

# Untersuchungen zur Quantenausbeute und Stabilität der Verfärbung von UV-empfindlichen Spiropyranschichten, die als Aufzeichnungsmaterial in optischen Datenspeichern verwendet werden \*

H.-P. Vollmer

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1425–1432 [1975]; eingegangen am 30. Juni 1975)

*Investigations on the Quantum Yield and Stability of the Coloration of UV-Sensitive Spiropyran Layers Used as a Recording Material for Optical Data Storage*

A model for the quantum yield of the coloration caused by UV-light in spiropyran layers is described. This model allows to calculate the sensitivity of layers having different compositions. The mechanism concerning the stability of the coloration is essentially clarified. Calculations of the stability for layers of different compositions are possible by a model describing the mechanism approximately.

## 1. Einleitung

Über die Eigenschaften von UV-empfindlichen Spiropyranschichten wurde schon mehrfach berichtet<sup>1–3</sup>. Für ihre Anwendung als Speichermaterial in einem optischen Datenspeicher<sup>4</sup> sind die Quantenausbeute und die Stabilität der Verfärbung von besonderer Bedeutung, da durch sie Empfindlichkeit und Speicherzeit der Schichten bestimmt werden.

Wesentliche Ansätze zur Klärung des Verfärbungsmechanismus wurden bereits in einer früheren Arbeit mitgeteilt<sup>5</sup>. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden diese Ansätze so erweitert, daß nun eine vollständige quantitative Beschreibung der Quantenausbeute der Verfärbung möglich ist.

Unter der Stabilität der Verfärbung wird das Verhalten der durch Strahlung erzeugten Farbform bei Dunkellagerung verstanden. Über Untersuchungen dieses Verhaltens wurde bereits berichtet<sup>6</sup>. Sie zeigen, daß die Farbe in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (z. B. Art des verwendeten Bindemittels bzw. Spiropyrans) bei Lagerung mehr oder weniger abgebaut wird. Über die Ursache für diesen Abbau und die Zusammenhänge mit den verschiedenen Parametern ist bisher nichts bekannt. Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen.

## 2. Experimentelle Bedingungen

Zur Bestimmung der Quantenausbeute und der Stabilität der Verfärbung wurden Spiropyranschichten, deren Zusammensetzung und Absorptionseigenschaften bekannt waren, mit definierten Strahlungsenergiedichten bestrahlt und die erzielten Verfärbungen nach definierten Zeiten vermessen. Als Lichtquelle für die Schichtbestrahlung wurde ein geeichter Hochintensitätsmonochromator benutzt. Die Bestrahlungswellenlänge lag bei 257 nm, das entspricht der Schreibwellenlänge in dem für die Verwendung vorgesehenen optischen Speicher<sup>4</sup>. Die angewendeten Strahlungsenergiedichten lagen zwischen 1,2 mJ/cm<sup>2</sup> und 10 J/cm<sup>2</sup>. Die erreichte Verfärbung wurde durch Messung der Extinktion im Maximum der Farbbande im sichtbaren Spektralbereich bestimmt.

Die Schichten setzten sich aus Spiropyran, HX-Donator und polymerem Bindemittel zusammen. Die Strukturen der bei den Stabilitätsuntersuchungen verglichenen Spiropyrane sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Untersuchungen zur Quantenausbeute wurde das Spiropyran Nr. 12 verwendet, das sich in Voruntersuchungen als am empfindlichsten gezeigt hatte<sup>6</sup>. Als HX-Donator wurde 2,2,2-Tribromäthanol benutzt, und als Bindemittel fand im allgemeinen Polymethylmethacrylat Verwendung, das sich durch besonders geringe Absorption bei der Schreibwellenlänge von 257 nm auszeichnet. Da sich zeigte, daß die Stabilitätseigenschaften der Schichten vom Bindemittel beeinflußt werden, wurden zur Ergänzung Untersuchungen an Schichten durchgeführt, bei denen Polystyrol als Bindemittel benutzt wurde. Die Schichten wurden aus Lösungen<sup>3, 6</sup> je nach Verwendungszweck auf Glas- oder Quarzobjektträgern oder einer 180 µm starken Polyester-Folie als Unterlage gezogen und an Luft getrocknet. Nach dem Trocknen betrug die Schichtdicke 20 µm.

\* Kurzfassung einer vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt, genehmigten Dissertation.  
Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-P. Vollmer, AEG-Telefunken, Bereich Forschung u. Entwicklung, D-7900 Ulm, Postfach 1730.



Für das Absorptionsverhalten der Schichten ist neben der Schichtzusammensetzung das spezifische Absorptionsverhalten der Schichtkomponenten, für die Stabilität die Gleichgewichtskonstante der Verfärbungsreaktion bestimmend. Für die untersuchten Spiropyrane sind die Extinktionskoeffizienten —  $\epsilon_S$  für das Spiropyran bei der Schreibstrahlung  $\lambda = 257 \text{ nm}$  und  $\epsilon_F$  für das entsprechende Farbsalz bei der Wellenlänge maximaler Extinktion im sichtbaren Spektralbereich — sowie die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  in Tab. 1 angegeben. Der Extinktionskoeffizient des Tribromäthanol bei der Schreibwellenlänge beträgt  $\epsilon_T = 6 \cdot 10^2 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Spiropyran - Nr.	Kurzbezeichnung	Struktur <sup>7</sup>	Substituent $R, R'$	Gleichgewichtskonstante $K_1/2$ [l/Mol]	Extinktionskoeffizient	
					Spiropyran $\lambda = 257 \text{ nm}$ $\epsilon_S$ [l/Molcm]	Farbsalz $\lambda_{\text{max}}$ $\epsilon_F/2$ [l/Molcm]
1	P 93		6-CH <sub>3</sub>	$7,0 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$
2	P 200		7-CH <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^2$	2,6	3,3
3	P 92		6-OCH <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^2$	2,6	2,9
4	P 208		6-OCH <sub>3</sub>	$6,1 \cdot 10^2$	2,2	3,3
5	P 207		6-OCH <sub>3</sub> 7'-OCH <sub>3</sub>	$2,8 \cdot 10^3$	1,9	4,3
6	P 87		6-OCH <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^1$	2,6	2,4
7	P 88		6-CH <sub>3</sub>	$9,4 \cdot 10^1$	1,6	3,4
8	P 89		6-Br	$2,6 \cdot 10^1$	1,9	3,3
9	P 90		6-NO <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^1$	2,6	8,9
10	P 14		6-OCH <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^3$	2,1	3,5
11	P 15		6-CH <sub>3</sub>	$2,9 \cdot 10^3$	2,4	4,8
12	P 53		7-OCH <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^4$	2,0	7,2
13	P 54		7-CH <sub>3</sub>	$3,9 \cdot 10^3$	2,3	5,6
14	W 2		n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	$1,5 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$
15	W 4		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,6	5,6
16	P 47		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	$5,4 \cdot 10^2$	2,3	3,8
17	W 5		---	$1,6 \cdot 10^3$	2,0	5,4
18	P 41		---	$3,4 \cdot 10^2$	2,9	5,4

