

Fotoakustische Messungen an fototropen Gläsern

Von Georg Gliemeroth, Mainz

(Mitteilung aus dem Zentralbereich Forschung & Entwicklung, Schott Glaswerke, Mainz)

(Eingegangen am 22. August 1983)

Die Technik der fotoakustischen Messung wird auf fototrope Gläser angewendet. Die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen fotoakustischem Signal und Absorption lassen sich bestätigen, doch tritt ein fotochemischer Verlust auf, der auch bei fotochemischen Prozessen in der Botanik beobachtet wurde. Die Auswertung des fotochemischen Verlustes in Abhängigkeit von der bei Belichtung erzielten Extinktion bei definierten Her-

stellungsbedingungen der fototropen Gläser legt nahe, daß die Silberkolloidbildung auf der Oberfläche der Silberhalogenausscheidungen bei Belichtung des fototropen Glases unterschiedlichen Energiebedarf hat, abhängig vom Kristallinitätsgrad der Silberhalogenausscheidung. Die Belichtungs-Vorgeschichte beeinflusst das fotoakustische Signal, dieser Einfluß ist durch geeignete Maßnahmen auszuschalten.

Photo-acoustic measurements on phototropic glasses

The technique of making photo-acoustic measurements has been used on phototropic glasses. The basic relations between the photo-acoustic signal and its absorption show that a photochemical loss is involved, as occurs in botanical processes. Analysis of how the photochemical loss depends on the extinction induced by illumination in defined conditions of preparation of the photo-

tropic glass indicates that the formation of the colloidal silver on the surface of silver halide particles, caused by illumination, has variable energy requirements which depend on the degree of crystallinity of the silver halide. The sample's history of illumination influences the photo-acoustic signal but this effect can be excluded by suitable precautions.

Mesures photoacoustiques sur des verres phototropes

On utilise la méthode de mesure photoacoustique sur des verres phototropes. On confirme les relations fondamentales qui existent entre le signal photoacoustique et l'absorption; pourtant, il se produit une perte photochimique que l'on peut également observer dans les processus photochimiques en botanique. L'évaluation de cette perte en fonction de l'extinction obtenue au cours de l'exposition à la lumière de ces verres, pour des conditions de

fabrication bien définies, laisse penser que la formation d'argent colloïdal à la surface des précipités d'halogénure d'argent, au cours de l'exposition de ces verres à la lumière, nécessite une quantité d'énergie différente qui dépend du degré de cristallinité du précipité d'halogénure d'argent. Les conditions antérieures d'exposition influencent le signal photoacoustique, ce qu'il faut empêcher en prenant des mesures adéquates.

Ziel dieser fotoakustischen Untersuchungen an fototropen Gläsern ist es, Informationen über die fotochemische Energiespeicherung und über die Wirkung der Silberkolloidkeime auf den Oberflächen der silberhalogenhaltigen Phasenausscheidungen in fototropen Gläsern zu erhalten.

1. Möglichkeiten der fotoakustischen Untersuchung

Durch Absorption von moduliertem Licht wird in einer Probe entsprechend periodisch Wärme erzeugt. Diese Wärme diffundiert aus dem wärmeren Absorptionsbereich zum kälteren, zur Grenzfläche der Probe gegen den angrenzenden (Gas-)Raum, ruft eine Druckmodulation (= Schall) in einem abgeschlossenen Gasvolumen nahe der Glasoberfläche hervor, die mit einem Mikrofon in ihrer Phase oder Amplitude mit den Modulationsbedingungen des anregenden modulierten Lichtes in Korrelation gebracht werden kann. (Diese Meßmethodik, die fotoakustische Spektroskopie, geht auf Arbeiten von

Bell [1] und anderen Wissenschaftlern dieser Zeit zurück. Sie geriet aber kurz nach ihrer Entdeckung in Vergessenheit und wurde erst vor etwa zehn Jahren wieder zur Kenntnis genommen.) Der fotoakustische Effekt, ganz allgemein eine Aussagemöglichkeit für die Quantifizierung des Verbleibs entstehender Wärme, gewinnt auf verschiedenen Gebieten wie z. B. für die Spektroskopie von Materialien im nichttransparenten Bereich oder für Energiebilanzen, die gemeinsam die Absorption, die Lumineszenz und den strahlungslosen Wärmeübergang berücksichtigen, an Bedeutung.

Die Anfangsschwierigkeiten auf diesem Gebiet scheinen durch die grundlegenden Arbeiten von Coufal, Parker, Rosencwaig und Gersho [2 bis 6] sowie die Verbesserung der meßtechnischen Möglichkeiten beseitigt zu sein [7].

