlänge λ kann für ein System

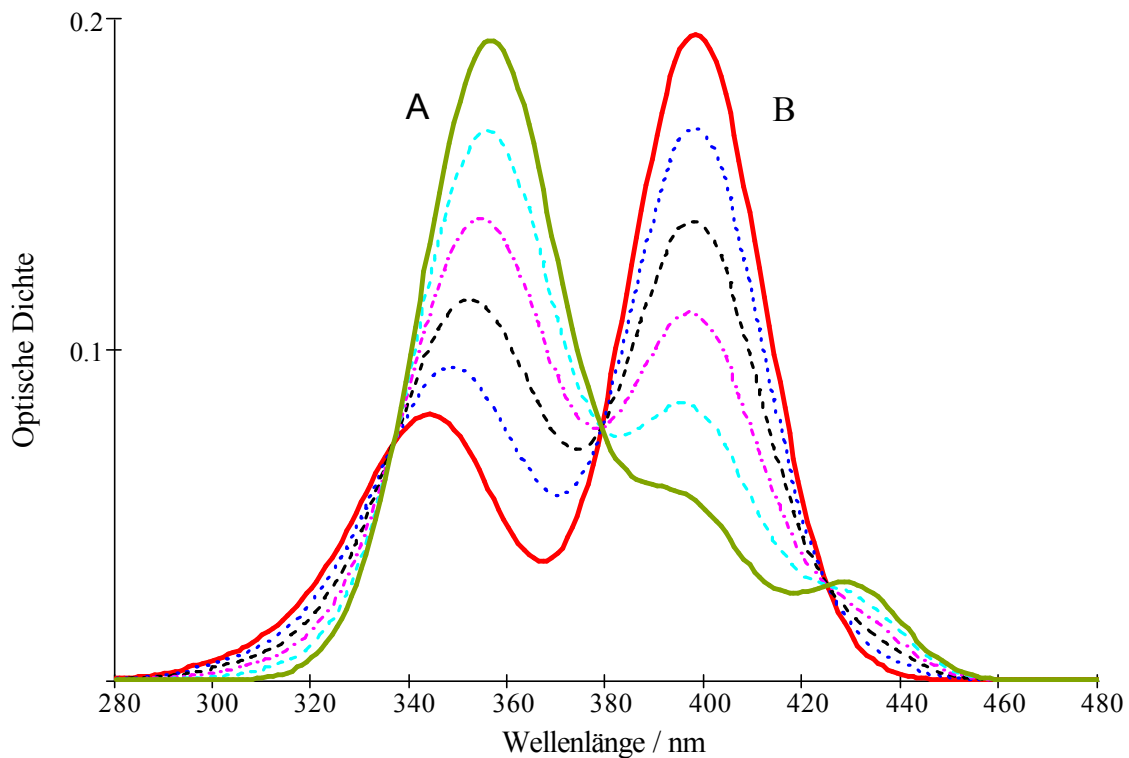


unter Verwendung der Reaktionsvariablen x wie folgt formuliert werden:

$$D_{\lambda} = \sum_{i=1}^e \left([E_i]_0 - \nu_{E_i} x \right) \varepsilon_{\lambda}^{E_i} + \sum_{j=1}^p \left([P_j]_0 + \nu_{P_j} x \right) \varepsilon_{\lambda}^{P_j} = 0$$

$$\sum_{j=1}^p \left([P_j]_0 + \nu_{P_j} x \right) \varepsilon_{\lambda}^{P_j} = - \sum_{i=1}^e \left([E_i]_0 - \nu_{E_i} x \right) \varepsilon_{\lambda}^{E_i}$$

Aufgabe 2.5: Diskutieren Sie diese Gleichung. Häufig wird aus dem Auftreten von isosbestischen Punkten geschlossen, dass nur zwei Licht absorbierende Substanzen an der Reaktion beteiligt seien. Ist diese Schlussfolgerung richtig?



Figur 2.7: Änderung der Absorptions Spektren von einem Gemisch zweier Substanzen A und B in einer Reaktion $A \rightarrow B$. Die ausgezogenen Linien sind die Absorptionsspektren der reinen Substanzen. Isosbestische Punkte treten bei den Wellenlängen 336.5 nm , 379 nm und 425 nm auf. An diesen Stellen gilt: $\varepsilon_{\lambda}^A = \varepsilon_{\lambda}^B$

Aufgabe 2.6:

- (a) Gegeben sei ein Absorptionsspektrum in den Einheiten Extinktion als Funktion der Wellenlänge (nm): $E(\lambda)$. Wie müssen Sie vorgehen, um daraus ein Spektrum als Funktion der Wellenzahl zu erhalten?
- (b) Gegeben sei ein Lumineszenzspektrum in den Einheiten Intensität als Funktion der Wellenlänge (nm): $I(\lambda)$. Wie müssen Sie vorgehen, um daraus ein Spektrum als Funktion der Wellenzahl zu erhalten?

