

Zur Phototropie von Gläsern

Von Robert J. Schwankner und Doris Lienert

1. Anwendungen

Die Anwendung phototroper Medien als Brillenglas, das die Lichtdurchlässigkeit (Transmission) mit der Sonneneinstrahlung verändert, hat sich in einer breiten Patentliteratur niedergeschlagen [1, 2].

Ein weiteres, interessantes Einsatzgebiet scheint sich im Bereich der holographischen Informationsspeicherung [3] abzuzeichnen, da die Auflösung bei phototropen Gläsern wegen der geringeren Korngröße des Speichermediums um mehrere Größenordnungen größer ist, als bei der herkömmlichen Photoemulsion [4–6]. Bei der Anwendung in der Datenspeicherung wird eine gute Stabilität des Hologramms, sowie rasche Schreibgeschwindigkeit (10^6 bit/s) und gutes Regenerationsvermögen vorausgesetzt. Als Lösungsmöglichkeit werden z. B. IR-Laser ebenso diskutiert wie thermisches Ausheizen, was durch beidseitige Aufbringung einer leitfähigen, transparenten Schicht (SnO_2) erreicht werden kann [7, 8]. In diesem Zusammenhang sei auch auf neuere Entwicklungen zum Auftakt einer holographischen Chemie [8, 9] verwiesen.

2. Phototropes Glas

Bei der Phototropie handelt es sich um die 1899 von *Marckwald* erstmals beschriebene Erscheinung, daß sich einige kristalline Substanzen unter Lichteinwirkung verfärben, sich in einer Dunkelreaktion jedoch der ursprüngliche Zustand regeneriert.

Allgemeiner versteht man heute unter Phototropie durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung hervorgerufene, reversible Änderungen zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften. Die Phototropie folgt dem *Grotthus-*

Draper-Gesetz der Photochemie, das besagt, daß nur das von der phototropen Substanz absorbierte Licht wirksam ist. Unter Bestrahlung stellt sich in einem phototropen Medium ein Gleichgewichtszustand zwischen Schwärzung und Ausbleichung ein; das System selbst ist voll reversibel.

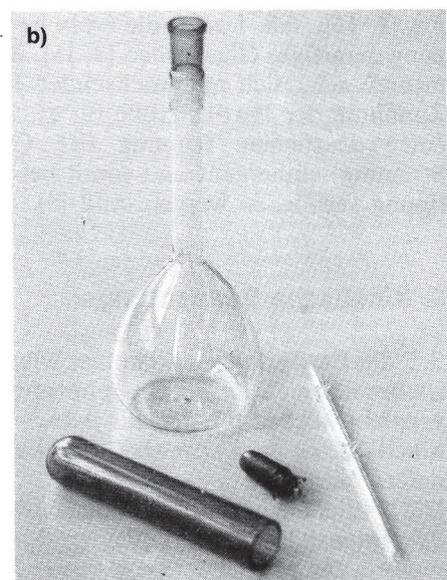
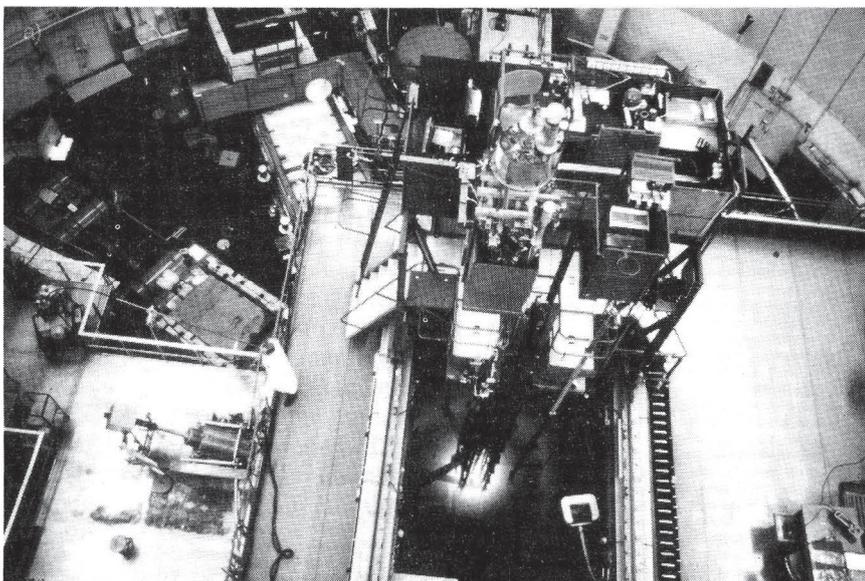