Zur quantitativen Beschreibung des fotoakustischen Effektes von Glas wird das Modell von Rosencwaig und Gersho [5 und 6] benutzt, bei der die in Tabelle 1 zusammengestellten Größen in die

Tabelle 1. Einige thermische Daten untersuchter Proben

	Glastyp			
	Glas A (graues PSSG)	Glas B (braunes PSSB)	Glas C	Luft
Wärmeleitvermögen κ in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,09	1,11	(1,10)	0,026
Dichte ρ in g cm^{-3}	2,409	2,423	2,606	$1,29 \cdot 10^{-3}$
spezifische Wärme C_p in $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,821	0,842	(0,880)	1,001
thermisches Diffusionsvermögen α in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	0,00551	0,00544	0,00480	0,19
thermischer Diffusionskoeffizient a in cm^{-1} für $f =$				
1 Hz	23,87	24,02	25,59	
10 Hz	75,50	75,99	80,93	
20 Hz	106,77	107,46	114,45	
50 Hz	168,83	169,91	180,96	
100 Hz	238,75	240,30	255,92	
500 Hz	533,87	537,32	572,26	
thermische Diffusionslänge μ in μm für $f =$				
1 Hz	429	416	391	
10 Hz	132	132	124	
20 Hz	94	93	87	
50 Hz	59	59	55	
100 Hz	42	42	39	
500 Hz	18	19	17	

Berechnungsgleichungen eingehen. Es bestehen folgende Zusammenhänge [8]:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho \cdot c}; \quad a = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}; \quad \mu = \frac{1}{a} = \frac{2\alpha}{\omega}$$

Der optische Absorptionskoeffizient β ist definiert als

$$\beta = A/d$$

(in cm^{-1}) mit der Extinktion $A = \lg(I_0/I)$ und der Probendicke d (in cm). Die optische Weglänge des Lichtes ist der Kehrwert von β :

$$l_\beta = 1/\beta$$

Die RG-Theorie von Rosenzweig und Gersho [5 und 6] behandelt einige Spezialfälle mit optisch unterschiedlicher Durchlässigkeit und verschiedener Dicke. Optisch durchlässige Festkörper wie z. B. Glas werden auf Grund der thermischen Diffusionslänge μ in zwei Spezialfälle aufgeteilt. Der thermische Festkörper mit $\mu > d$ (d = Probendicke) gibt ein Signal ab, das durch die eigenen thermischen Daten und die der Umgebung bestimmt wird. Beim thermisch ausreichend dicken Festkörper mit $\mu < d$ liefert allein die Probe das Signal S_{PAS} (PAS = Photo Acoustic Signal):

$$S_{\text{PAS}} = \frac{\beta \cdot \mu_s}{2 a_g} \cdot \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) \cdot K \cdot I_0,$$

wobei der Index s wie in [8] für Probe, der Index g für Gas steht. Das fotoakustische Signal hängt also

immer von der eingestrahelten Lichtensität $I_0(\lambda)$ ab.

Die thermische Diffusionslänge ist der Wurzel aus der Chopper-Frequenz umgekehrt proportional und erlaubt so die Bestimmung der thermischen Diffusionslänge μ^1 .

2. Beschreibung der Problemstellung in bezug auf fototrope Gläser

Fototrope Gläser [9] besitzen von der Zusammensetzung und der Temperaturvorgeschichte abhängige typische Transmissionscharakteristiken. Je nach Bestrahlung mit UV- und kurzwelligem sichtbaren Licht zeigen sie entsprechende Transmissionen mit dazugehöriger Kinetik. Ein Beispiel für zwei verschiedene Gläser zeigen die Bilder 1a bis c.

Der Verbleib der eingestrahelten Anregungsenergie, ihre Nutzung für den fotochemischen Aufbau von Silberkolloiden auf der Oberfläche der silberhalogenidhaltigen Phasenausscheidung [9 bis 11] ist von Bedeutung für die Erklärung des kinetischen Ablaufs von Schwärzung und Regeneration der fototropen Gläser. Aus älteren Messungen an fototropen Gläsern geht hervor, daß sie zumindest im sichtbaren Spektralbereich äußerst arm an Fluoreszenz im unbelichteten Zustand sind und daß die

¹⁾ Der Zusammenhang zwischen μ und β kann dazu benutzt werden, in fototropen Gläsern, die nur in und nahe der Oberfläche Schwärzung zeigen, das Tiefenprofil der Absorption durch einen Frequenz-Sweep zu zeigen. (Solche Gläser haben Vorteile als ophthalmisches Glas gegenüber den heute benutzten Glastypen, die bei höheren Dioptrien eine Dickenabhängigkeit der Absorption zeigen.)