Isosbestische Punkte können nicht nur bei chemischen Reaktionen auftreten. Sie werden manchmal auch bei Änderungen der Temperatur oder der Dielektrizitätskonstante beobachtet. Ein Beispiel dazu finden Sie auf den folgenden Seiten.

Isosbestic points and vibrational levels in electronically excited states of dye molecules

Silvano Bergamasco and Gion Calzaferri[†]

Institute for Inorganic and Physical Chemistry, University of Berne, Freiestrasse 3, CH-3000 Berne 9 (Switzerland)

(Received July 18, 1991; accepted August 28, 1991)

Abstract

The appearance of isosbestic points in the temperature-dependent electronic absorption spectra of a single type of molecule in solution can be due to the temperature dependence of the extinction coefficients caused by the Boltzmann distribution. We show that in this case the isosbestic points can be attributed exactly to vibrational levels of the excited electronic state. Isosbestic points are observed in the temperature-dependent spectra of rhodamine-3B-perchlorate and pyronine-101-perchlorate and can be attributed to the vibrational levels of the S_1 state.

1. Introduction

The presence of isosbestic points in a set of spectra, generated by changing the composition or temperature, can be used under appropriate circumstances as evidence for the number of independent reaction parameters [1–5]. However, isosbestic points are also observed if a single type of molecule in solution is studied under varying external parameters such as temperature, pressure or external fields [3]. The appearance of isosbestic points in the temperature-dependent absorption of pure solutes has been investigated by Morrey [2]. He discusses two mechanisms which influence the temperature dependence of electronic spectra. One is the variation in concentration due to volume contraction of the solvent which is a linear function of temperature [4]. The more interesting mechanism is the temperature dependence of the extinction coefficient. Although the conditions for the existence of isosbestic points have been given, the physical nature of the second mechanism has not been explained. We show that in favourable cases isosbestic points of this type correspond exactly to the energy of $J, m \leftarrow O, 0$ transitions. m and 0 denote vibrational levels of the electronic states J and O respectively. This means that in cases where isosbestic points are observed in the temperature-dependent electronic absorption spectra of pure molecules in solution, it is easy to locate the corresponding vibrational levels in the excited state. This is illustrated by the temperature-dependent spectra of the xanthene dyes pyronine-101-perchlorate and rhodamine-3B-perchlorate.

2. Experimental details

Pyronine-101-perchlorate (PY101) was synthesized following Reynolds [6] and purified by flash column chromatography on silica gel (Fluka, silica gel 60, 230–400

[†]Author to whom correspondence should be addressed.

mesh) with chloroform–methanol (1:1 and 3:1). Laser grade rhodamine-3B-perchlorate (RH3B) was purchased from Eastman-Kodak Co. and used without further purification. Solutions (10^{-5} M) of PY101 in 95% ethanol (Uvasol, Merck, art. 973) and RH3B in *n*-butylchloride (Fluka, art. 19755) were prepared for the measurement of the absorption spectra. The spectra were recorded on a Philips PU8740 spectrometer, adapted for the use of an Oxford Instruments DN1704 liquid nitrogen cryostat. Special sample cells of fused quartz (Glasbläserei Möller, Zürich) were employed. Reference spectra of the solvents were taken at room temperature in the same sample cell.

3. Conditions for the existence of isosbestic points

The existence of isosbestic points results from the linear dependence of the absorption spectra [3]. Let us assume that a pure dye dissolves in an ideal solvent showing no change in refractive index with temperature and no change in volume. The change in shape with temperature can only be caused by the change in population of the vibrational levels of the electronic ground state. The electronic absorption spectrum $S(\bar{\lambda}, T)$ is thus represented by

$$S(\bar{\lambda}, T) = B_{01} N \sum_{i=0} \sum_{m=0} \frac{e^{-E_i/kT}}{Q_{\text{vib}}(T)} \langle i|m \rangle^2 \quad (1)$$

The index i represents the vibrational levels in the electronic ground state and m the vibrational levels in the electronically excited state. $Q_{\text{vib}}(T)$ is the vibrational partition function. The electronic transition moment B_{01} and the number of molecules N in the cross-section of the light path are constant provided that no conformational changes occur. The first term in eqn. (1) represents the vibronic population of the electronic ground state according to the Boltzmann distribution, and the second term describes the Franck–Condon transition probabilities to vibronic levels of the electronically excited state.

