

# Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

---

Jahrgang 1953

---

München 1954

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

# Zur Lumineszenz photographischer Halogensilber-gelatineschichten bei tiefen Temperaturen

Von Karl-Richard Dorfner und Georg Joos

Vorgelegt von Herrn Joos am 6. März 1953

Mit 4 Figuren

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Lumineszenzerscheinungen an schwefelsensibilisierten Bromsilberkristallen wurden auch die Leuchterscheinungen an handelsüblichen Photoplatten (Agfa Isopan SS, Perutz P 02, Perutz P 15, Perutz Diapositiv normal und hart) untersucht. Meidinger<sup>1</sup> hatte als erster die Vermutung ausgesprochen, daß die bei tiefen Temperaturen einsetzende Lumineszenz im Zusammenhang steht mit dem bei  $-25$  bis  $-40^{\circ}$  beginnenden steilen Abfall der Empfindlichkeit der Platte, was so zu verstehen ist, daß ein Teil der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen, die bei Zimmertemperatur zur Keimbildung führen, bei tiefer Temperatur unter Lichtemission wieder gebunden werden.

Da im UV-Licht bei tiefen Temperaturen fast alle organischen Stoffe fluoreszieren, mußte vor allem die Lumineszenz der Gelatine von der des Bromsilbers getrennt werden. Es wurden deshalb die Leuchterscheinungen einerseits an unbehandelten, andererseits an sorgfältig fixierten, z. T. auch an nur gewässerten Proben studiert.

Die Versuchsschichten konnten mittels eines Al-Kühlblockes stetig bis  $-195^{\circ}\text{C}$  abgekühlt werden. Die Lumineszenz wurde mit der nahen UV-Emission ( $366\text{ m}\mu$ ) einer mit Wechselstrom betriebenen Hg-Hochdrucklampe erregt. Die blaue Liniengruppe ( $436\text{ m}\mu$ ) erwies sich als wenig wirksam. Die Lumineszenzemission wurde mittels Sekundärelektronenvervielfachers und Spiegelgalvanometers gemessen, wobei die Ausschläge direkt abgelesen oder durch ein Kymographion registriert werden konnten. Ge-

<sup>1</sup> W. Meidinger, Phys.Z. 40, 517, 1939; 41, 277, 1940.

eignete Schottfilter (Fig. 1) schützten den Sekundärelektronenvervielfacher vor der Erregerstrahlung und ermöglichten eine spektrale Grobzerlegung des Lumineszenzlichtes.

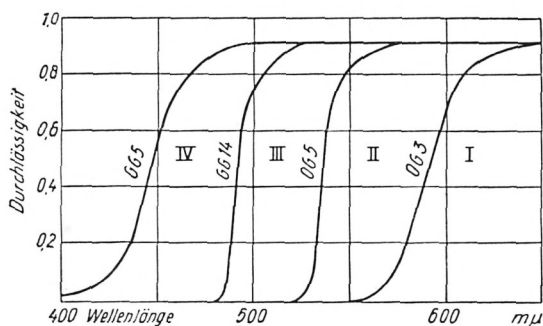


Fig. 1. Durch Farbfilter ausgesonderte Spektralbereiche

### Versuchsergebnisse:

1. Bei fast allen Plattensorten setzte die Leuchtfähigkeit bei etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  ein. Die Intensität des Mitleuchtens (Emission bei gleichzeitiger konstanter Erregung) nahm langsam und stetig mit

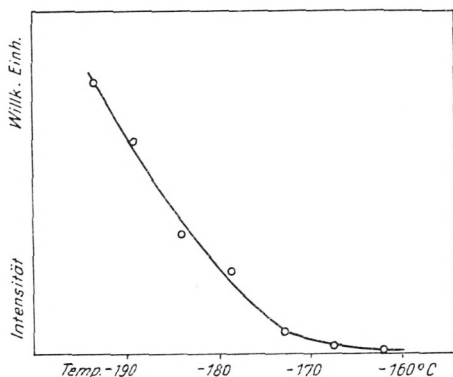


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des gelbgrünen Mitleuchtens unfixierter Schichten (Perutz P 02)

sinkender Temperatur zu. Das Spektrum zog sich über den ganzen sichtbaren Bereich hin. Der Schwerpunkt lag im Blauen (Spektralbereich IV in Fig. 1). Wesentliche Intensitäts- und Farb-

unterschiede des Mitleuchtens der verschiedenen behandelten Proben traten bis herunter zu etwa  $-150^{\circ}\text{C}$  (je nach Plattensorte etwas verschieden) nicht auf. Scharf getrocknete Platten leuchteten bis zu 50% schwächer als in üblicher Weise luftgetrocknete.

Bei noch tieferen Temperaturen wurde bei nicht fixierten Proben, und nur bei diesen, ein steiles Ansteigen der Mitleuchtintensität beobachtet (Beispiel Fig. 2). Das spektrale Maximum der Emission verschob sich dabei in den Durchlässigkeitsbereich II (Fig. 1) bei etwa  $540\text{ m}\mu$ . Der Farbumschlag von Bläulich-Weiß in helles Gelbgrün war schon für das Auge deutlich erkennbar.