Tab. 1. Strukturen, Gleichgewichtskonstanten und Extinktionskoeffizienten der untersuchten Spiropyrane.

### 3. Untersuchungen zur Quantenausbeute

Im Hinblick auf die technische Verwendung der untersuchten Schichten wird im folgenden meist die Empfindlichkeit der Schichten untersucht, d. h. die Abhängigkeit der in der Schicht durch UV-Strahlung erzeugten Verfärbung, deren Maß die Extinktion  $E$  ist, von der in die Schicht eingestrahlten Strahlungsenergiedichte  $P_0 t$  in  $\text{J/cm}^2$ . Es wird nach einem Ansatz gesucht, der diese Beziehung für Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung quantitativ beschreibt. Die implizit in dieser Beschreibung enthaltene Aussage über die Quantenausbeute kann mit Hilfe der Zusammenhänge zwischen der Extinktion und der pro Flächeneinheit erzeugten Farbsalmoleküle sowie der Strahlungsenergiedichte und der Photonendichte gewonnen werden.

Beim Verfärbungsprozeß in den Spiropyranschichten wird durch die Schreibstrahlung aus dem HX-Donator Bromwasserstoff HBr entwickelt, der in der eigentlichen Verfärbungsreaktion mit dem farblosen Spiropyran S zum farbigen Farbsalz F reagiert



Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die beim untersuchten Spiropyran Nr. 12 praktisch vollständig zum Farbsalz verschoben ist. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigen,

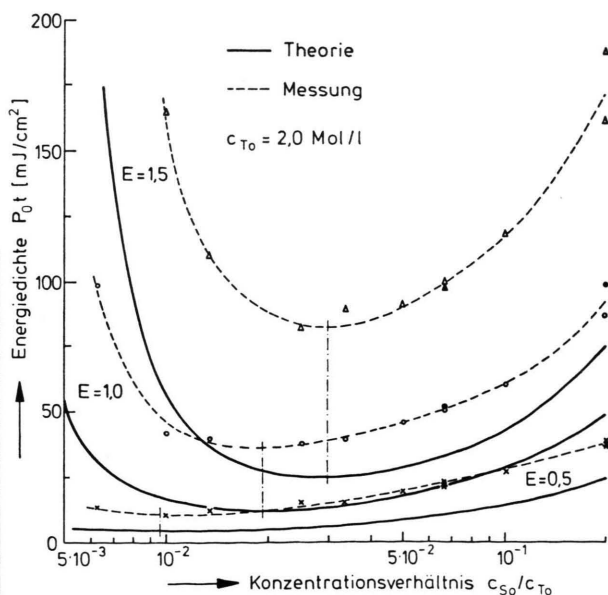


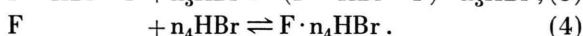
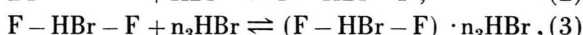
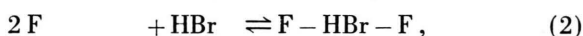
Abb. 1. Zur Verfärbung  $E$  benötigte Energiedichte  $P_0 t$  in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung  $c_{S0}/c_{T0}$  (Rechnung mit Ansatz ohne Konkurrenzreaktion).

daß die für die Empfindlichkeit optimale Zusammensetzung dann gegeben ist, wenn die eingestrahlte Energie an der Schichtoberfläche gerade soviel Bromwasserstoff erzeugt wie Spiropyran vorhanden ist, wenn die Schicht an der Oberfläche also gerade an Spiropyran verarmt<sup>5</sup>.

Allerdings liegt der experimentell bestimmte Wert für die Empfindlichkeit um einen Faktor 2–3 unter dem nach der Theorie erwarteten (Abbildung 1). Es wurde vermutet, daß der Bromwasserstoff nur zum Teil in der eigentlichen Verfärbungsreaktion verbraucht wird, daß der Rest aber in Konkurrenzreaktionen z. B. mit dem Bindemittel für die Verfärbung verloren geht.

Ansätze für die verschiedensten möglichen Reaktionen zeigten, daß als Hauptkonkurrent für die Verfärbungsreaktion das Farbsalz selbst auftritt, indem es zusätzlich HBr-Moleküle anlagert. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch Messungen der Farbsalzabsorption im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. So zeigten IR-Spektren von verfärbten Speicherschichten charakteristische Unterschiede zu Spektren von präparativ dargestelltem Farbsalz in KBr-Presslingen<sup>8</sup>. Bei letzteren tritt eine ausgeprägte OH-Bande bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  auf, während für die Schichten eine breite Absorptionszone im Bereich von  $2400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch ist. Über die Anlagerung von Halogenwasserstoff an präparativ dargestelltes Farbsalz wird auch von Dilthey berichtet<sup>9</sup>.