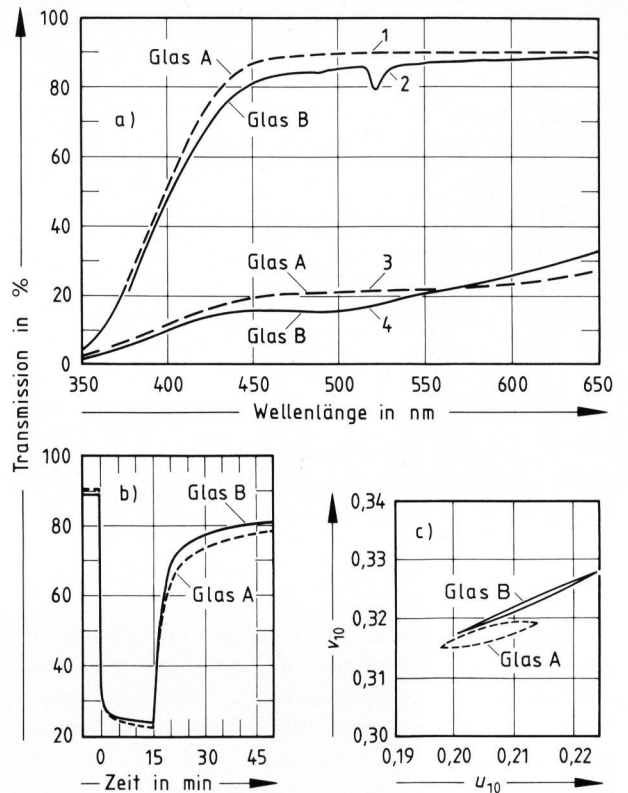
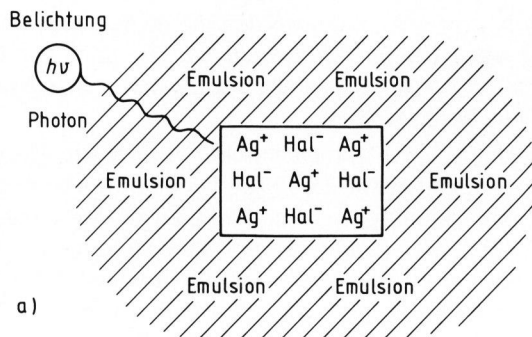
geringe, mit der Konzentration an freiem Silber (nicht an Halogene gebunden) zusammenhängende Fluoreszenz mit zunehmender Belichtung noch zurückgeht, um wieder zu erscheinen, wenn das Glas regeneriert. Wegen der geringen Fluoreszenz der fototropen Gläser erscheint es erlaubt, diese Energie in der Gesamtbilanz der Anregungsenergie als die Summe aus der Lichtabsorption, der strahlenden Desaktivierung (= Fluoreszenz bzw. jede Art der Lumineszenz) und der Energie für fotochemische Reaktionen [12] in erster Näherung zu vernachlässigen. In einer folgenden Arbeit wird auch diese Energie mit berücksichtigt. In erster Näherung gilt also:

$$E_{\text{gesamt}} = E_{\text{photochem}} + E_{\text{strahlungslos}} (+ E_{\text{fluoresz}}) = 1, \\ E_{\text{photochem}} = 1 - E_{\text{strahlungslos}}$$

Da E_{gesamt} ohne größere Probleme relativ gut abgeschätzt werden kann, ist $E_{\text{strahlungslos}}$ die einzige Unbekannte. Sie soll über das fotoakustische Signal bestimmt werden.

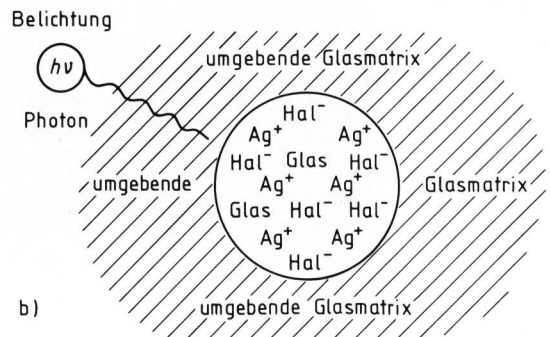
Besonderes Interesse gewinnt der Energieverbleib durch eine differenzierte Hypothese des Prozeßablaufs in fototropen Gläsern, die viele Analogien zur Entstehung des latenten Bildes in fotografischen Emulsionen aufweist (Bilder 2a und b)²⁾. Entscheidende Unterschiede liegen in der Struktur der silberhalogenidhaltigen Phase und der umgebenden Matrix. Ähnlich sind wahrscheinlich der Ablauf des fotochemischen Elementarprozesses und die Silberkeimbildung.

2)

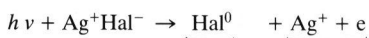


Bilder 1a bis c. Transmission und kinetisches Verhalten der fototropen Gläser A und B;

a) spektrale Transmission der unbelichteten Gläser (Kurven 1 und 2) und nach einer 15 min dauernden Belichtung mit 60-Tlx-Xenonlicht (Kurven 3 und 4); b) kinetisches Verhalten bei 545 nm in Abhängigkeit von der unter a) angegebenen Belichtung; c) Änderung der Farbkoordinaten u und v bei dieser Belichtung.

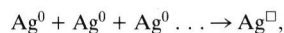


Bilder 2a und b. Hypothetischer Vergleich der fotochemischen Prozesse in der fotografischen Emulsion und im fototropen Glas; Belichtung in einer fotografischen Emulsion (Bild 2a) und in einem fototropen Glas (Bild 2b) mit Lichtquanten $h\nu$. Der fotochemische Elementarprozess scheint nach dieser Hypothese der gleiche zu sein:



Defekt-
elektron $\text{Ag}^0 + \text{energetisch günstige Bedingung} \rightarrow \text{Silberkeim}$

Eine Wiederholung des Prozesses ergibt



d. h. durch das Hindiffundieren von Ag^0 zum Silberkeim, das Silberkolloid. Innerhalb der Emulsion folgt nun das Wegfangen der Defektelektronen, die Rekombinationsmöglichkeit wird durch Fixierung verhindert. Demgegenüber bleibt der Prozeß im fototropen Glas reversibel, weil keine Fixierung der Defektelektronen erfolgt. Die entstehende Defektelektronenverteilung, beeinflusst durch die umgebende Glasmatrix und die Silberhalogenidkonzentration, wirkt zum einen auf die (bei Standardbelichtung) erreichbare Absorption und zum anderen auf die Regenerationsgeschwindigkeit beim Erhalt und beim Aufbau der Silberkolloide.