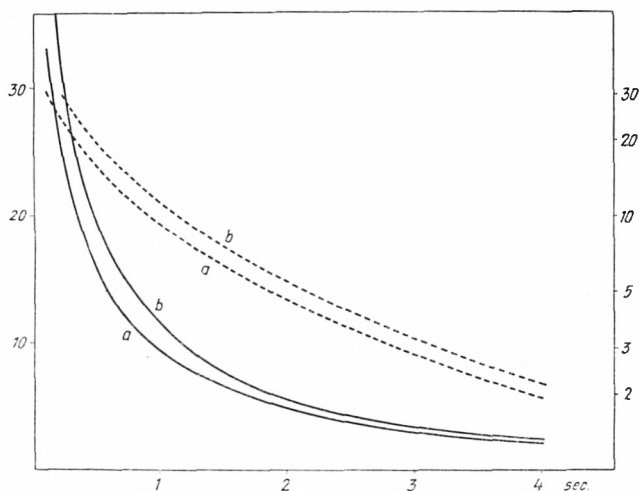


Fig. 3. Seitlicher Abklingverlauf der Phosphoreszenz  
(Perutz Dia normal, gestrichelt logarithmischer Maßstab)  
a) unbehandelt, b) fixiert

2. Bei stroboskopischer Beobachtung (Wechselstromerregung!) dieser hellen Emission sah man scharfe Hell-Dunkel-Grenzen. Der Intensitätsabfall betrug daher bei  $-195^{\circ}\text{C}$  mehrere Zehnerpotenzen in einem Zeitintervall von weniger als  $0,01\text{ sec}$ .

3. Bei der Untersuchung der langdauernden Phosphoreszenz zeigten sich in keinem Temperaturbereich wesentliche Unterschiede zwischen den verschieden behandelten Proben: Fig. 3

zeigt ein Beispiel für den Abklingverlauf, wobei ohne Sperrfilter gearbeitet wurde. Die logarithmische Darstellung zeigt praktisch Proportionalität der Abklingfunktionen der Vergleichsproben. Bei spektraler Zerlegung der Phosphoreszenzemission zeigten sich kleine Unterschiede, die in der graphischen Darstellung (Fig. 4) aber noch nicht zum Ausdruck kommen: Die langwelligen

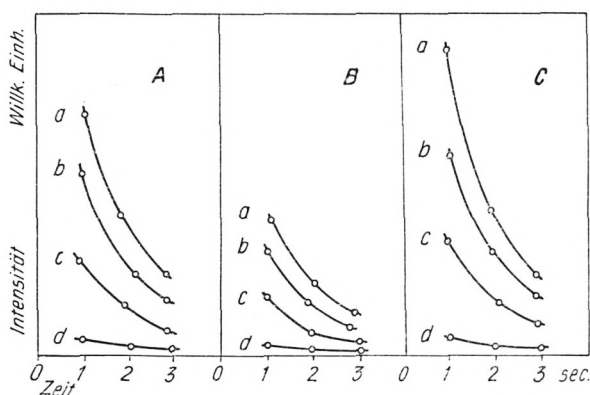


Fig. 4. Nachleuchten einer Perutz P O<sub>2</sub>-Schicht bei  $-195^{\circ}$

A gewässert, B fixiert, C unbehandelt

a) ohne Filter, b) GG 5, c) GG 14, d) 0 G 5

Komponenten klangen bei allen Proben etwas schneller ab als die kurzwelligen. Der Spektralbereich II war, im Gegensatz zu den Beobachtungen in Ziff. 1, gerade bei den fixierten Proben verhältnismäßig stärker vertreten (bis zu 10%). Wässern allein veränderte nicht nur die Gesamtintensität z. T. merklich, sondern auch etwas das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen spektralen Komponenten zueinander. Demgegenüber sind die Unterschiede fixiert – unfixiert auch nicht größer (vgl. auch Fig. 3).

4. Vorbelichtung der Platten bei Zimmertemperatur war ohne Einfluß auf die Leuchtfähigkeit, solange nicht sichtbar photo-lytisch Silber ausgeschieden war. Ebenso spielte mehrmalige Zwischenerwärmung auf Zimmertemperatur, mit oder ohne Vorbelichtung, keine Rolle.

Die Versuche Ziff. 1 zeigen, daß das wenig temperaturabhängige schwache bläulich-weiße Mitleuchten, das ab etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  auftrat, ein Effekt der Gelatine ist und nur das unterhalb  $-150^{\circ}\text{C}$  einsetzende stark temperaturabhängige gelbgrüne Leuchten vom Korn herrührt. Die Ergebnisse aus Ziff. 2 und 3 zeigen, daß das gelbgrüne Kornleuchten Fluoreszenzcharakter hat und keine einigermaßen länger nachleuchtende Phosphoreszenzkomponente besitzt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß entgegen der Vermutung Meidingers der Beginn des Fluoreszenzleuchtens des  $\text{AgBr}$ ,  $-150^{\circ}\text{C}$ , in der Platte durch ein breites Temperatur-Intervall vom Beginn des Abfalls der Empfindlichkeit getrennt ist. In diesem Gebiet wird die gegenüber Zimmertemperatur photochemisch nicht genützte Energie ganz in Wärme verwandelt, wie denn nach groben Abschätzungen auch noch bei  $-190^{\circ}$  die gesamte Fluoreszenzstrahlung die ungenützte Energie nicht deckt. Dies ist so zu verstehen, daß bei  $-40^{\circ}$  die Wärmebewegung schon so vermindert ist, daß die für die Bildung des Keimes erforderliche Ionenwanderung ernstlich behindert wird, daß sie aber noch groß genug ist, um die Fluoreszenz durch einen noch nicht geklärten Mechanismus zu löschen.