Die Zustandsänderungen können auch durch hochenergetische, elektromagnetische Wellenstrahlung (Röntgen-, Kerngammastrahlung) hervorgerufen werden, wobei die Rückreaktion durch Zufuhr thermischer Energie favorisiert wird; man spricht von „thermischem Bleichen“ [10]. Abb. 1 b zeigt ein per Angelschnur vor dem Core des Forschungsreaktors München-Garching (FRM) mit einer γ -Dosis von 10^8 Gy ($\cong 10^{10}$ rad) bestrahltes Probengefäß aus Quarz. Die Abdeckkappe und die beiden Schliffelemente bestanden dabei nicht aus reinem Suprasil®, sondern aus Normalquarz. Während das Suprasil® nur leichte Fluoreszenz nach Applikation der Dosis aufweist, zeigt das unreinere Quarzglas eine ausgeprägte Bildung von F-Zentren an, welche man durch halbstündiges Erhitzen auf ~ 700 K rückbilden kann [11, 12]. Ein bekanntes Beispiel stellt auch die durch Röntgenstrahlung induzierbare Blaufärbung von Sodalith ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$) dar.

Die erste Beschreibung der Schwärzung von Silberhalogeniden stammt von *R. W. Pohl* [13]. *W. H. Armistead* und *S. D. Stookey* gelang es Anfang der sechziger Jahre phototrope Gläser auf Borosilicatbasis durch Zusammenschmelzen von Silbersalzen und Halogeniden mit einem Glasgemenge bei Temperaturen um 1600 K zu erhalten [14, 15]. Bei Belichtung

Abb. 1a. Blick auf das Core des technischen Forschungsreaktors München-Garching (FRM, $P_{\text{th}} = 4$ MW), **b.** Bestrahlungsgefäß zur Untersuchung von Reinstwasserproben nach dem Verfahren der Monostandard-Analyse [11, 12] — Bestrahlzeit in unmittelbarer Core-Nähe ~ 100 Stunden ($\cong 10^8$ Gy).

Die Aufsätze aus Normalquarz zeigen bestrahlungsbedingte Verfärbung, der Suprasil®-Teil des Gefäßes nur eine leichte Fluoreszenz.



Tab. 1. Typische prozentuale Zusammensetzung phototroper Gläser [1, 15]

	1	2	3
SiO ₂	54.0	0.8	—
B ₂ O ₃	16.0	46.5	55.0
Al ₂ O ₃	9.1	22.3	8.0
Na ₂ O	3.0	3.5	—
K ₂ O	1.4	1.6	0
Li ₂ O	2.3	—	0.3
PbO	4.3	0.2	29.6
ZrO ₂	1.9	2.2	—
BaO	6.6	1.7	2.0
MgO	—	7.7	2.0
P ₄ O ₁₀	—	0.3	—
Ag ₂ O	0.27	0.26	0.55
Cl	0.5	2.6	0.4
Br	0.5	2.3	0.7
F	0.1	8.8	1.4
CuO	0.03	0.04	0.03
	100.00	100.80	99.98

sinkt die Transmission derart erschmolzener Proben relativ rasch auf den Sättigungswert. Nach Abschalten der Erregung kehrt das System auf einer Minutenzeitskala auf etwa 90 % der Ausgangstransmission zurück.

Die Variation der Grundmatrix (Grundglas) ist auf die unterschiedlichen Anforderungen (Brechungsindex, Ausdehnungsverhalten, chemische Stabilität) hin ausgerichtet, wobei dem Grundglas eine Lösungsmittelfunktion für die silberhalogenidhaltigen Ausscheidungen zukommt. Diese werden durch das sich an das Erschmelzen anschließende Tempern in Konzentrationen von 10¹⁵ Teilchen/cm³ entsprechend einem mittleren Abstand von 60 nm bei einer durchschnittlichen Größe von 10 nm erzeugt. Elektronenoptische Untersuchungen der Ausscheidungsbereiche transparenter, phototroper Gläser zeigt eine Streubreite von 5–50 nm [8, 16]. Tab. 1 zeigt die typische Zusammensetzung derartiger Glasproben [8, 15]. Bei hohen Temperaturen zeigt sich mit wachsender Temperdauer eine Zunahme der Partikelgröße bis zu 200 nm, was mit einer deutlichen Trübung der Gläser (*Rayleigh*-Streuung) einhergeht und somit bei industrieller Fertigung vermieden werden muß [8].