The condition for an isosbestic point at the position $\bar{\lambda}_a$

$$S(\bar{\lambda}_a, T_\alpha) = S(\bar{\lambda}_a, T_\beta) \quad (2)$$

must hold for any temperatures T_α and T_β . There is always a temperature T_α at which only the lowest vibrational level n_0 is populated, so that eqn. (3) holds

$$n_0(T_\alpha) = \frac{e^{-E_0/kT_\alpha}}{Q_{\text{vib}}(T_\alpha)} \approx N \quad (3)$$

Combining eqns. (1), (2) and (3) leads to the condition

$$\left[\sum_{i=0} \sum_{m=0} n_i(T_\beta) \langle i|m \rangle^2 \right]_{\bar{\lambda}_a} \approx N \left[\sum_{m=0} \langle 0|m \rangle^2 \right]_{\bar{\lambda}_a} \quad (4)$$

This is an interesting equation which is satisfied at any isosbestic point observed under the conditions assumed. The sum of all the molecules in the individual levels $n_i(T_\beta)$ is equal to the total number of dye molecules N

$$\sum_{i=0} n_i(T_\beta) = \sum_{i=0} \frac{e^{-E_i/kT_\beta}}{Q_{\text{vib}}(T_\beta)} = N \quad (5)$$

Therefore we can write

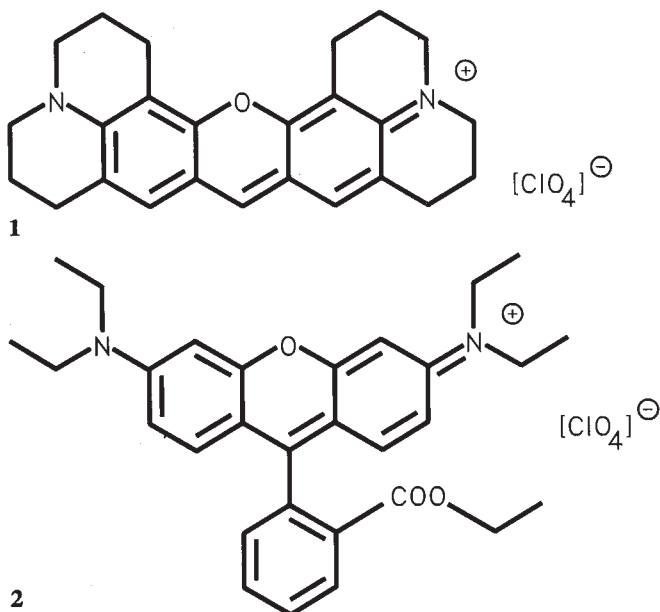
$$\left[\sum_{i=0} n_i(T_\beta) \left\{ \sum_{m=0} (\langle i|m \rangle^2 - \langle 0|m \rangle^2) \right\} \right]_{\bar{\lambda}_a} \approx 0 \quad (6)$$

This equation holds for any temperature T_B . It can thus only be fulfilled in the trivial case $i=0$ and much more interestingly for transitions $J,m \leftarrow O,i$ with $\langle i|m \rangle^2 = \langle 0|m \rangle^2$. From this it follows that the position λ_a of an isosbestic point corresponds to the energy of a $J,m \leftarrow O,0$ transition. As a consequence it can be used to determine the energy of the vibrational level m in the excited state.

The spectra can be corrected in cases where volume and/or refractive index change in a continuous way with temperature. However, if phase transitions occur, the isosbestic points are expected to disappear and their disappearance can be used to characterize the phase transition.

4. Examples

A number of spectroscopic studies on xanthene dyes have been published recently for different reasons [7]. Emission-wavelength-dependent biexponential decay was observed in time-resolved fluorescence measurements carried out on rhodamine-3B, pyronine-B and rhodamine-101-ethyl ester in protic solvents of different viscosity but with similar dielectric properties [8]. Continuing these studies, we have measured the absorption spectra of these dyes in different solvents as a function of temperature and have observed isosbestic points under different conditions. As examples, we now describe some observations on PY101 (1) and RH3B (2). In both cases the absorption observed in the visible part of the spectrum can clearly be attributed to a single electronic transition. Mirror symmetry between absorption and emission is apparent and becomes more pronounced at lower temperatures for both dyes. A solvent which seems to behave almost ideally is *n*-butylchloride but ethanol can also be used. We therefore report data in these two solvents.



In Fig. 1 we show the absorption spectra of RH3B at different temperatures. The isosbestic points observed for RH3B and PY101 are reported in Table 1. The well-