Im einzelnen ergaben sich folgende Reaktionen



Zum einen werden also Assoziate gebildet, indem sich zwei Farbsalzmoleküle mit einem Bromwasserstoffmolekül zusammenlagern (2). Auf der anderen Seite können diese Assoziate, aber auch die noch vorhandenen Einzelfarbsalzmoleküle, weitere Bromwasserstoffmoleküle anlagern (3) (4).

Da die Konzentrationen der Reaktionspartner in den Schichten Werte bis zu einigen Mol/l erreichen, sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen von ihnen nicht mehr unabhängig. Dies wurde in einem Korrekturansatz berücksichtigt.

Die Verfärbungsreaktion (1) und die Konkurrenzreaktion (2)–(4) sind Gleichgewichtsreaktionen, für die das Massenwirkungsgesetz gilt. Sie sind über die Bilanzgleichung für den Bromwasserstoff miteinander verknüpft. Mit dem Elektronenrechner konnte

das vorliegende Gleichungssystem gelöst werden. Dabei wurden die durch die Ansätze für die Konkurrenzreaktionen eingeführten Konstanten durch Anpassung an Meßkurven bestimmt. Auf diese Weise konnte ein Konstantensatz gefunden werden, der für folgenden großen Bereich unterschiedlicher Schichtzusammensetzung Gültigkeit hat:

Tribromäthanolkonzentration  $10^{-2}$ – $4$  (Mol/l),

Konzentrationsverhältnis

Spiropyran/Tribromäthanol  $5 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-1}$ .

In Abbildung 2 ist wie in Abb. 1 die für eine Verfärbung mit verschiedenen Extinktionen  $E$  notwendige Energiedichte in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis Spiropyran/Tribromäthanol  $c_{\text{So}}/c_{\text{To}}$  für Schichten aufgetragen, wie sie zur optischen Datenspeicherung verwendet werden. Für die Rech-

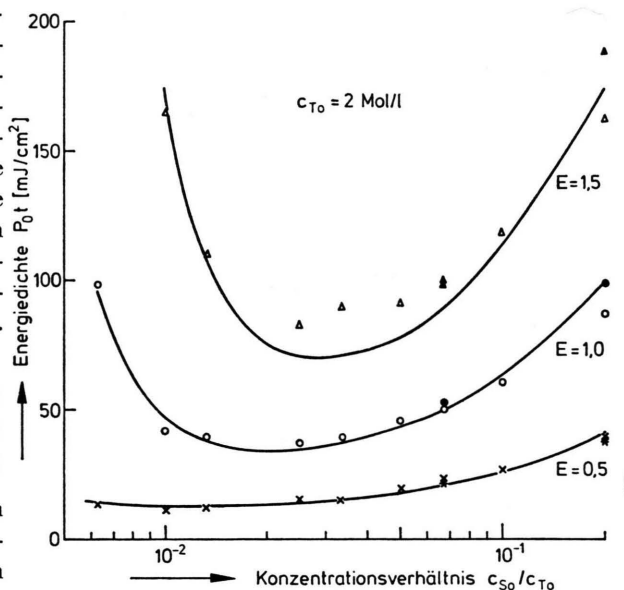


Abb. 2. Vergleich von Rechnung (durchgezogene Kurven) und Messung (xo) für die zur Verfärbung (Extinktion)  $E$  notwendige Energiedichte  $P_0 t$  in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung  $c_{\text{So}}/c_{\text{To}}$ .

nung wurde der gefundene Konstantensatz verwendet. Die Übereinstimmung von Experiment und Rechnung für die Extinktionen  $E=0,5$  und  $E=1,0$  ist gut. Die Abweichungen für  $E=1,5$  sind dadurch bedingt, daß das Farbsalz bei längerem Einwirken der Schreibstrahlung wieder abgebaut wird, ein Effekt, der in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde.

#### 4. Untersuchungen zur Stabilität

Zur Bestimmung der Stabilität wurde die durch Strahlung erzeugte Extinktion unmittelbar nach Bestrahlung ( $E_0$ ) und nach definierten Lagerzeiten ( $E_t$ ) gemessen. Als Maß für die Stabilität wurde dann das Verhältnis  $Q_t$  dieser beiden Extinktionswerte herangezogen

$$Q_t = E_t/E_0. \quad (5)$$

##### 4.1. Modell für die Stabilität der Verfärbung

Die bisherigen Untersuchungen zum Problem der Stabilität der Farbform führen zu einem Widerspruch:

Behandelt man Spiropyranschichten mit Bromwasserstoff, so werden sie verfärbt, d. h. der Bromwasserstoff kann durch Diffusion in die Schicht eindringen und dann über die Verfärbungsreaktion (1) die Verfärbung hervorrufen. Da es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, liegt bei allen Verfärbungen neben dem Farbsalz auch der gasförmige Bromwasserstoff vor. Dieser sollte in der gleichen Weise, wie er in die Schicht hineindiffundiert ist, auch wieder hinausdiffundieren können, unabhängig davon, ob er durch Diffusion in die Schicht gelangt ist oder durch Bestrahlung dort erzeugt wurde. Es handelt sich also um ein un abgeschlossenes Gleichgewichtssystem, bei dem eine Komponente, der Bromwasserstoff, laufend verarmt. Es dürfte demnach keine Stabilität für dieses System und damit keine Stabilität für das Farbsalz geben. Auf der anderen Seite zeigen Messungen, daß es Schichten gibt, bei denen die durch UV-Strahlung erzeugte Farbform über einen Zeitraum von mehreren Jahren stabil ist.

Zur Erklärung der Farbstabilität wurde nun folgendes Modell vorgeschlagen, das diesen Widerspruch aufhebt:

Eine Diffusion des Bromwasserstoffs findet dann nicht statt und das Gleichgewichtssystem ist damit abgeschlossen und stabil, wenn die Konzentration des Bromwasserstoffs unterhalb eines bestimmten vom Bindemittel abhängigen Grenzwertes  $c_{HG}$  liegt.