3. Kinetische Betrachtungen

Seit der Entdeckung sind immer wieder Ansätze kinetischer Betrachtungen der phototropen Reaktionen versucht worden [17, 18], die jedoch wie jede Formalkinetik keine Auskunft über die Elementarreaktionen liefern können.

Die zeitliche Konzentration der Farbträger (dc/dt) ist der Intensität des einfallenden Lichtes (Φ_e), sowie

der Zahl der empfindlichen Silberhalogenid-Zentren (Z) proportional.

$$dc/dt \sim Z \cdot \Phi_e$$

Die Rückreaktion zum farblosen Silberhalogenid findet gleichzeitig statt und ist proportional der bereits vorliegenden Schwärzung (c). Für diese Rückreaktion, also die Rekombination von Silber und Halogenen, zeichnen zwei Prozesse verantwortlich:

- (1) optisches Bleichen (optical bleaching oder fading)
- (2) thermisches Bleichen

Unter optischem Bleichen versteht man den Abbau von Silber zum Halogenid durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (550–750 nm). Dabei erfolgt ein Elektronenübergang von Silber auf das Leitungsband des Halogenid-Gitters. Im kinetischen Modell von *Araujo et al.* [18] wird der Einfluß des optischen Bleichens proportional der Lichtintensität Φ_f (fading) im Spektralbereich 550–750 nm gesetzt.

Das thermische Bleichen aufgrund von Temperaturbewegung der Ionen und Defektelektronen ist ein den Gleichgewichtszustand (die Sättigungstransmission) beeinflussender Faktor. Seien k_e , k_f und k_t die durch die Zahl und Größe der lichtempfindlichen Zentren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Schwärzung und das optische und thermische Bleichen, so ergibt sich für die Schwärzungsgeschwindigkeit [1, 15]:

$$\frac{dc}{dt} = k_e \cdot \Phi_e \cdot Z - (k_f \cdot \Phi_f + k_t) \cdot c$$

Im Gleichgewicht mit $dc/dt = 0$ erhält man die Sättigungskonzentration c_s an Farbzentren.

$$c_s = \frac{k_e \cdot \Phi_e \cdot Z}{k_f \cdot \Phi_f + k_t}$$

Geht k_t , die Konstante für das thermische Bleichen, gegen Null, so wird c_s unabhängig von der Lichtintensität, denn das Verhältnis von anregendem und bleichendem Licht Φ_e/Φ_f ist konstant. Besonders hingewiesen sei darauf, daß die Temperaturabhängigkeit in allen Teilprozessen des phototropen Effektes sehr ausgeprägt ist und ihre Ursache u. a. in der Beeinflussung der Beweglichkeit der Silber-Ionen hat.

4. Zur Phototropie von Silberhalogeniden

Zur Betrachtung der phototropen Reaktionen von Silberhalogeniden ist es sinnvoll, sich den Fall der Aufzeichnung des latenten Bildes in einer Gelatinematrix bei der Photographie zu vergegenwärtigen [20].

Bei der Bestrahlung des Photoleiters Silberhalogenid (für $\lambda \sim 500$ nm) werden Elektronen-/Lochpaare erzeugt (vgl. Abb. 2). In hochreinem AgX ($X = \text{Cl, Br, I}$) rekombinieren dieselben rasch. Photographisch aktiviertes AgX enthält demgegenüber sogenannte Reifekeime (traps: Ag_x; Ag₂S; vgl. Abb. 3), welche die gebildeten Photoelektronen einzufangen imstande sind. Die so entstandenen negativen Ladungszentren sind ihrerseits in der Lage Ag⁺-Ionen, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden, zu atomarem Silber zu reduzieren; die photogenerierten Defektelektronen werden von Halogenid-Ionen (X⁻) eingefangen und die daraus resultierenden Halogenid-Radikale (X[•]) durch Abreaktion mit der Gelatinematrix chemisch *irreversibel* fixiert.