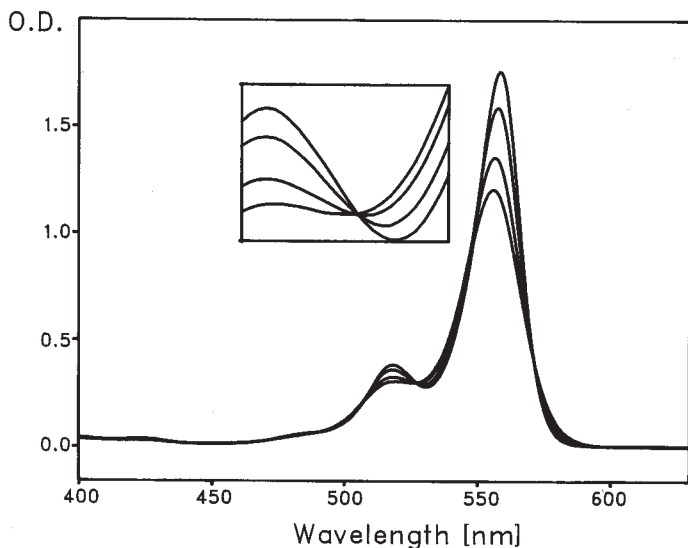


Fig. 1. Absorption spectra of rhodamine-3B-perchlorate (10^{-5}) in *n*-butylchloride at -180 (most intense absorption at maximum), -140 , -100 and -60 °C. The isosbestic point at 529 nm is magnified.

TABLE 1

Isosbestic points of RH3B (20 to -180 °C) and PY101 (20 to -100 °C)

Dye	$S_1 \leftarrow S_0$ $1, m \leftarrow 0, 0$ (cm^{-1})	Difference $m \leftarrow 0'$ (cm^{-1})
RH3B	$0' \leftarrow 0$, 17482	
	$m_1 \leftarrow 0$, 18939	1457
	$m_2 \leftarrow 0$, 19747	2265
	$m_3 \leftarrow 0$, 20325	2843
	$m_4 \leftarrow 0$, 21186	3704
PY101	$0' \leftarrow 0$, 16852	
	$m_1 \leftarrow 0$, 18395	1543
	$m_2 \leftarrow 0$, 18860	2008
	$m_3 \leftarrow 0$, 19904	3052

developed mirror symmetry between absorption and emission spectra [8] can be used to locate the $0' \leftarrow 0$ transition. The first isosbestic point corresponds to the $0' \leftarrow 0$ transition for both dyes; we expect that this should happen quite often, although we do not have the means to prove this statement. In the present case it enables the energies for the $m_i \leftarrow 0'$ vibrational transitions of the dyes in the S_1 state to be determined with good accuracy. This is illustrated in Fig. 2 and the vibrational frequencies are reported in Table 1. This remarkable result is expected to be useful in further studies of the excited state behaviour of these dyes.

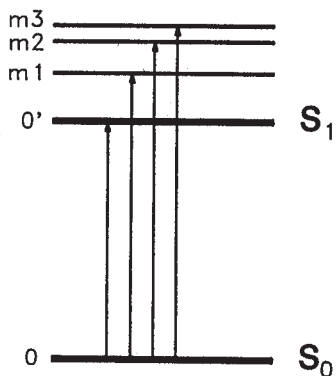


Fig. 2. $S_1 \leftarrow S_0$ transitions at low temperature and vibrational levels of the dyes in the S_1 state.

Acknowledgments

This work was supported by grant No. 2-5.542 of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung and grant BEW-EPA 217.307 financed by the Schweizerisches Bundesamt für Energiewirtschaft.

References

- 1 H. L. Schäfer and O. Kling, *Angew. Chem.*, **68** (1956) 667.
- 2 J. R. Morrey, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 2169; **67** (1963) 1569.
- 3 J. Brynestad and G. P. Smith, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 296.
- 4 Ch. Chylewsky, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 214.
- 5 G. Calzaferri and Th. Dubler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76** (1972) 1143.
- 6 G. A. Reynolds, *U.S. Patent 3932415*, 1976.
- 7 M. El Baraka, M. Deumié, P. Viallet and T. J. Lampidis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **56** (1991) 295.
- F. L. Arbeloa, T. L. Arbeloa, E. G. Lage, I. L. Arbeloa and F. C. De Schryver, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **56** (1991) 313.
- J. C. Mialocq, Ph. Hébert, X. Armand, R. Bonneau and J. P. Morand, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **56** (1991) 323.
- K. K. Rohatig-Mukherjee and I. Lopez-Arbeloa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **58** (1991) 277.
- 8 S. Bergamasco, G. Calzaferri and K. Hädener, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **53** (1990) 109.

2.5 Reflexion, Brechung und Streuung von Licht

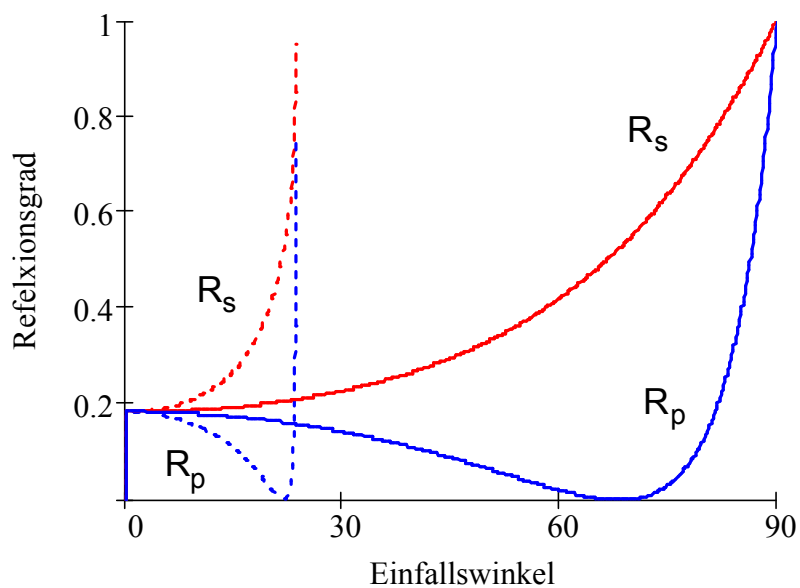
Bei der Planung und Auswertung von photochemischen Reaktionen muss sehr oft die Reflexion, Brechung und Streuung von Licht berücksichtigt werden.

