

stellten, verursacht in den stabilen Carbonyl-Verbindungen der elektronenspendende Substituent einen langwelligeren Charge-transfer-Triplettzustand. Durch eine δ^- -Ladung ist der Carbonyl-Sauerstoff im angeregten Zustand chemisch nicht mehr reaktiv.

Klassifizierung der angeregten Elektronenzustände organischer Moleküle mit Hilfe des Polarisationsgrades der Fluoreszenz und Phosphoreszenz

F. Dörr, München

Der Polarisationsgrad der Lumineszenz bei selektiver Erregung in den verschiedenen Absorptionsbanden mit polarisiertem Licht liefert Informationen über die Lage und Form verdeckter Absorptionsbanden, die relative Orientierung von Übergangsmomenten, die Symmetrie von Gerüstschwüngeungen und über den wirksamen Mechanismus bei der Triplett-Singulett-Emission. Diese Informationen sind besonders nützlich zur Prüfung theoretischer Modelle, die im allgemeinen die Zahl und Polarisationsrichtung von Übergängen zuverlässiger angeben als die Energie und Intensität.

Spezielle Beispiele: Aus dem Erscheinen einer querpolarisierten Bande bei der Photoisomerisierung unverzweigter Polymethin-Farbstoffe wird auf eine trans-cis-Umlagerung geschlossen. Beim Malachitgrün sind die erste und zweite Absorptionsbande zueinander senkrecht polarisiert. Dagegen ist beim Kristallviolett die erste Bande entartet; der Polarisationsgrad sinkt innerhalb der Bande von ca. 0,5 auf Null. Der hohe Wert 0,5 widerspricht einer dreizähligen Symmetrie und schließt eine Propellerform der Molekel aus. Wahrscheinlich liegen zwei Ringe in einer Ebene während der dritte verdreht ist.

In der Phosphoreszenz machen sich schwere Substituenten im Polarisationsgrad deutlich bemerkbar, auch wenn sie die Spektren nur wenig beeinflussen.

Die heutigen Vorstellungen zur spektralen Sensibilisierung

E. Klein und R. Matejec, Leverkusen

Bei photographischen und elektrophotographischen Prozessen ist der Primärprozeß (Bildung freier Ladungsträger) der gleiche. Beide lassen sich demgemäß auch spektral sensibilisieren.

Die für die Sensibilisierung brauchbaren Farbstoffklassen (insbesondere Fluoresceine und Cyanine) und die an sie gestellten Anforderungen (Lichtabsorption, Adsorption, keine Desensibilisierung, gute Sensibilisierung) wurden mit den beobachteten Begleiteffekten (Super-, Anti- und Desensibilisierung; Bildung von Farbstoffaggregaten, „Crowding“, Singulett- und Triplett-Übergänge) diskutiert.

Die Quantenausbeute der spektralen Sensibilisierung nimmt im allgemeinen mit sinkender Temperatur ab und ist auch durch Supersensibilisierung [*] nicht über Maximalwerte von $\phi \approx 0,25$ zu steigern. Durch die Supersensibilisierung wird insbesondere der Abfall dieser Quantenausbeute bei tieferen Temperaturen verhindert; erst bei sehr tiefen Temperaturen ($T < -183^\circ\text{C}$) verliert auch die Supersensibilisierung an Wirksamkeit.

An Beispielen ($\text{AgBr} +$ Sensibilisator; $\text{AgBr} +$ sonstiger Farbstoff; $\text{AgBr} +$ Sensibilisator + Supersensibilisator; $\text{CdS} +$ Sensibilisator; $\text{ZnO} +$ Sensibilisator) wurde der Zusammenhang von Absorptions-, Sensibilisierungs- und Photoleitfähigkeitsspektren erörtert.