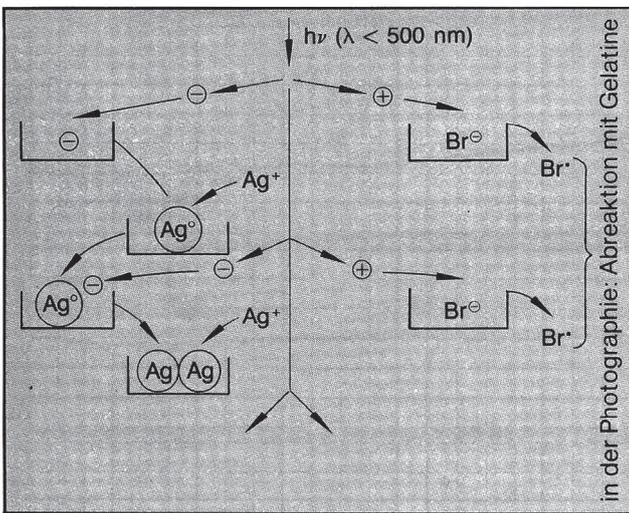


Abb. 2. Schematische Darstellung des photographischen Elementarprozesses

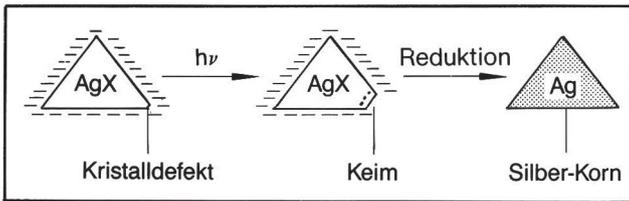


Abb. 3. Irreversible Bildung von Silber-Körnern in der Gelatine-matrix der photographischen Emulsion

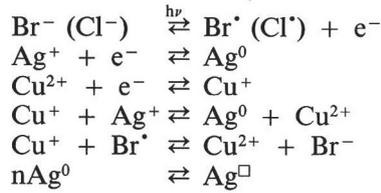
Singuläre Silber-Atome haben eine kurze Lebensdauer; weitere Quantenabsorption, sowie die oben beschriebenen Prozesse führen zur Aggregatbildung von 4–10 Atomen (Ag^0).

An diesen Störstellen kann dann unter Autokatalyse des gebildeten Silbers das Reduktionsmittel angreifen und unter einem immensen, chemischen Verstärkungsfaktor ein makroskopisches Silberkorn generieren.

Bei den phototropen Gläsern nun ist im Gegensatz zu photographischen Schichten das Anion ein amorphes, anorganisches Polymeres. Kein Akzeptor (wie z. B. Gelatine) ist zugegen, so daß die Gesamtreaktion *reversibel* verläuft.

Es sind nun viele Versuche im Gange, den Empfindlichkeitsbereich und das Regenerationsverhalten von

phototropen Gläsern durch Techniken des „materials tailoring“ zu optimieren. So wirkt z. B. ein Schmelzzuschlag von Kupfer sensibilisierend. Eine Vorstellung über die reversible Bildung von mikrokristallinem Silber (Ag^0), die sicher nur einen Ausschnitt der ablaufenden Prozesse erfaßt, sei im folgenden wiedergegeben [8].



Über die vielfältigen Variationsmöglichkeiten der Zusammensetzung phototroper Gläser unterrichtet Tab. 1.

5. Untersuchungen an phototropen Gläsern

Phototropes Glas (z. B. Probe von Schott AG Mainz anfordern, bzw. Sonnenbrillenglas); Photoelement (z. B. BPY 47); Kompensationsschreiber; Quecksilber-Hochdruckdampflampe; He/Ne-Laser ($P > 0,2$ mW); Irisblende; großes Becherglas.

Die Schwärzungseigenschaften von phototropen Glasproben können eindrucksvoll durch Auflegen auf einen Tageslichtprojektor, gegebenenfalls durch Zwischenlegen von Pappmasken aufgezeigt werden.

Für quantitative Untersuchungen verwendet man zur Aufnahme der Schwärzungskinetik einen Versuchsaufbau, wie ihn Abb. 4 zeigt [21]; das Licht eines Hg-Hochdruckbrenners fällt durch eine Irisblende auf die Glasprobe. Die zeitliche Transmissionsabnahme zeichnet ein dahinter aufgestelltes großflächiges Photoelement auf, das direkt mit einem Kompensationsmeßschreiber verbunden ist. Das Experiment führt man zweckmäßigerweise in einem mäßig abgedunkelten Zimmer durch. Die Hg-Lampe muß zwecks Intensitätskonstanz erst 5 Minuten einbrennen. Das Glas-target muß zuvor mindestens eine Stunde im Dunkeln gelagert worden sein; alternativ empfiehlt es sich zur schnelleren Regeneration die Probe im Dunkeln einige Minuten in heißes Wasser zu tauchen.