$$i := 0..1000 \quad \theta_i := i \cdot \frac{\pi}{2 \cdot 989}$$

$$\theta_T(n_1, n_2, \theta) := \operatorname{asin}\left(\frac{n_1}{n_2} \cdot \sin(\theta)\right)$$

$$R_S(n_1, n_2, \theta) := \frac{\sin(\theta - \theta_T(n_1, n_2, \theta))^2}{\sin(\theta + \theta_T(n_1, n_2, \theta))^2}$$

$$R_P(n_1, n_2, \theta) := \frac{\tan(\theta - \theta_T(n_1, n_2, \theta))^2}{\tan(\theta + \theta_T(n_1, n_2, \theta))^2}$$



Figur 2.8: Reflexion an einer ebenen Fläche eines Materials mit dem Brechungsindex n . R_s = senkrechte Polarisation, R_p = parallele Polarisation zur Einfallsebene. *Gestrichelt:* Weg vom optisch dichteren ($n_1 = 2.5$) ins optisch dünnere ($n_2 = 1.0$) Medium. *Ausgezogen:* Weg vom optisch dünneren ($n_1 = 1.0$) ins optisch dichtere ($n_2 = 2.5$) Medium.

2.6 AKTINOMETRIE: Bestimmung der Quantenausbeute photochemischer Reaktionen (abgefasst von Claudia Minkowski)

1. Lernziel

Anhand einer Substanz mit bekannter Quantenausbeute (=Aktinometer) lässt sich die Anzahl Photonen ermitteln, die während einem bestimmten Zeitintervall auf ein bestimmtes Volumen fallen. Wird das Experiment unter gleichen Bedingungen an einem anderen System mit unbekannter Quantenausbeute durchgeführt, kann durch Vergleich mit der Aktinometer-Referenz die Quantenausbeute der in diesem System ablaufenden photochemischen Reaktion bestimmt werden. Diese Methode wird im Labor häufig zur Bestimmung von Quantenausbeuten (z.B. Lumineszenzquantenausbeuten) verwendet, wobei Standardlösungen als Aktinometer dienen. Ziel des Versuchs ist es, eine allgemein anwendbare Methode für die Quantifizierung von photochemischen und photophysikalischen Reaktionen kennenzulernen.

2. Aufgabenstellung

Als Aktinometer wird Fe(III)oxalat verwendet. Unter Belichtung wird Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert und das Oxalat zu CO_2 oxidiert. Die Quantenausbeute bei 366 nm und 0.006 M Fe(II)oxalatlösung beträgt 1.21. Die Fe^{2+} -Konzentration kann photometrisch bestimmt werden. Daraus kann die Anzahl Photonen, die in einem Zeitintervall auf die Probe gefallen sind, ermittelt werden. Anhand dieser Eichung soll dann die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion des sogenannten Reineckesalzes $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ bestimmt werden. Durch Beleuchtung findet ein Ligandenaustausch zwischen Thiocyanat und Wasser statt. Die freigesetzte Menge SCN^- kann photometrisch bestimmt werden.

3. Theorie

Die Quantenausbeute φ gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl Produktmoleküle n_E (in Mol), die eine photochemische Reaktion bewirken, und der Anzahl Lichtquanten n_q (in Einstein) an, die von den Edukten absorbiert werden:

$$\varphi = \frac{n_E}{n_q} \quad (3.1)$$

Der Photonenfluss \dot{n}_q ist die Anzahl Lichtquanten n_q (in Einstein), die pro Zeiteinheit Δt von der Probe absorbiert werden:

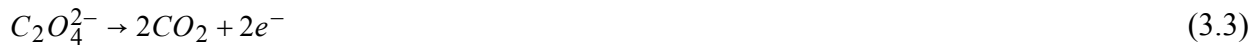
$$\dot{n}_q = \frac{n_q}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Der Photonenfluss \dot{n}_q hängt von folgenden Faktoren ab:

- Art der Strahlungsquelle
- Geometrie der Messapparatur
- Wellenlänge der verwendeten Strahlung

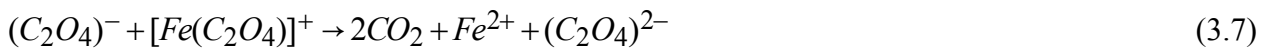
Um eine aktinometrische Messung durchzuführen, müssen diese Faktoren während des ganzen Messvorgangs konstant bleiben!