Sowohl aus photolytischen Untersuchungen am AgBr als auch aus Photoleitungsmessungen am ZnO folgt, daß ein Sensibilisatormolekül in der Lage ist, den Sensibilisierungs-akt mehrmals (im Grenzfall sogar beliebig oft) durchzufüh-

[*] Unter Supersensibilisierung versteht man eine „katalytische“ Verstärkung der spektralen Sensibilisierung durch sehr geringe Fremdstoffzusätze.

ren. Für den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung ist dieser Befund recht wichtig. Bei der Diskussion des Sensibilisierungsmechanismus stehen vor allem zwei Fragen im Vordergrund: 1) Wie es kommt, daß der Farbstoff im Photoleiter (oder im Halogensilber) photophysikalische Vorgänge bereits bei Absorption einer wesentlich kleineren Quantenenergie auslösen kann als bei der Eigenabsorption des Halogensilbers oder der Photoleiter? 2) Werden Elektronen oder Energie vom Sensibilisator auf den Photoleiter übertragen? Die erste Frage ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß man es bei der spektralen Sensibilisierung mit einem Oberflächenvorgang zu tun hat: Die Halbleiteroberfläche hat aber sicher eine andere Elektronenstruktur als das Halbleiterinnere (Aufbiegen der Elektronenbänder; Oberflächenterme, usw.), so daß sich für die spektrale Sensibilisierung unter Berücksichtigung der Übergangswahrscheinlichkeiten andere energetische Verhältnisse ergeben als aus der Elektronenstruktur des Halbleiterinneren (d.h. aus dem Abstand Valenzband-Leitungsband) zu erwarten wären.

Was die zweite Frage anbetrifft, so sprechen Sperrscheideeffekte für Elektronenübertragung. Durch eine Abschätzung der Wahrscheinlichkeiten, mit der die Elektronen durch einen vermutlich zwischen Photoleiter und Farbstoff anwesenden Potentialberg „tunneln“ könnten, läßt sich zeigen, daß eine Elektronenübertragung auch physikalisch möglich sein kann. Für eine Energieübertragung sprechen dagegen insbesondere Versuche, bei denen die Energie von einem das eingestrahlte Licht absorbierenden Empfängerfarbstoff durch eine ca. 200 Å dicke Ba-Stearatschicht hindurch (siehe vorstehendes Referat von H. Kuhn) oder über mehrere Lösungsmittelmoleküle hinweg strahlungslos auf einen Fluoreszenzlicht emittierenden Empfänger-Fluoreszenzstoff übertragen wird. Ähnliche Energieübertragungsphänomene sind bei Systemen wie Anthracen/Tetracen und bei den in der Kerntechnik verwendeten „plastischen Scintillatoren“ bekannt.

Über Phototropie

W. Luck, Ludwigshafen

Vgl. Aufsatz Angew. Chem. 76, 463 (1964).

Faserschädigung durch anthrachinoide Farbstoffe

F. Dörr, München

Gelbe Anthrachinon-Farbstoffe dehydrieren im Licht das Substrat. Die bekannten Farbstoffe lassen sich nach der Elektronenstruktur des niederen angeregten Zustandes in zwei Gruppen einteilen: In der ersten Gruppe, zu der die meisten gelben Farbstoffe gehören, ist der niedere angeregte Zustand ein Triplett-n- π^* -Zustand, bei dem ein nicht-bindendes, lokalisiertes n-Elektron vom Sauerstoff der Ketogruppe in eine delokalisierte π^* -Bahn des C-Gerüsts angehoben ist. Das am Sauerstoff zurückbleibende radikalische Elektron reagiert mit der Umgebung. Fast alle aktiven Schädiger lassen sich in diese Gruppe einreihen. In der zweiten Gruppe ist durch die Wirkung von Substituenten das niedere Triplett-Niveau der delokalisierten π -Elektronen, T($\pi-\pi^*$), unter das T(n- π^*)-Niveau abgesenkt. Zu dieser Gruppe gehören die inaktiven Farbstoffe.

Diese Hypothese wird gestützt durch den Nachweis von n- π^* -Absorptionsbanden bei Schädigern, durch den blitzspektroskopischen Nachweis von Ketylradikalen bei aktiven Benzenonederivaten und von Semichinonradikalen bei aktiven Anthrachinonderivaten. Diese Radikale reagieren nach einer Kinetik zweiter Ordnung weiter. Sie fehlen bei allen untersuchten inaktiven Verbindungen. Flavanthon, das zur zweiten Gruppe gehört, wird auf Cellophan reversibel zum Semichinon-Radikalion reduziert, wenn es mit $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ in der zweiten, schwachen Absorptionsbande bestrahlt wird. Es wird vermutet, daß bei behinderter Desaktivierung auch ein T(n- π^*)-Zustand reagieren kann, der über dem T($\pi-\pi^*$)-Niveau liegt.

[VB 837]