Die Bromwasserstoffkonzentration  $c_H$  in der bestrahlten Schicht ist an der Schichtoberfläche am größten und nimmt mit wachsendem Abstand  $x$  von

der Schichtoberfläche ab. Derartige Profile wurden nach dem oben angegebenen Ansatz für die Quantenausbeute für Schichten mit verschiedenen Spiropyranen berechnet (Abbildung 3). Ein Abbau der Verfärbung findet nur statt, wenn die Bromwasserstoffkonzentration  $c_H$  über der Grenzkonzentration  $c_{HG}$  liegt. Im einzelnen lassen sich damit nun folgende Aussagen über das Stabilitätsverhalten der Farbform machen:

1. Die Verfärbung von instabilen Schichten sollte nicht gegen Null, sondern gegen einen endlichen Wert laufen.
2. Bei gleicher eingestrahelter Energiedichte  $P_0 t$  sollte der Abbau um so größer sein, je kleiner die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  des untersuchten Spiropyrans ist.
3. Bei Schichten des gleichen Spiropyrans sollte der Abbau um so größer sein, je größer die Energiedichte  $P_0 t$  der Bestrahlung war.
4. Die Größe des Abbaus sollte vom verwendeten Bindemittel abhängen.

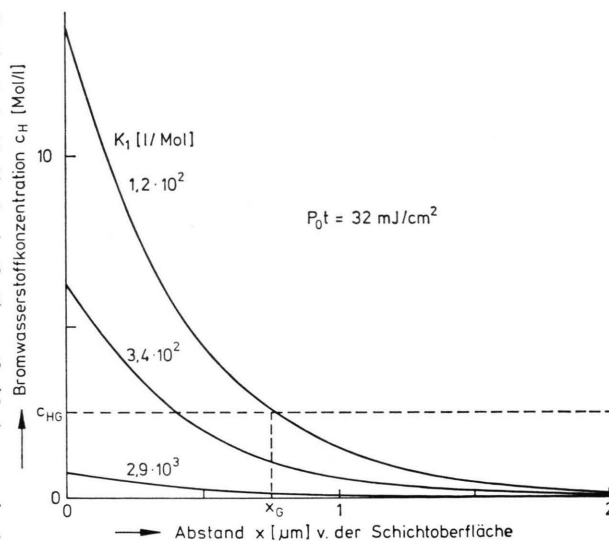


Abb. 3. Profil der Bromwasserstoffkonzentration  $c_H$  in Schichten mit verschiedenen Spiropyranen bei fester Energiedichte  $P_0 t$ .

Die Voraussagen wurden nun an 18 Spiropyranen mit unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  überprüft. Die Untersuchungen wurden bei zwei verschiedenen Konzentrationen in Plexiglas und einer Konzentration in Polystyrol durchgeführt, wobei die Energiedichte in drei Stufen variiert wurde. Um den Einfluß der Gleichgewichtskonstanten möglichst un-



gestört bestimmen zu können, wurden die verwendeten Schichten so aufgebaut, daß die Bedingungen für die Gleichgewichtseinstellung in allen Schichten möglichst gleich waren. Dazu wurde einmal die Spiropyrankonzentration  $c_{S0}$  bei fester Tribromäthanolkonzentration  $c_{T0}$  so gewählt, daß die Eindringtiefe  $x_0$  für die Schreibstrahlung in allen Schichten gleich war und damit durch die Energiedichte  $P_0 t$  in allen Schichten das gleiche Profil der Anfangskonzentration an Bromwasserstoff  $c_{H0} = c_{H0}(x)$  erzeugt wurde [ $x_0$  (Zusammensetzung 2) =  $2x_0$  (Zusammensetzung 1)]. Zum anderen wurde die maximal eingestrahlte Energiedichte  $P_0 t$  so begrenzt, daß alle Schichten an der Oberfläche noch nicht an Spiropyran verarmten und auch in dieser Hinsicht die Gleichgewichtseinstellung der Verfärbungsreaktion allein durch die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  bestimmt war.

Tab. 2. Extinktionsverhältnis  $Q_t = E_t/E_0$  in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$ , der Energiedichte  $P_0 t$ , der Zusammensetzung und dem verwendeten Bindemittel.

Laufende Nr.	Spiropyran - Nr.	Gleichgewichtskonstante $K_1$ [l/Mol]	Extinktionsverhältnis $Q_t = E_t/E_0$ , $t_L \approx 100$ Tage								
			Schichtzusammensetzung 1						Schichtzusammensetzung 2		
			Polystyrol			Plexiglas			Plexiglas		
			Energiedichte $P_0 t$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]			Energiedichte $P_0 t$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]			Energiedichte $P_0 t$ [mJ/cm <sup>2</sup> ]		
			9,5	19	38	16	32	64	8	16	32
1	12	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,88	0,89	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2	13	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,91	0,84	0,79	1,00	0,89	0,92	1,00	1,00	1,00
3	11	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,67	0,48	0,46	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95
4	5	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,88	0,79	0,75	1,00	0,97	0,92	1,00	1,00	0,94
5	17	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,64	0,54	0,46	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	0,94
6	10	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,57	0,43	0,36	0,74	0,68	0,69	0,97	0,81	0,76
7	4	$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,30	0,29	0,18	0,69	0,64	0,58	0,58	0,59	0,69
8	16	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0,30	0,22	0,22	0,90	0,71	0,72	0,93	0,93	0,94
9	18	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,21	0,21	0,91	0,76	0,75	1,00	0,90	0,82
10	3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,21	0,12	0,09	0,34	0,41	0,65	0,57	0,84	0,81
11	2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,09	0,06	0,32	0,46	0,65	0,53	0,83	0,84
12	7	$9,4 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0,19	0,26	0,46	0,06	0,23	0,41
13	1	$7,0 \cdot 10^{-1}$	0,06	0,07	0,06	0,21	0,42	0,46	0,53	0,90	0,92
14	6	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,10	0,06	0,06	0,24	0,24	0,25	0	0,15	0,25
15	8	$2,6 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	0,06	0,12	0,24	0	0,06	0,18
16	14	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0,07	0,07	0,20	0,03	0,12	0,24
17	9	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	0,06	0,08	0	0,06	0,13
18	15	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0	0	0	0	0,06	0,09	0	0,09	0,17