Eisen(III)oxalat, der zu verwendende Aktinometer, geht unter Lichteinstrahlung eine Redox Reaktion ein, wobei das Oxalat zu CO_2 oxidiert, und das Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird:



Die Konzentration der gebildeten Fe^{2+} -Ionen kann photometrisch mit Hilfe des farbigen *o*-Phenantrolin Komplexes bei 509 nm bestimmt werden. Die Quantenausbeute dieser Reaktion beträgt 1.21 bei 366 nm und $6 \cdot 10^{-3}$ M Eisen(III)ammoniumoxalatlösung und 1 cm Schichtdicke. Das heisst, dass pro absorbiertes Photon 1.21 Fe^{2+} entstehen. Da aus der photochemischen Reaktion zwei Fe^{2+} hervorgehen, kann die Quantenausbeute grösser als eins sein (im Idealfall 2).

Der Eisen(III)oxalatkomplexes geht unter Belichtung bei 366 nm folgende photochemische Reaktion ein:



Die Durchlässigkeit unter diesen Bedingungen wird als 0 angenommen. Es sollte aber photochemisch überprüft werden, ob bei 366 nm alles Licht von der Probe absorbiert wird.

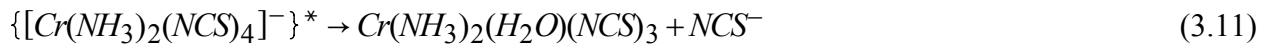
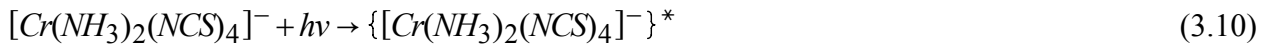
Die Anzahl Photonen, die von der Probe absorbiert werden ist demnach:

$$n_q = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V}{\varphi} \quad (3.8)$$

Wobei V für das vorgelegte Volumen der Probe steht. Im Zeitintervall Δt ergibt dies:

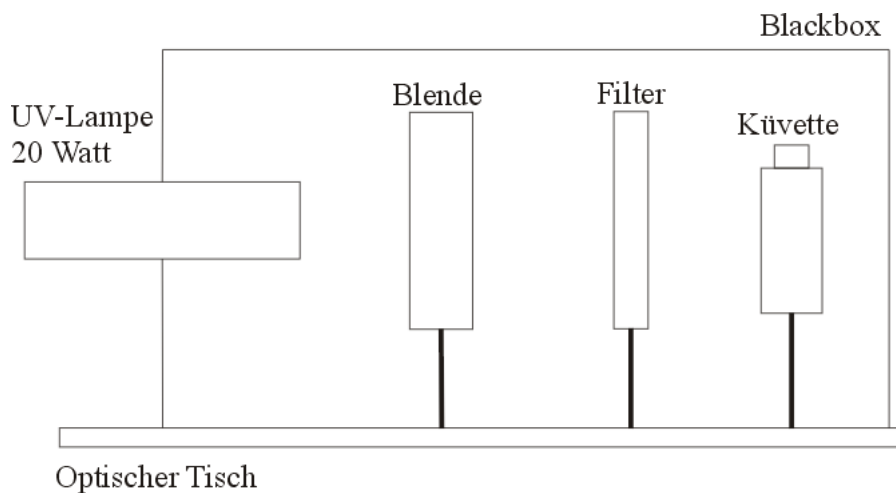
$$\dot{n}_q = \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V}{\varphi} \quad (3.9)$$

Das Reineckesalz geht unter Belichtung folgende photochemische Reaktion ein:



Die Reaktion läuft bei Anregungswellenlängen im Bereich von 316 - 750 nm ab. Die Photolyse für diese Reaktion beträgt bei ~366 nm 1.5. D.h. Pro Lichtquant können 1.5 NCS⁻-Moleküle freigesetzt werden. Auch hier sollte die Durchlässigkeit überprüft und die Gleichung (3.8) resp. (3.9) ev. angepasst werden.

4. Apparatur



Der Versuchsaufbau besteht aus Lampe, Blende, Interferenzfilter und Küvettenhalter, welche in dieser Reihenfolge möglichst nahe beieinander aufgestellt werden. **Wichtig:** Die Anordnung darf während des ganzen Praktikums nicht verändert werden! Während der Belichtung muss darauf geachtet werden, dass die Küvette durch die Blackbox vor Fremdlichteinfluss geschützt ist.

