

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

SITZUNGSBERICHTE

JAHRGANG

1959

MÜNCHEN 1960

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

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

Zum Mechanismus der Sensibilisierung und Desensibilisierung photographischer Schichten durch Farbstoffe

Von **Günter Scheibe** und **Fritz Dörr** in München

Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juni 1959

Mit 1 Abbildung

Nicht sensibilisierte photographische Schichten sind nur für Licht mit einer Quantenenergie ca. 2,5 eV (Wellenlänge $480\text{m}\mu$) empfindlich. Die sog. optische Sensibilisierung besteht darin, daß an die Silberhalogenidkörner (z. B. AgBr) Farbstoffmolekeln einzeln oder in Aggregaten adsorbiert werden, die Licht kleinerer Quantenenergie (≥ 1 eV entsprechend $1,3\mu$ Wellenlänge) absorbieren und zur Bildung des latenten Bildes verwenden. Andererseits gibt es Farbstoffe ganz ähnlicher Konstitution und Absorption, die den Aufbau des latenten Bildes behindern, sog. Desensibilisatoren. O. Riester (Agfa-Mitt. 1, 44 [1955]) hat an einer großen Reihe von Cyaninfarbstoffen gezeigt, wie durch geringe Veränderung in der chemischen Konstitution durch Einbau eines $-\text{N}=\text{C}-$ in die Methinkette oder Anhängen einer $-\text{C}\equiv\text{N}-$ Gruppe an eine Methingruppe aus einem Sensibilisator ein Desensibilisator wird. Dabei ist immer diejenige Form, die die längerwellige Absorption hat, der Desensibilisator, auch wenn die gleiche Quantenenergie bei einem anderen Farbstoff zur Sensibilisierung ausreicht.

Die Konstitution der bekannten Sensibilisatorfarbstoffe paßt in das Schema: $\text{X} = \text{C} - (\text{C}=\text{C}-)_n \text{Y}$. Für $\text{X} = \text{Y} = \text{N}$ erhält man positive Cyaninfarbstoffionen, für $\text{X} = \text{Y} = \text{O}$ negative Ionen, für $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{N}$ neutrale Dipolfarbstoffe. Die meisten praktisch verwendeten Sensibilisatoren sind Cyanine. Deren Lichtabsorption und Elektronenverteilung läßt sich gut mit dem Elektronengasmodell beschreiben, auch noch, wenn die Stickstoffatome als Heteroatome in Ringe eingebaut sind

(H. Kuhn, Z. El. Chem. 53, 165 (1949)). Zwischen den Heteroatomen sind die π -Elektronen der Kette nahezu frei beweglich. Ihre Anzahl ist $N + 1$, wenn N die (immer ungerade) Anzahl der Atome in der Kette einschließlich der Stickstoffatome an den Enden ist. Sie besetzen paarweise die $n = (N+1)/2$ niedersten Energiestufen der Molekel. Ist die Quantenzahl n ungeradzahlig, so liegt auf dem mittleren Kohlenstoffatom der Kette ein Maximum der Elektronendichte, bei geradzahligem n ein Minimum. Lichtabsorption in der langwelligen Absorptionsbande hebt ein Elektron aus dem besetzten Niveau n in das nächsthöhere leere Niveau $n + 1$. Es wird also entweder Ladung vom mittleren Kohlenstoffatom wegbefördert (n ungerade, $n + 1$ gerade), oder zu ihm hinbefördert (n gerade), je nach der Kettenlänge des Farbstoffs. Ersetzt man das mittlere Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom, so werden wegen dessen größerer Elektronenaffinität die Energien der Elektronenzustände mit ungeraden Quantenzahlen, die ein Ladungsmaximum in der Mitte der Kette haben, erniedrigt (H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 34, 2371 (1951)). Die Zustände mit einem Ladungsminimum an dieser Stelle werden dagegen kaum beeinflußt. Das gleiche kann durch elektronenaffine Substituenten bewirkt werden. Bei un-symmetrischen Farbstoffen ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten, nur ist hier nicht gerade das mittlere Atom der Kette besonders ausgezeichnet. Wird nun auf diese Weise das oberste besetzte Niveau n eines Farbstoffes abgesenkt, d. h. die Bindung der Elektronen im Grundzustand verfestigt, so verschiebt sich die Absorption nach kurzen, bei Erniedrigung des freien Niveaus $n + 1$ nach langen Wellen. Die Energieänderung der Terme durch solche Substitutionen beträgt bei den untersuchten Farbstoffen 0,2–0,5 eV.

Es wurde nun schon früher gezeigt (Z. El. Chem. 54, 403 (1950); 63, 117 (1959); Chem. Ber. 85, 867 (1952)), daß bei vielen organischen Molekeln die Ionisationsgrenze ziemlich genau 3,4 eV über dem ersten angeregten Niveau der π -Elektronen liegt. Dies gilt auch für normale salzartige Cyaninfarbstoffe in stark polarer Lösung, in der die Wirkung der positiven Ladung der Farbstoffkationen durch die Lösungsmitteldipole kompensiert ist und erst recht für Farbstoffionen, die an einem

Ionenkristall adsorbiert sind; sie sind zusammen mit ihrer Unterlage als neutrale Molekeln zu betrachten. (Die AgBr-Körner der normalen photographischen Schicht haben auf der Oberfläche einen Überschuß negativer Br-Ionen).