Abb. 4. Versuchsaufbau zur Aufnahme der Schwärzungskinetik (vgl. Text)

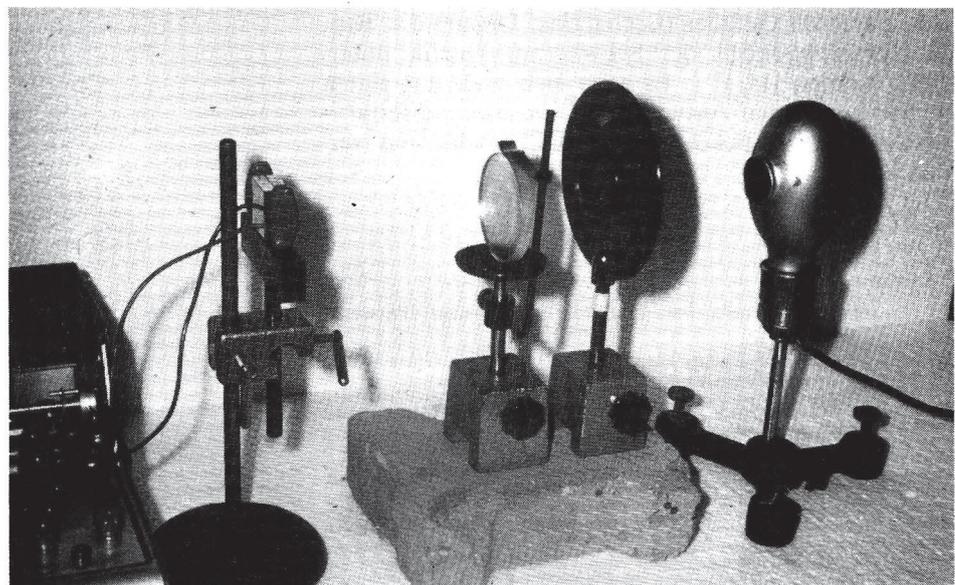


Abb. 5. Kurve A: Transmissionsabnahme einer Probe phototropen Glases bei Bestrahlung (Hg-Brenner)

Kurve B: Transmission einer zuvor thermisch ausgebleichten Probe (Laserphotometrische Aufzeichnung: $\lambda = 632,8 \text{ nm}$)

Kurve C: Laserphotometrische Aufzeichnung der Regenerationskinetik einer photogeschwärzten Probe

(Bei der Aufnahme der vorstehend beschriebenen Transmissionskurven kam in allen drei Fällen die in Abbildung 4 dokumentierte Glasprobe ($d = 8 \text{ mm}$) zur Anwendung)

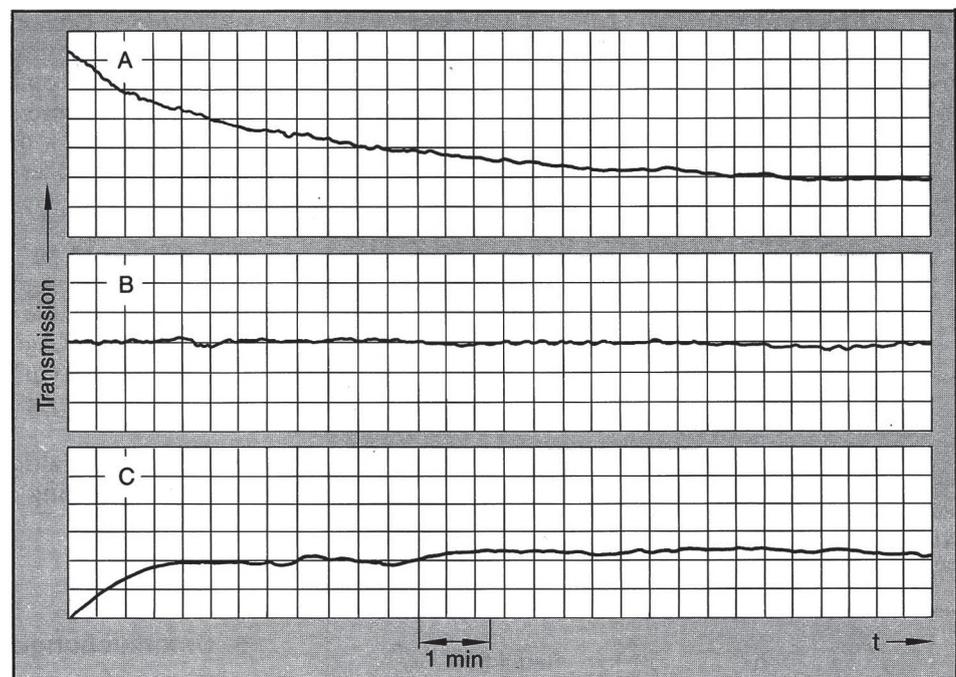


Abb. 5 zeigt in Diagramm A die Aufzeichnung der Schwärzungskinetik. Mit Hilfe von [17] kann die Auswertung als Reaktion erster Ordnung erfolgen.