5. Experimentell Durchführung

Es müssen alle Lösungen von jeder Gruppe neu hergestellt werden!!!

a) Bestimmung der Strahlungsintensität I_0 mittels Fe^{2+} -Phenantrolinkomplex

Zuerst müssen folgende Lösungen vorbereitet werden:

- 0.12% Phenantrolinlösung: 0.12 g Phenantrolin mit bidest. Wasser auf 100 ml auffüllen. Falls sich die Nadeln nicht lösen muss die Lösung erhitzt und gerührt werden.
- 1 Liter 0.5 M H_2SO_4 Lösung
- 1 Liter 0.05 M H_2SO_4 Lösung
- 1 Liter 1 M CH_3COONa Lösung: 136.08 g $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$
- 1 Liter Acetatpuffer: 600 ml 1 M CH_3COONa Lösung, 360 ml 0.5 M H_2SO_4 Lösung 40 ml H_2O
- 1 Liter $4 \cdot 10^{-4}$ M $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$: 0.157 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ in Messkolben, 100 ml bidest. Wasser dazu, 100 ml 0.5 M H_2SO_4 Lösung, auf 1000 ml mit bidest. Wasser auffüllen
- **Achtung lichtempfindlich:** 1 Liter $6 \cdot 10^{-3}$ M $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$ Lösung: 2.586 g $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, 800 ml Wasser, 100 ml 0.05 M H_2SO_4 Lösung, auf 1000 ml mit bidest. Wasser auffüllen. Messkolben sofort in Alufolie einwickeln und im Dunkeln aufbewahren!

Nach folgendem Schema wird eine Eichgerade erstellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Reihenfolge (von links nach rechts) und die Wartezeit genau eingehalten werden, damit der Komplex gebildet werden kann.

50 ml Messkolben Nr.	$4 \cdot 10^{-4}$ M $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ [ml]	0.12% Phenantrolinlsg. [ml]	Warten [min]	Acetatpuffer [ml]	bidest. Wasser [ml]	0.5 M H_2SO_4 [ml]	V_{total} [ml]	$c(Fe^{2+})$ [10^{-5} mol/l]
1	0,5	2	15	5	9,5	8	25	0,8
2	1	2	15	5	9	8	25	1,6
3	1,5	2	15	5	8,5	8	25	2,4
4	2	2	15	5	8	8	25	3,2
5	2,5	2	15	5	7,5	8	25	4
6	3	2	15	5	7	8	25	4,8
7	3,5	2	15	5	6,5	8	25	5,6
8	4	2	15	5	6	8	25	6,4
9	4,5	2	15	5	5,5	8	25	7,2
10	5	2	15	5	5	8	25	8

Mit dem Photometer wird jeweils ein Spektrum von 300 - 700 nm aufgenommen. Das Absorptionsmaximum des *o*-Phenantrolin Komplexes sollte bei 509 nm liegen. Die Eichgerade wird anhand der Konzentration und der zugehörigen Intensitäten bei λ_{max} erstellt.

Herstellung von drei $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ Proben:

Es wird drei mal dieselbe Probe hergestellt und gemessen. Pro Probe gibt man 3 ml $6 \cdot 10^{-3}$ M $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ Lösung in eine Küvette, welche 30 min. belichtet wird. Nach der Belichtung werden aus der Küvette 2 ml entnommen und in einen Messkolben gegeben, der bereits 2 ml Phenantrolinlösung enthält. Die Probe wird dann 15 min. im Dunkeln stehen gelassen. Anschliessend werden 21 ml der folgenden Zusammensetzung beigegeben:

- 8 ml 0.05 M H_2SO_4
- 5 ml Acetat Puffer
- 8 ml bidest. Wasser

Die Proben werden danach sofort bei 509 nm gemessen und die unbekannt Konzentrationen mittels Eichgerade bestimmt. Zur Kontrolle wird eine Blindprobe gemäss obiger Vorschrift, jedoch ohne Belichtung hergestellt und gemessen. Mit dem Mittelwert der drei Konzentrationen kann anhand Gleichung (3.9) der Photonenfluss n_q berechnet werden.

Die Lösungen werden in der dafür vorgesehenen Flasche gesammelt. (Nicht in den Abfluss!)

b) Bestimmung der Quantenausbeute ϕ des Reineckesalzes

Zuerst müssen folgende Lösungen vorbereitet werden:

- 0.25 Liter 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und 0.465 M HClO_4 : 10.10 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 10 ml HClO_4 mit bidest. Wasser auf 250 ml auffüllen
- 100 ml 0.3 K(NCS): 2.94154 g K(NCS) mit bidest. Wasser auf 100 ml auffüllen
- **Achtung lichtempfindlich:** 100 ml $4 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$: 0.135 g $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ mit bidest. Wasser auf 100 ml auffüllen. Messkolben sofort in Alufolie einwickeln und im Dunkeln aufbewahren! Diese Lösung muss von jeder Gruppe neu hergestellt werden!