Wie liegen nun die Energieterme eines adsorbierten Farbstoffs relativ zu den Energiebändern des Kristalls? Aus der geringen Veränderung der Lichtabsorption bei der Adsorption folgt, daß der Grundterm n und der angeregte Term $n + 1$ des Farbstoffs nur geringe Wechselwirkung mit dem AgBr-Kristall haben. Es ist deshalb sinnvoll, erst für den ionisierten Zustand volle Wechselwirkung anzunehmen, d. h. die Ionisationsgrenzen von AgBr und Farbstoff gleich hoch zu legen, wie von dem einen von uns schon früher angenommen wurde (Z. El. Chem. 56, 723 (1952)). Da der untere Rand des Leitfähigkeitsbandes von AgBr ca. 3,5 eV unter der Ionisationsgrenze liegt, der Term $n + 1$ des Farbstoffs nach obigem i. a. aber nur 3,4 eV, kann ein Elektron aus dem angeregten Farbstoff durch Tunneleffekt direkt in das L-Band des AgBr gelangen; die Lebensdauer des angeregten Zustandes des Farbstoffes von ca. 10^{-9} s läßt bei plausiblen Annahmen über den Potentialwall zwischen Farbstoff und AgBr (4 Å dick und 2 eV über den Boden des L-Bandes hoch) dazu genügend Zeit. Das Auftreten eines Elektrons im L-Band ist aber der primäre Schritt bei der Bildung des latenten Bildes. Umgekehrt wird angenommen, daß ein Desensibilisator die Photoelektronen aus dem L-Band des AgBr wegfängt. Nach obigem sind Desensibilisatoren solche Farbstoffe, deren leeres

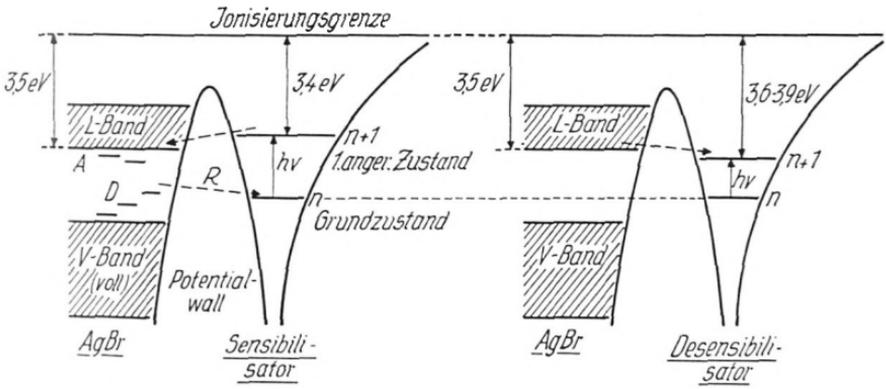


Abb. 1 a

Abb. 1 b

Niveau $n + 1$ gegenüber dem normalen Fall um 0,2 bis 0,5 eV abgesenkt ist, so daß es in diesem Modell unter das L-Band zu liegen kommt und so Elektronen aus diesem aufnehmen kann, die dann an andere Acceptoren (z. B. in der Gelatine) weitergegeben werden können. Die beiden Fälle sind in Abb. 1 a (Sensibilisator) und 1 b (Desensibilisator) schematisch dargestellt; A und D bedeuten lokalisierte Acceptor- bzw. Donatorterme im AgBr.

Da der Unterschied im angeregten Niveau des Farbstoffs und des Leitfähigkeitsbandes des AgBr sicher in manchen Fällen sehr klein ist, ist auch verständlich, daß der gleiche Farbstoff in manchen Fällen gleichzeitig als Sensibilisator und Desensibilisator wirken kann, je nachdem mehr Elektronen durch Lichtabsorption im Farbstoff ins Leitfähigkeitsband befördert werden, oder nach Lichtabsorption im AgBr aus dem Leitfähigkeitsband vom Farbstoff abgefangen werden.

Dieses Modell benötigt für eine einmalige Sensibilisierung durch ein Farbstoffmolekül nicht die Mitwirkung von Elektrendonatortermen D geeigneter Höhe im AgBr-Kristall, zu denen die (relativ geringe) Anregungsenergie des Farbstoffes durch Excitonen befördert werden muß, um aus ihnen ein Elektron ins L-Band zu heben. (Die Existenz von Excitonen genügender Lebensdauer im AgBr ist noch nicht sichergestellt.) Der Farbstoff kann aber durch solche Donatoren wieder regeneriert werden (Pfeil R in Abb. 1 a). Bei genügend enger Kopplung, d. h. starker Adsorption, kann Abgabe und Aufnahme eines Elektrons durch den Farbstoff gleichzeitig stattfinden, so daß die dabei beteiligten Elektronen nicht mehr unterscheidbar sind; dann ist zwischen „Elektronenübergang“ und „Energieübergang“ kein Unterschied mehr zu machen.

Für das beschriebene Modell spricht vor allem, daß die sensibilisierende Wirkung eines Farbstoffes stark von der Konstitution, d. h. von der räumlichen Verteilung der Elektronen, aber kaum von der Anregungsenergie abhängt, sowie die zwanglose Erklärung der Desensibilisierung. Ein Kriterium wäre die Untersuchung der Sensibilisierungswirkung desselben Farbstoffs an Kristallen mit verschiedenem Abstand des L-Bandes von der Ionisationsgrenze (AgBr, AgCl, AgJ). Tatsächlich ist das

Azacyanin für AgCl ein Sensibilisator, für AgBr nicht (Hamer, Fischer, J. Chem. Soc. (1937, 90)), doch sind die Einflüsse der Störstellen auf der Kristalloberfläche schwer zu erfassen.

Diese Überlegungen wurden zuerst auf dem vom Institut für wissenschaftliche Photographie der Technischen Hochschule München (Prof. Dr. H. Frieser) am 5. und 6. März 1959 veranstalteten öffentlichen Kolloquium über Sensibilisierung vortragen und werden an anderer Stelle noch ausführlicher veröffentlicht.

(Aus dem Phys.-Chem. Institut der Technischen Hochschule München)