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung sind in Abb. 4 und Tab. 2 zusammengestellt. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

1. Die in Abb. 4 dargestellten Stabilitätskurven von 6 Spiropyranen mit unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  zeigen, daß das Extinktionsverhältnis  $Q_t$  und damit die Verfärbung  $E_t$  bei Lagerung gegen einen festen Wert laufen, der nach etwa 90 Tagen Lagerung erreicht ist.
2. Das Extinktionsverhältnis  $Q_t$  nach einer Lagerzeit  $t_L = 100$  Tage, das als Maß für die Stabilität der Verfärbung herangezogen wird, ist um so kleiner, der Extinktionsabbau also um so größer, je kleiner die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  ist.
3. Bei Spiropyranen mit großer Gleichgewichtskonstante  $K_1$  ist das Extinktionsverhältnis  $Q_t$  um so kleiner, je größer die eingestrahlte Energiedichte  $P_0 t$  ist.
4. Das Extinktionsverhältnis  $Q_t$  ist vom Bindemittel abhängig, der Extinktionsabbau ist in Polystyrolschichten wesentlich höher als in Plexiglasschichten.

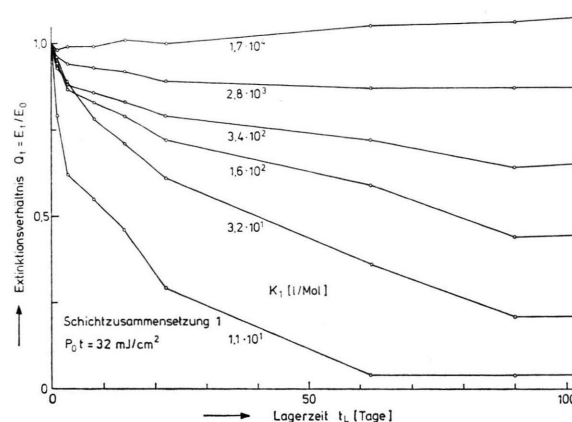


Abb. 4. Extinktionsverhältnis  $Q_t$  als Maß für die Stabilität von verschiedenen Spiropyranen gekennzeichnet durch die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  in Abhängigkeit von der Lagerzeit  $t_L$ .

Alle vom Modell geforderten Abhängigkeiten von den Schichtparametern werden also durch die Messung bestätigt. Nur bei Schichten aus Spiropyranen mit kleiner Gleichgewichtskonstante  $K_1$  entspricht die gemessene Abhängigkeit von der Energiedichte nicht der vom Modell geforderten. Mit wachsender Energiedichte  $P_0 t$  nimmt die Stabilität zu und nicht wie gefordert ab. Das kann entweder daran liegen, daß der Fehler in diesem Bereich besonders groß ist, da die zur Messung ausgewerteten Extinktionen klein sind, oder daran, daß das vorgeschlagene Modell das

Verhalten des Systems noch nicht vollständig beschreibt (s. Kapitel 4.2).

Der mit dem Modell neu eingeführte Parameter der Bromwasserstoffgrenzkonzentration  $c_{HG}$  kann auf zwei voneinander unabhängigen Wegen bestimmt werden:

1. durch Anpassung der berechneten Extinktionsverhältnisse an die gemessenen Werte,
2. aus Stabilitätsuntersuchungen an Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung.

Für Plexiglasschichten ergibt sich auf beiden Wegen ein Wert von etwa  $10^{-4}$  Mol/l, für Polystyrolschichten durch Anpassung ein Wert von etwa  $10^{-6}$  Mol/l. Mit Hilfe dieser Werte ist eine Vorausberechnung der Stabilität von Schichten unterschiedlichster Zusammensetzung möglich. So ergibt sich für Schichten, wie sie zur Datenspeicherung verwendet werden, nur eine geringfügige Instabilität, die durch eine Steigerung der eingestrahelten Energiedichte um 8% ausgeglichen werden kann.

#### 4.2. Zum Mechanismus der Stabilität der Verfärbung

Bei den Schichten, die Spiropyrane mit kleineren Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  enthalten, wird die durch Strahlung erzeugte Verfärbung zu 80% und mehr abgebaut. Der dabei frei werdende Bromwasserstoff sollte diffundieren können, und zwar sowohl durch die Schichtoberfläche nach außen, als auch in die Schicht hinein oder quer zur Schichtoberfläche. Gerade letzteres wäre für die geometrische Auflösung von Nachteil.

Deshalb wurden Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der Diffusion auf das Verfärbungsprofil in der Schicht und die Kantenschärfe, beides in Abhängigkeit vom verwendeten Spiropyran und der Lagerzeit durchgeführt.

Zur Bestimmung des Einflusses der Diffusion auf das Verfärbungsprofil wurden Schnitte von Schichten angefertigt, für die die Lagerzeit 1 und 56 Tage betrug\*. Photographien der Schnitte sind in Abb. 5\*\* zusammengestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit von etwa  $1 \mu\text{m}$  ist auch bei den Schichten mit schlechterer Stabilität keine Änderung des Profils festzustellen. Für die Kantenschärfe gilt ähnliches

\* Für die Unterstützung bei der Herstellung der Schnitte danke ich der Fa. Agfa-Gevaert und der Abteilung Pathologie II der Universität Ulm.

\*\* Abbildungen 5, 6 und 9 auf Tafel S. 1430 a, b.

(Abb. 6). Nach 8 Wochen ist auch hier im Rahmen der Meßgenauigkeit von  $2 \mu\text{m}$  keine signifikante Veränderung festzustellen.