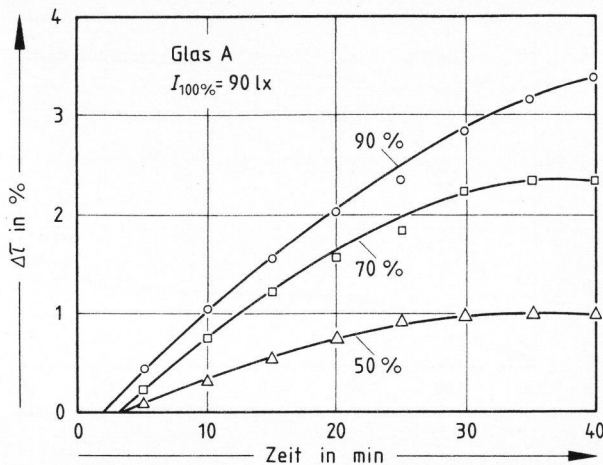


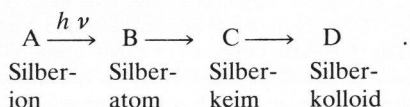
Bild 3. Schwärzungseffekt bei geringsten Anregungsintensitäten (Anregung mit Xenonlicht, Verringerung durch Sektorblenden).

Diese Hypothese führt relativ einfach zu der Fragestellung, warum eine im Nanosekundenbereich erfolgende Schwärzungsreaktion einen anregenden Blitz beantworten kann [9], wenn erst außer der fotochemischen Elementarreaktion (= Elektronenprozess) ein Diffusionsmechanismus der entstehenden Silberatome zum Silberkolloid erfolgen muß. Eine teilweise Erklärung ergibt sich aus der Abschätzung des Photonenangebotes pro Zeiteinheit.

Untersuchungen, die ein hohes Photonenangebot als Einflußgröße ausschalten, haben für niedrigste anregende Photonenflüsse verschiedene Ergebnisse erbracht; während einerseits [13] für eine spezielle fototrope Glaszusammensetzung keine Anregungsschwelle bestimmt werden konnte, wurde beim Vergleich verschiedener Glaszusammensetzungen [14] beim gleichen Glas keine Anregungsschwelle, bei anderen jedoch eine deutliche Mindest-Photonenmenge zum Auftreten erster Absorptionen beobachtet. Unter dem Einfluß der Glaszusammensetzungen zeigen fototrope Gläser mehr oder weniger stark, daß zum Aufbau absorbierender Silberkolloide im Sichtbaren erst genügend Photonen zur Erzeugung von Silber aus Silberionen erforderlich sind, bevor die zur Absorption notwendige Kolloidgröße erreicht wird (Bild 3). Mit Hilfe der durch fotoakustische Messungen möglichen energetischen Aussagen soll eine weitere Klärung dieser Fragen erreicht werden.

3. Fotochemischer Verlust

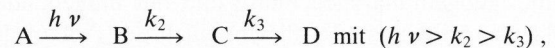
Nach dem heute wahrscheinlichen Modell des fototropen Prozesses in Glas laufen verschiedene Teilreaktionen nacheinander ab, bis eine Absorptionserhöhung erfolgt:



Rückbildungen aus jeder der Stufen A bis D zu jedem Zeitpunkt erscheinen möglich und sollten wesentlich von der angebotenen Menge an Photonen abhängen. (Das Stadium C ist beeinflusst durch die Art der Keimbildung und kann im Fall der heterogenen Keimbildung eventuell vernachlässigt werden.)

Die Energie, die für die fotochemischen Reaktionen erforderlich ist, steht in Konkurrenz mit der Energie, die strahlungslos abgegeben wird und als fotoakustisches Signal meßbar ist. Eine Verringerung des fotoakustischen Signals (= der fotochemische Verlust) muß also proportional zur Energie sein, die für fotochemische Reaktionen benötigt wird. (Der Autor schließt sich damit in der Interpretation des fotochemischen Verlustes den Arbeiten von Cahen, Malkin u. a. [15 bis 19] an.)

Die in der fotoakustischen Spektroskopie übliche Meßtechnik mit moduliertem Licht gestattet im übrigen nur die Beobachtung fotochemischer Prozesse (als Differenz von eingestrahelter Energie minus fotoakustisches Signal gleich fotochemischer Verlust) für Vorgänge, die länger als eine Schwingung (der Modulation) dauern. Vorgänge mit kürzerer Lebensdauer als die Schwingungsdauer können nicht beobachtet werden. Deshalb gilt für eine mehrstufige fotochemische Reaktion