Die Lösungen für die Eichgerade werden nach folgendem Schema hergestellt:

50 ml Mess- kolben Nr.	0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [ml]	0.3 M K(NCS) [ml]	0.03 M K(NCS) [ml]	0.003 M K(NCS) [ml]	bidest. Wasser [ml]	V^{total} [ml]	$C_{(\text{NCS})^-}$ [10^{-5} mol/l]
0.03 M K(NCS)	-	5	-	-	45	50	-
0.003 M K(NCS)	-	-	5	-	45	50	-
1	3	-	-	1	45	50	6
2	3	-	-	1,33	45,67	50	8
3	3	-	-	1,67	45,33	50	10
4	3	-	0,33	-	46,67	50	20
5	3	-	67	-	46,33	50	40
6	3	-	1	-	46	50	60

Mit dem Photometer wird jeweils ein Spektrum von 300 - 700 nm aufgenommen. Das Absorptionsmaximum des $\text{Fe}(\text{NCS})_4^-$ -Komplexes sollte bei 450 nm liegen. Die Eichgerade wird anhand der Konzentration und der zugehörigen Intensitäten bei λ_{max} erstellt.

Herstellung von drei $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ Proben:

Es wird wieder drei mal dieselbe Probe hergestellt und gemessen. Dafür werden 3 ml $4 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ -Lösung in eine Küvette gegeben, welche 30 min. belichtet wird. Nach der Belichtung werden aus der Küvette 2 ml entnommen und in einen Messkolben gegeben, der bereits 0.5 ml 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung enthält. Dazu gibt man noch 8 ml bidest. Wasser. Die Proben werden danach sofort bei 450 nm gemessen und die unbekannt Konzentrationen mittels Eichgerade bestimmt. Mit dem Mittelwert der Konzentrationen kann durch Umformen der Gleichung (3.9) die Quantenausbeute φ berechnet werden. Zur Kontrolle wird auch hier eine Blindprobe gemäss obiger Vorschrift, jedoch ohne Belichtung hergestellt und gemessen.

Die Lösungen werden in der dafür vorgesehenen Flasche gesammelt. (Nicht in den Abfluss!)

6. Auswertung der Daten

Mit den Messresultaten der Eichreihen werden die Eichgeraden mit Mathcad graphisch dargestellt. Hier ist die Korrelation der Regressionsgeraden anzugeben.

Für die drei gemessenen Proben werden jeweils neben dem Mittelwert auch die Standardabweichung berechnet.

7. Fragen

Wie gross ist die Messunsicherheit der Quantenausbeute φ (die Fehler von n_q und $c_{\text{Fe}(\text{SCN})_4^-}$ sind zu berücksichtigen)? Wie verlässlich sind die aus dem Experiment erhaltenen Werte? (Vgl. Literaturwerte)

Wie verhält sich die Quantenausbeute φ , wenn die Durchlässigkeit 75 % oder 50 % beträgt?

Wie hoch wäre die Konzentration an freigesetzten NCS^- -Molekülen, wenn statt 30 min. Doppelt so lange belichtet würde?

8. Literatur

[1] Vorlesungsskript Photochemie, Kapitel 3

[2] C.A. Parker, Photoluminescence of solutions, Elsevier publ. 1968, s. 208-214

9. Chemikalien

- Ammonium-eisen-(III)-oxalat · 3 H₂O 99.9%
- Ammonium-eisen-(II)-sulfat · 6 H₂O puriss.p.a.
- 1,10-Phenanthrolin puriss.p.a.
- Natriumacetat-Trihydrat, p.a.
- Reinecke Salz NH₄[Cr(NH₃)₂(SCN)₄] purum p.a.
- 0.05 M Schwefelsäure, Titrisol (für 1l)
- 0.5 M Schwefelsäure, Titrisol (für 1l)
- Eisen-(III)-nitrat · 9 H₂O puriss.p.a.
- Perchlorsäure 70% p.a.

10. Inventarliste

- Versuchsanordnung wie in Kap. 4 abgebildet, mit UV-C Strahler 20 Watt, Interferenzfilter $\lambda_{\max} = 365.4 \text{ nm}$, 2 Quarzglas-Küvetten
- Spektrometer Perkin Elmer Lambda 14
- Laborschutzbrille mit UV-Schutz
- Stoppuhr digital, 1/100 s
- 20 Messkolben (3x 1000 ml, 1x 250 ml, 3x 100 ml, 13x 50 ml)
- 6 Vollpipetten (2x 50 ml, 1x 10 ml, 1x 5 ml, 2x 2 ml)
- 3 Stabpipetten (2x 10 ml, 1x 5 ml)
- 1 Peleusball
- Pasteurpipetten und Gummisauger
- 1 Becherglas (150 ml)
- 2 Trichter (d = 55 cm und 80 cm)
- 2 Löffelspaten
- 1 Reagensglas aus Quarzglas