Beide Ergebnisse zeigen, daß eine Diffusion des Bromwasserstoffs in die Schicht oder quer zur Oberfläche unter den hier vorliegenden Verhältnissen nicht stattfindet. Der Abbau der Verfärbung muß also die Folge eines Prozesses sein, der durch die Schichtoberfläche erfolgt, z. B. indem Bromwasserstoff durch die Oberfläche abdiffundiert.

Dieses Ergebnis wird durch eine Messung untermauert, bei der die Verfärbungsbereiche in den Schichten vor der umgebenden Atmosphäre geschützt wurden. Dies wurde erreicht, indem die Schichten entweder durch Quarz von der Schichtrückseite bestrahlt wurden oder die bestrahlten Schichtbereiche nach der Bestrahlung mit Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung abgedeckt wurden. In Abb. 7 sind auf diese Weise gewonnene Stabilitätskurven für eine Spiropyran-schicht mit schlechter Stabilität dargestellt. Die Verfärbung ist stabil, wenn das Farbsalz durch eine Bindemittelschicht von der umgebenden Atmosphäre getrennt ist.

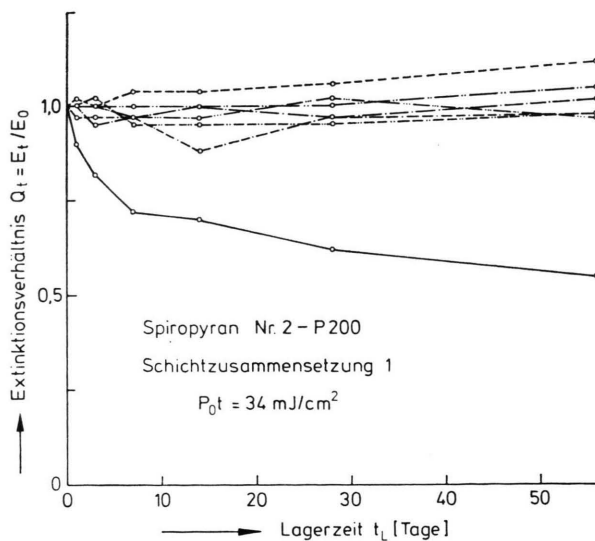


Abb. 7. Extinktionsverhältnis  $Q_t = E_t/E_0$  für verschiedene Arten der Lagerung in Abhängigkeit von der Lagerzeit  $t_L$ .

- auf Schicht bestrahlt,
  - durch Quarz bestrahlt,
  - · - mit Plexiglas,
  - · · - mit Plexiglas,  $c_{T0} = 2 \text{ Mol/l}$
  - · · · mit Plexiglas,  $c_{S0} = 0,34 \text{ Mol/l}$
  - · · · mit Plexiglas,  $c_{S0} = 0,34 \text{ Mol/l}$ ,  $c_{T0} = 2 \text{ Mol/l}$
  - · - mit Plexiglas,  $c_{S0} = 0,34 \text{ Mol/l}$ ,  $c_{T0} = 2 \text{ Mol/l}$ , bestrahlt
- } abgedeckt

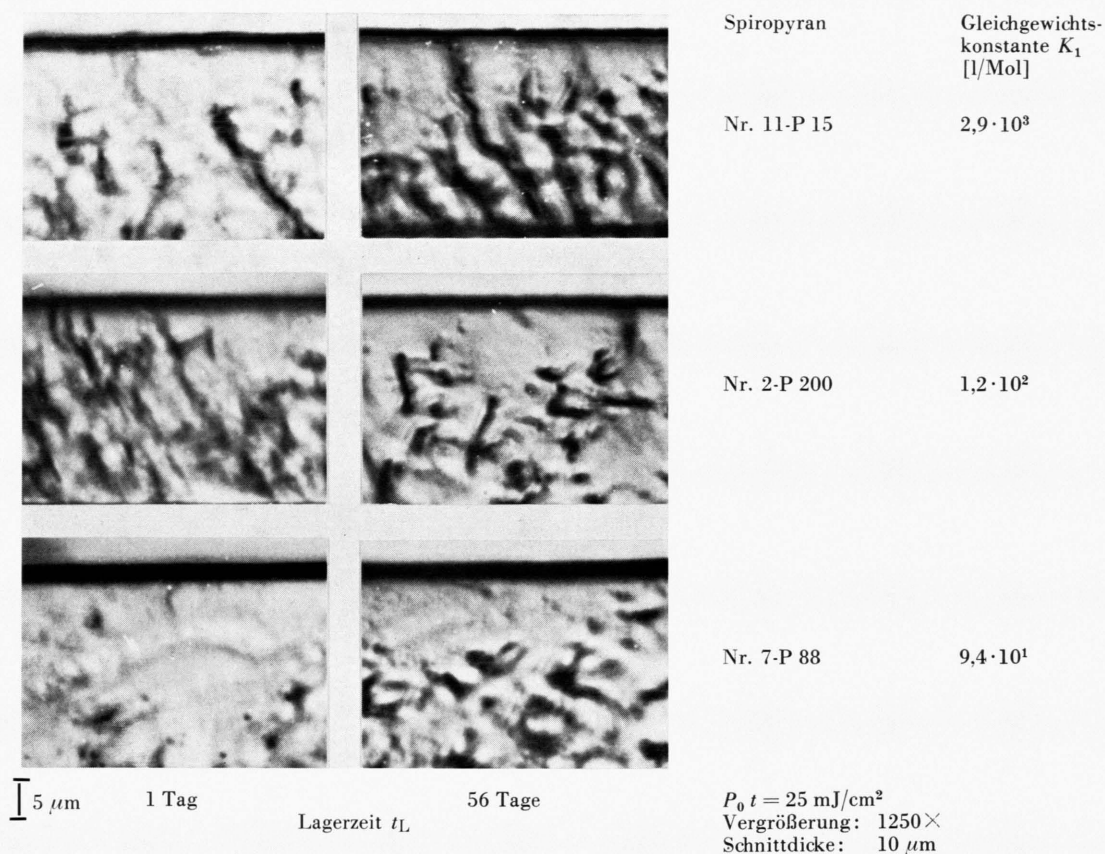


Abb. 5. Verfärbungsprofil in Schichten mit verschiedenen Spiropyranen in Abhängigkeit von der Lagerung (Schichtzusammensetzung 1 — Plexiglas).