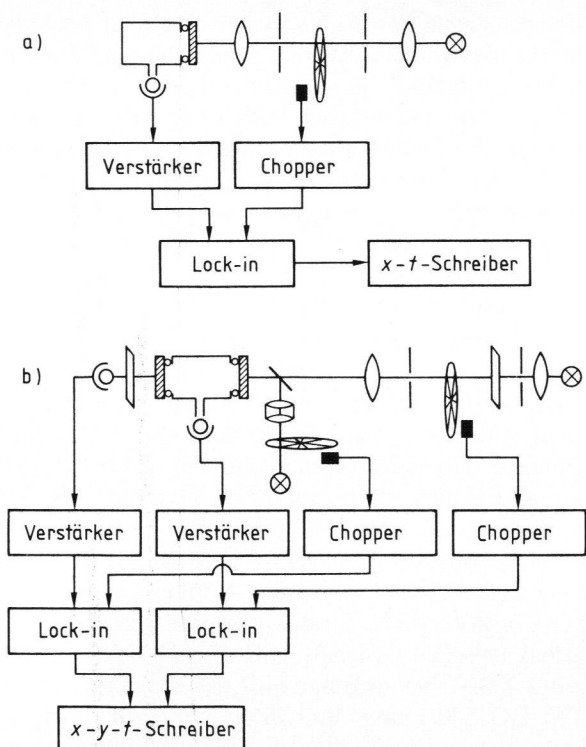
daß der fotochemische Verlust, gemessen als Energiedifferenz, für Werte von $k_2 \ll h\nu$ proportional zu B ist. Wird die Frequenz erniedrigt, also $h\nu > 2\pi f > k_2$, dann werden die Signale proportional den Energiedifferenzen zu B und C. Bei $k_2 > 2\pi f > k_3$ würde auch der Einfluß vom Zustand D mit berücksichtigt.

Der relative fotochemische Verlust (in Prozent des maximal erwarteten Signals ohne fotochemische Reaktion) multipliziert mit der Energie der anregenden Photonen ergibt die pro absorbiertem Photon gespeicherte Energie. Sie entspricht nach [15 bis 18] der tatsächlich gespeicherten Energie nach der Primärreaktion multipliziert mit der Quantenausbeute:

$$\text{PCL (in \%)} \cdot \frac{hc}{\lambda} = \phi \cdot \Delta E,$$

worin PCL den fotochemischen Verlust (= Photo Chemical Loss), h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge, ϕ die Quantenausbeute und ΔE die im fotochemischen Prozeß gespeicherte Energie darstellen.

Um eine geeignete Referenz zu erhalten, schlagen Malkin u. a. [19] vor, die Probe mit nichtmoduliertem Hintergrundlicht hoher Intensität zu belichten. Dadurch wird der Bedarf an Energie für die fotochemische Reaktion voll gedeckt, man arbeitet in der fotochemischen Sättigung. Durch das



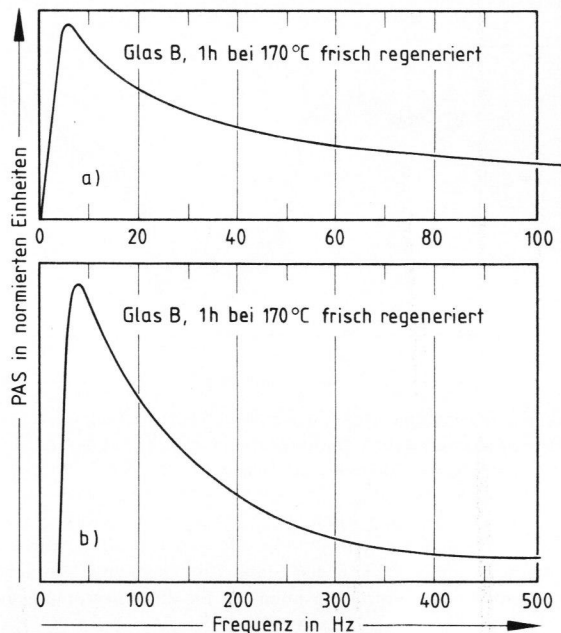
Bilder 4a und b. Einfache experimentelle Anordnungen während der Vorversuche.

a) Reine PAS-Messung, b) Kombination einer PAS-Messung mit einer Transmissionsmessung.

zusätzliche Hintergrundlicht, – das selbst keinerlei Signal erzeugt –, wird das fotoakustische Signal verstärkt. Das höhere Signal wird als Referenz benutzt. Der Signalunterschied, dividiert durch das größere Signal, ergibt den fotochemischen Verlust in Prozent.

Zur Überprüfung dieser Interpretation solcher Versuche, die der Konkurrenz der fotochemischen Energie und der strahlungslos abgegebenen Energie Rechnung trägt, wurden verschiedene Tests in Anlehnung an die Malkinschen Versuche durchgeführt:

- a) Fotochemisch inaktives Glas mit ähnlichen Absorptionen, d. h. verschiedene NG-Typen (NG = Neutralglas) zeigen keine Veränderungen des fotoakustischen Signals bei Zuschalten des Hintergrundlichtes.
- b) Die Verstärkung des Hintergrundlichtes läuft in eine Sättigung des fotoakustischen Signals hinein (würde der Effekt auf Erwärmung beruhen und eine Änderung der thermischen Diffusionslänge μ bewirken, dürfte es keine Sättigung geben).
- c) Bei kürzeren Wellenlängen nimmt der fotoakustische Verlust nach der oben genannten Gleichung zu.
- d) Der Effekt hängt von der Intensität des modulierten Lichtes ab. Mit Zunahme an modulierter Lichtintensität nimmt er ab. (Hohe Intensitäten des



Bilder 5a und b. Frequenzabhängigkeit des fotoakustischen Signals in normierten Einheiten, a) zwischen 2 und 100 Hz, b) zwischen 10 und 500 Hz.