Rotes Licht (z. B. He/Ne-Laser: $632,8 \text{ nm}$) ist aufgrund seiner niederenergetischen Quanten nicht geeignet die reversible, phototrope Reaktion auszulösen, dies dokumentiert der Kurvenzug B in Abb. 5. Er zeigt die Aufzeichnung des Transmissionsverhaltens einer zuvor durch Ausheizen regenerierten Glasprobe. Als Ergebnis läßt sich festhalten, daß Hg-Licht u. a. aufgrund seines hohen UV-Anteils die phototrope Reaktion optimal einleiten kann, Rotlicht hingegen keine Transmissionsänderung herbeiführt. Die Laserphotometrie [15] erweist sich damit als geeignet zur Aufnahme der Regenerationskinetik photogeschwärzter Gläser.

In dem zuvor beschriebenen Versuchsaufbau tritt anstelle der Hg-Lampe ein He/Ne-Laser; die Irisblende kann entfallen. Bringt man eine geschwärzte Probe in den Strahlengang, so kann die thermische Ausgleichskurve (fading) aufgezeichnet werden (siehe Abb. 5, Kurve C). Durch Einbringen der Glasprobe in ein großes Flüssigkeitsvolumen (z. B. Wasserbad; flüssiger Stickstoff) kann durch die Wände eines transparenten Gefäßes (Becherglas; Dewar) die Temperaturabhängigkeit der Schwärzungskinetik untersucht werden [15, 21]. Es zeigt sich, daß mit einem relativ begrenzten Aufwand [10] interessante festkörperchemische Aspekte experimentell erschlossen werden können.

- [9] D. M. Burland und C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **95**, 612 (1983)
 [10] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Themen zur Festkörperchemie. Bd. I: Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Aulis, Köln 1984
 [11] R. J. Schwankner, J. I. Kim, F. Baumgärtner und W. Schreiber, *Fres. Z. Anal. Chem.* **323**, 821 (1986)
 [12] R. J. Schwankner, Eine neue Methode zur Direktbestimmung geringster Plutoniumkonzentrationen in aquatischen Systemen. Garching 1983
 [13] R. W. Pohl, *Phys. Zeitschr.* **39**, 36 (1938)
 [14] W. H. Armistead und S. D. Stookey, *Science* **144**, 150 (1964)
 [15] M. Eiswirth und R. J. Schwankner, *J. Chem. Educ.* **62**, 641 (1985)
 [16] G. P. Smith, *J. of Material Science* **2**, 139 (1967)
 [17] G. M. Schwab und H. Morgen, *Z. Physikal. Chem.* **107**, 77 (1977)
 [18] R. J. Araujo, *Reactivity of Solids*, Wiley, New York — London — Sidney — Toronto 1968
 [19] R. J. Araujo und S. D. Stookey, *Glass Ind.* **687** (1967)
 [20] H. G. O. Becker et al., *Einführung in die Photographie*. VEB Deutscher Verlag der Wiss., Berlin 1976
 [21] R. J. Schwankner, *Laseranwendungen in der Experimentalchemie — Ein Praktikum*. Hanser, München — Wien 1978

Anschrift der Verfasser:

Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Chem. und cand. Dipl.-Chem. Doris Lienert, Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Sophienstr. 11, 8000 München 2

Literatur

- [1] G. Gliemeroth, Franz. Pat. 1538675 (1966), Jenaer Glaswerke Schott u. Gen.
 [2] S. D. Stookey, US-Patent 3252374 (1962), Corning Glass Works
 [3] E. Seus, *Praxis (Physik)* **22**, 6 (1975)
 [4] M. D. Blue und D. Chen, *Electronics* **42**, 108 (1969)
 [5] G. Gliemeroth, *Umschau* **70**, 210 (1970)
 [6] Z. J. Kiss, *Physics Today* (1970)
 [7] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, *Laser-Projektionschemie*. Aulis, Köln 1985
 [8] G. K. Gliemeroth und H. Mader, *Phototropes Glas*. *Angew. Chem.* **82**, 421 (1970)