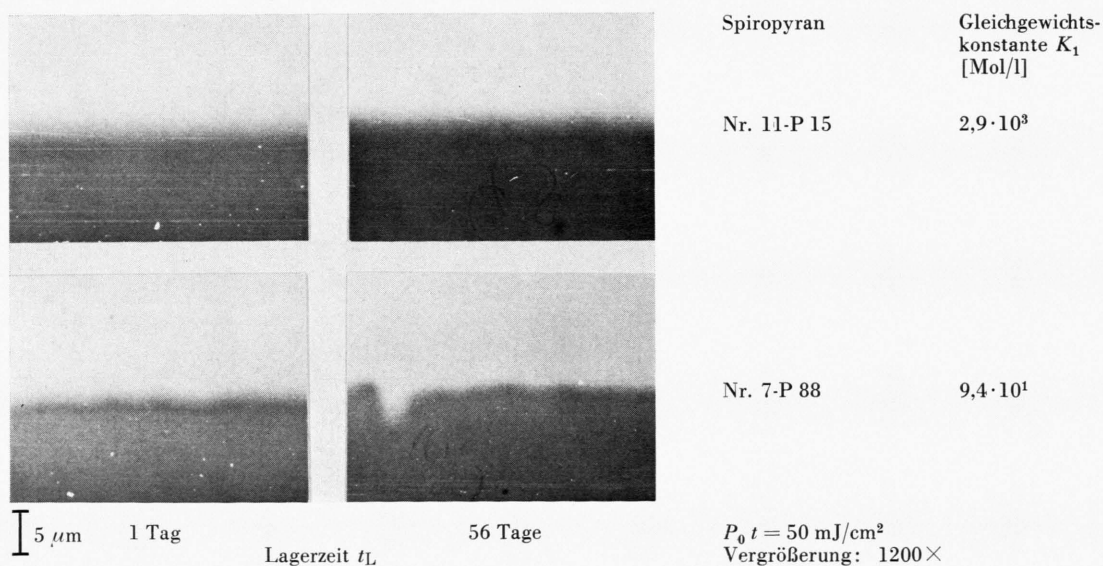
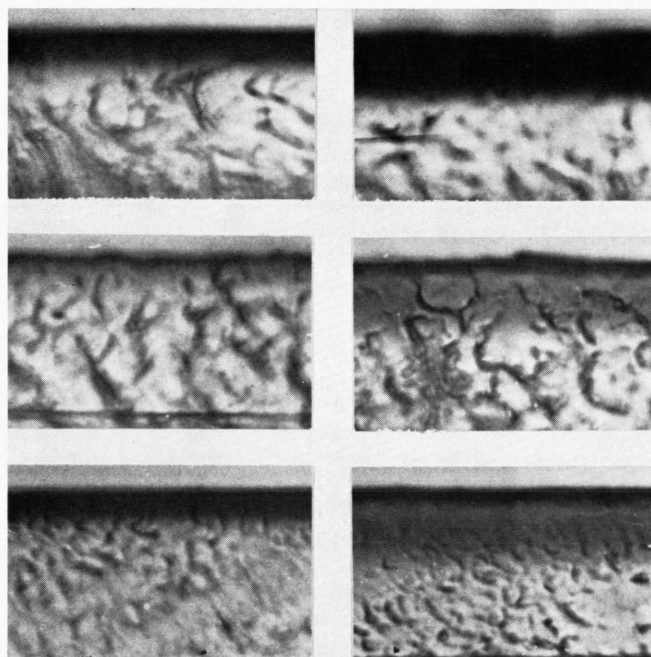


Abb. 6. Verfärbungskanten bei Schichten mit verschiedenen Spiropyranen in Abhängigkeit von der Lagerung (Schichtzusammensetzung 1 — Plexiglas).



Spiropyran  
Gleichgewichts-  
konstante  $K_1$   
[l/Mol]

Nr. 11-P 15

$2,9 \cdot 10^3$

Nr. 2-P 200

$1,2 \cdot 10^2$

Nr. 7-P 88

$9,4 \cdot 10^1$

5  $\mu\text{m}$

1 Tag

Lagerzeit  $t_L$

56 Tage

$P_0 t = 100 \text{ mJ/cm}^2$

Vergrößerung: 1000 $\times$

Schnittdicke: 10–15  $\mu\text{m}$

Abb. 9. Verfärbungsprofil in Schichten mit verschiedenen Spiropyranen in Abhängigkeit von der Lagerung [Schichtzusammensetzung 3 — Plexiglas;  $x_0$  (Schichtzusammensetzung 3) = 4  $x_0$  (Schichtzusammensetzung 1)].



Eine Möglichkeit für eine Wechselwirkung, die durch die Schichtoberfläche mit dem Bromwasserstoff bei Konzentrationen oberhalb der Grenzkonzentration stattfindet und zur Stabilität der Farbform führt, ist die Wechselwirkung mit Wasser, das als Luftfeuchtigkeit in der umgebenden Atmosphäre vorhanden ist. Zur Überprüfung wurden Schichten in trockener Atmosphäre über  $P_2O_5$  gelagert. In Abb. 8 sind die Stabilitätskurven dieser Untersuchung für ein Spiropyran mit schlechter Stabilität aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Verfärbung stabil ist, wenn die Schichten trocken gelagert werden. Eine kurzfristige Entfernung der Schichten aus der trockenen Atmosphäre, z. B. zum Messen, reicht dabei schon aus, um die Stabilität herabzusetzen.