Die Anstiegsbereiche beider Kurven werden vom Lock-in-Verstärker vorgetäuscht (Beginn der Kurven abhängig von der Wahl des Meßbereichs) und in späteren Darstellungen fortgelassen.

modulierten Lichtes lassen weniger Reaktionsmöglichkeiten für das Hintergrundlicht übrig!)

Die Malkinsche Meßtechnik, entwickelt zur Beobachtung von photosynthetischen Reaktionen in Tabakblättern, wurde konzeptionell und apparativ modifiziert für die vorliegende Problemstellung an fototropen Gläsern.

4. Experimentelle Untersuchungen

Das grundsätzliche Experiment besteht aus einem Vergleich zwischen dem fotoakustischen Signal des Glases mit und ohne starke Hintergrundbelichtung. In fotochemisch aktiven Proben bewirkt eine solche Hintergrundbelichtung immer eine Zunahme des fotoakustischen Signals wegen der Begrenzung durch Sättigung der fotochemischen Möglichkeiten.

4.1. Meßanordnungen

Ein einfacher experimenteller Aufbau zur Erzeugung und Messung eines fotoakustischen Signals wird in Bild 4a gezeigt. Schon mit ihm lassen sich einige interessante Informationen erhalten. Im Bild 4b ist dieser Geräteaufbau mit einer Transmissionsmeßeinheit kombiniert.

Die Bilder 5a und b zeigen zwei Meßkurven vom Glas B (Tabelle 1), bei dem das fotoakustische Signal in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz von 2 bis 100 Hz und von 10 bis 500 Hz mit der in Bild 4a gezeigten Meßanordnung aufgenommen wurde. (Der

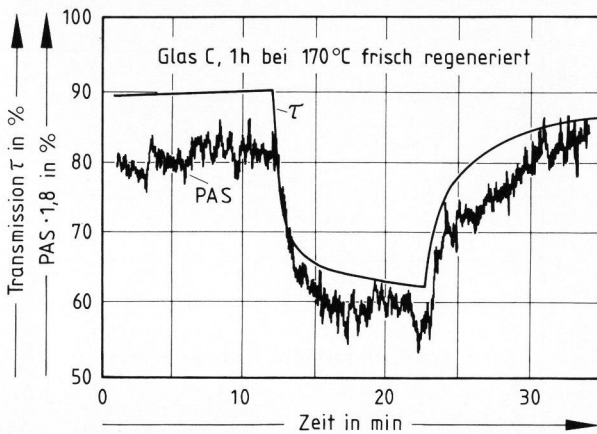


Bild 6. Gleichzeitige Messung des fotoakustischen Signals und der Transmissionsänderung des fototropen Glases C mit der in Bild 4b gezeigten Meßanordnung. Das fotoakustische Signal wurde mit starker, nicht gezeigter Nullpunktunterdrückung gefahren. Die Transmissionsmessung stimmt nicht mit den in Tabelle 1 aufgeführten Standardwerten überein, da wie in allen folgenden Messungen mit einer von den Standardbedingungen abweichenden, schwächeren Anregungsintensität für die Fototropie gemessen wurde.

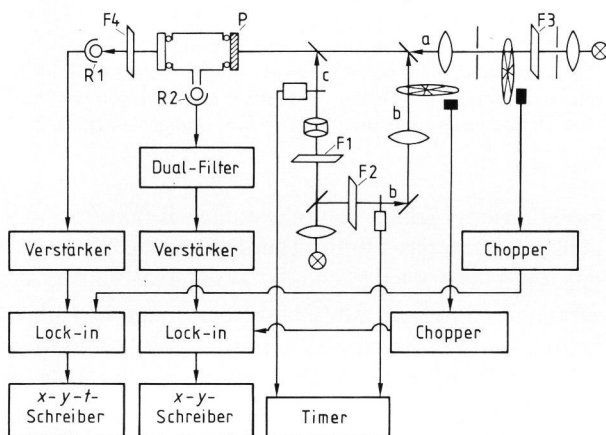


Bild 7. Apparativer Aufbau zur gleichzeitigen Bestimmung des fototropen Verhaltens von Gläsern und des dabei auftretenden fotochemischen Verlustes (a = monochromatischer ($\lambda = 545 \pm 1$ nm), mit 65 Hz gechoppeter Meßstrahl; b = mit 22,5 Hz gechoppeter Zusatz-Anregungsstrahl; c = ungechoppeter Haupt-Anregungsstrahl; F1 bis F4 = Filter; P = Probe; R1, R2 = Empfänger).

Lock-in ist von der Einstellung der Verstärker abhängig.) Nach dem Lock-in des Systems ergibt sich der typische Verlauf mit zunehmender Frequenz. Trotz der abfallenden Signalintensität ist die Qualität des Signals zwischen 15 und 30 Hz wegen des geringeren Rauschens besser als bei niedrigen Frequenzen.