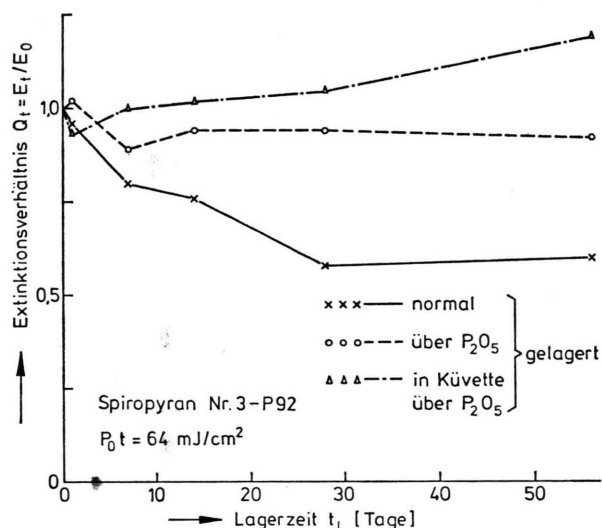


Abb. 8. Extinktionsverhältnis  $Q_t = E_t/E_0$  bei normaler Lagerung und Lagerung über  $P_2O_5$  in Abhängigkeit von der Lagerzeit  $t_L$ .

Das Ergebnis von oben, daß in Schichten keine Bromwasserstoffdiffusion stattfindet, steht im Widerspruch zu den Beobachtungen, daß Schichten durch von außen angebotenen Bromwasserstoff verfärbt werden können. Der Widerspruch ist jedoch auf die unterschiedlichen Bromwasserstoffkonzentrationen zurückzuführen. In den auf Diffusion untersuchten Schichten liegt die Bromwasserstoffkonzentration an der Schichtoberfläche bei maximal  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, bei der Begasung bei etwa  $4 \cdot 10^{-2}$  Mol/l. Stellt man Schichten her, deren Zusammensetzung es erlaubt, durch Bestrahlung Bromwasserstoffkonzentrationen von etwa  $10^{-1}$  Mol/l zu erzeugen, so zeigen Profiluntersuchungen, daß sich die Verfärbungsgrenze

nach 56 Tagen Lagerung bei allen untersuchten Spiropyranen deutlich in die Schicht hineinverlagert hat (Abb. 9). Außerdem zeigen diese Untersuchungen, daß die Wechselwirkung des Wassers der Luftfeuchtigkeit mit dem Bromwasserstoff, die zur Instabilität der Verfärbung führt, nicht gleichmäßig über die Schichtdicke erfolgt. Die Wechselwirkung ist vielmehr an der Schichtoberfläche stärker als im Schichtinneren, wie aus der deutlichen Aufhellung an der Schichtoberfläche bei den instabilen Spiropyranen hervorgeht.

Der oben für das Modell der Stabilität gemachte Ansatz, die Bromwasserstoffgrenzkonzentration über die gesamte Schichtdicke konstant zu setzen, stellt also nur eine 1. Näherung dar, und die Abweichungen zwischen Modell und Messung, vor allem bei Spiropyranen schlechter Stabilität, erscheinen danach verständlich. Für eine bessere Näherung müßte das oben beschriebene Ergebnis berücksichtigt werden.

## 5. Zusammenfassung

Die Quantenausbeute der Verfärbung in UV-empfindlichen Spiropyranschichten wird dadurch bestimmt, daß für den durch die UV-Strahlung in der Schicht erzeugten Bromwasserstoff mehrere Reaktionen möglich sind. Zum einen bildet er durch Reaktion mit dem Spiropyran entsprechend der Verfärbungsreaktion das die Schichtverfärbung hervorruufende Farbsalz. Zum anderen reagiert der Bromwasserstoff in Konkurrenzreaktionen mit dem Farbsalz, indem weitere Bromwasserstoffmoleküle angelagert werden. Der Bromwasserstoff, der in den Konkurrenzreaktionen verbraucht wird, ist für die Verfärbungsreaktion verloren und die Quantenausbeute der Verfärbung dadurch herabgesetzt.

Die Stabilität der Farbform von UV-empfindlichen Spiropyranschichten ist bei an Luft gelagerten Schichten durch eine Wechselwirkung des Bromwasserstoffs mit dem Wasser der Luftfeuchtigkeit bestimmt. Diese Wechselwirkung findet in Plexiglasschichten nicht statt und die Verfärbung ist stabil, wenn die Bromwasserstoffkonzentration in der Schicht unter  $10^{-4}$  Mol/l liegt oder die Wasserkonzentration in der Luft durch Trockenmittel wie  $P_2O_5$  herabgesetzt wird. Die Wirkung der Luftfeuchtigkeit kann auch durch Abdecken der Schicht mit einer anderen Polymethacrylatschicht herabgesetzt werden.

Mit einem für die Stabilität vorgeschlagenen Modell kann das Stabilitätsverhalten von Schichten unterschiedlichster Zusammensetzung näherungsweise bestimmt werden.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Kennzeichen DV 3.302) gefördert.

<sup>1</sup> S. Maslowski, H.-P. Vollmer u. A. G. Zopp, Z. angew. Physik **26**, 212 [1969].

<sup>2</sup> G. Arnold, G. Paal und H.-P. Vollmer, Z. Naturforsch. **25b**, 1413 [1970].

<sup>3</sup> G. Arnold und H.-P. Vollmer, Z. Naturforsch. **28b**, 786 [1973].

<sup>4</sup> S. Maslowski, Appl. Opt. **13**, 857 [1974].

<sup>5</sup> K. Fränz, S. Maslowski u. H.-P. Vollmer, Z. angew. Physik **31**, 116 [1971].

<sup>6</sup> G. Arnold und H.-P. Vollmer, Wiss. Ber. AEG-TELEFUNKEN **24**, 17 [1969].

<sup>7</sup> G. Paal, Z. Naturforsch. **29b**, 389 [1974].

<sup>8</sup> G. Arnold, Privatmitteilung.

<sup>9</sup> W. Dilthey, J. prakt. Chem. **114**, 179 [1926].