Mehr Informationen erhält man, wenn die Transmissionsänderung bei Belichtung und Regeneration gleichzeitig mit dem fotoakustischen Signal beobachtet wird. Mit einem solchen Aufbau (Bild 4b) ergeben sich zum Beispiel Spektren, wie sie in Bild 6 zu sehen sind. Aus dem Bild gehen einerseits die Transmis-

sionsänderung der Probe, gleichzeitig aber auch die Stärke des fotoakustischen Signals hervor. Hierbei zeigt sich deutlich die Abnahme des fotoakustischen Signals mit zunehmender Belichtung. (Die Schwankungen des fotoakustischen Signals sind in diesem Fall noch auf mangelnde akustische Isolierung zurückzuführen.) Diese Beobachtung steht also im Gegensatz zur generellen Aussage, daß mit steigender Absorption einer Probe auch das fotoakustische Signal proportional ansteigt.

Ein optischer Aufbau, der die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit einschließt, besteht gemäß Bild 7 aus den Strahlengängen a, b und c. Strahlengang a stellt eine von einer Wolframlampe ausgehende einfache Transmissionsmessung der Probe P dar, wobei F3 und F4 Interferenz-Linienfilter bei $545 \pm 0,5$ nm sind. Der Empfänger R1 gibt das Signal der Transmission über einen Vorverstärker an einen Lock-in-Verstärker, der seine Referenz vom Chopper-Control erhält. Strahl b ist die Anregung des fotoakustischen Signals. Er geht von einer XBO-400-W-Xenonlampe aus; das Filter F2 ist vom Typ OG 530/3 mm³) und filtert den Wellenlängenbereich des ultraviolett und blauen Lichtes, d. h. das die Fototropie anregende Licht heraus. (Die Transmission der Probe P aus fototropem Glas ändert sich auch nach Zuschalten des Strahles b nicht!) Mit dem (abweichend von Strahl a) über den zweiten Chopper zerhackten Strahl b wird die Probe P optisch so beaufschlagt, daß ein fotoakustisches Signal vom Empfänger R2 über den Vorverstärker über Hochpaß- und Tiefpaß-Filter an einen weiteren Lock-in-Verstärker gegeben wird. Dieses fotoakustische Signal kann ebenso wie das Transmissionsignal sowohl auf dem x-y- wie auf dem x-y-t-Schreiber registriert werden. Von der XBO-Lampe kann zusätzlich der UV-Anregungsstrahl c über das Zeitschaltwerk zugeschaltet werden. Als Filter F1 kann dabei eins vom Typ BG 18/1 mm zugeschaltet werden. Es trennt dabei die Anregungsstrahlung der Fototropie von der Wellenlänge der Transmissionsmessung und dem Anregungsstrahl b des fotoakustischen Signals ab. Alle Filter, Vorverstärker und Lock-in-Verstärker stammen von der Fa. Ithaco, die Meßzelle und die Chopper von der Fa. Strassner.

4.2. Eich- und Kontrollmessungen

Der einfache Zusammenhang zwischen Absorption und Intensität des fotoakustischen Signals, also ohne Fototropie in der zu untersuchenden Probe, wurde an einer Versuchsreihe (Bild 8) ermittelt, bei der unterschiedlich stark absorbierende Neutralgläser unter sonst konstanten experimentellen Bedingungen geprüft wurden. Dabei zeigte sich für nicht-

³⁾ Zu den in dieser Arbeit eingesetzten Filtergläsern siehe: Farb- und Filterglas. Katalog-Nr. 3531/3. Schott Glaswerke, Mainz.

fototrope Gläser die direkte Proportionalität zwischen dem fotoakustischen Signal und der Absorption.

Ein weiterer Versuch zur Prüfung des in Bild 7 gezeigten Aufbaus erfolgte durch die Variation der Intensität des modulierten Lichtes des Strahlengangs b. Mit Hilfe von 1, 2, 3 und 4 mm dicken Filtern vom Typ GG 550 wurde an einer Probe aus NG 5/2 mm gezeigt, daß die Intensität des modulierten Lichtes direkt proportional der Größe des fotoakustischen Signals ist. Die Wellenlänge des modulierten Lichtes geht bei Nutzung des Aufbaus nach Bild 7 ebenfalls in die Intensität des fotoakustischen Signals ein. Im Bereich zwischen 300 und 700 nm steigt mit zunehmender Wellenlänge des modulierten Lichtes das Signal an.

Insgesamt und unter Verwendung von nicht-fototropen Proben – also auch ohne die Benutzung des Strahls c in Bild 7 – ist das fotoakustische Signal $PAS = f$ (Absorption in Probe, Menge und Wellenlänge des modulierten Lichtes).

Nach diesen Eichmessungen wurden fototrope Gläser geprüft, bei denen der Einfluß des Pumplichtes in Wellenlänge und Intensität konstant gehalten wurde. Gemäß Abschnitt 2. wurde mit großen modulierten Lichtintensitäten gearbeitet.

5. Meßergebnisse an fototropen Gläsern

Ein wesentliches Meßergebnis im Rahmen dieser Arbeit wurde schon in Abschnitt 4. beschrieben: Fototrope Gläser folgen ebensowenig wie die Malkinschen Tabakblätter der Theorie von Rosenzweig und Gersho [5 und 6] der Proportionalität zwischen dem fotoakustischen Signal und der Absorptionzunahme (bei Belichtung). Im Gegenteil, es tritt eine Verringerung des fotoakustischen Signals, der fotochemische Verlust, auf, der ungefähr proportional zur Absorptionzunahme ist. Im folgenden wird das an einigen prinzipiellen Messungen nochmals verdeutlicht, bevor im Detail auf den fotochemischen Verlust eingegangen wird.

5.1. Prinzipielle Messungen

Die prinzipiellen Unterschiede der untersuchten Gläser A, B und C gehen aus der groben Messung der Frequenzabhängigkeit des fotoakustischen Signals schon hervor (Bild 9). Bei konstanter Intensität des Hintergrundlichtes ergeben sich eindeutig unterschiedliche Größen des fotoakustischen Signals bei annähernd gleichen Absorptionen in diesem stationären Zustand der Fototropie nach 30 min Anregung (Glas A 26 %, Glas B 27 %, Glas C 25 %; alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C und einer Wellenlänge von 545 nm unter Standardanregung an 2 mm dicken Proben durchgeführt). Während die Gläser B und C einen relativ ähnlichen Verlauf zeigen – die Standardabweichung bei einer

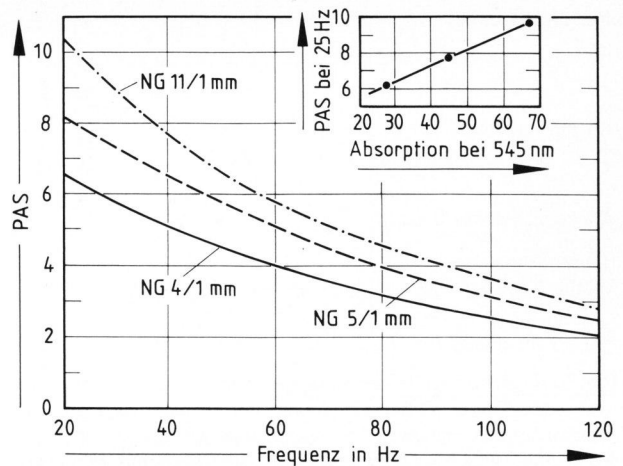


Bild 8. Zusammenhang zwischen der Absorption nichtfototroper Gläser (Neutralgläser) und dem fotoakustischen Signal (PAS).

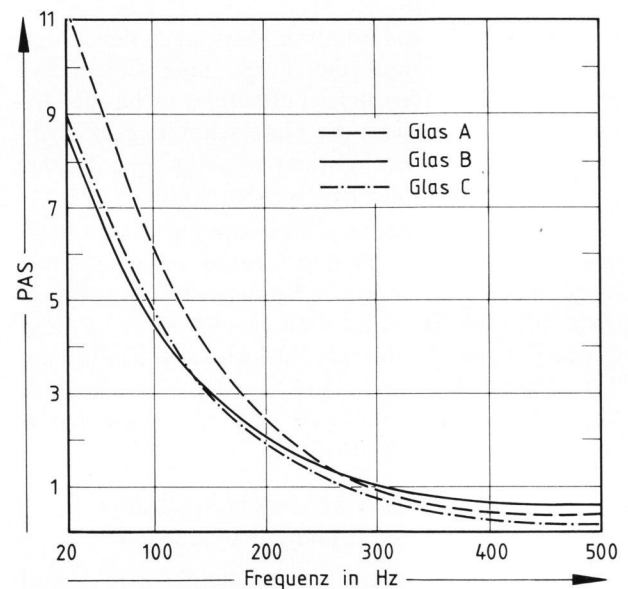


Bild 9. Frequenzabhängigkeit des fotoakustischen Signals (PAS) für die Gläser A, B und C im Bereich von 2 bis 500 Hz. Die Messung wurde mit der in Bild 7 gezeigten Meßanordnung durchgeführt. Das Licht des Strahlengangs b war konstant wie in allen folgenden Messungen. Es wurde ein stationärer Zustand der Anregung durch Strahlengang c erreicht (und mit Strahlengang a kontrolliert), indem 30 min nach Öffnung des Strahlengangs c erst der Frequenz-Sweep aufgenommen wurde.

Einzelmessung (= konstante Frequenz) beträgt bei dieser Messung $\pm 0,1$ normierte Einheiten des fotoakustischen Signals, bei einem Frequenz-Sweep von 2 bis 500 Hz liegt die Standardabweichung in der Frequenz bei diesem Choppersystem bei 0,3 Hz multipliziert mit der Zeitkonstante 1,3 (verursacht durch die Schreibeinheit) –, signalisiert die Probe A ein deutlich höheres fotoakustisches Signal.

Trotz dieser guten Genauigkeit der Messungen, die besonders Aufschluß gibt über das unterschiedliche Schwärzungsprofil (in Abhängigkeit von der (konstanten) Gesamtdicke der Gläser A, B und C),

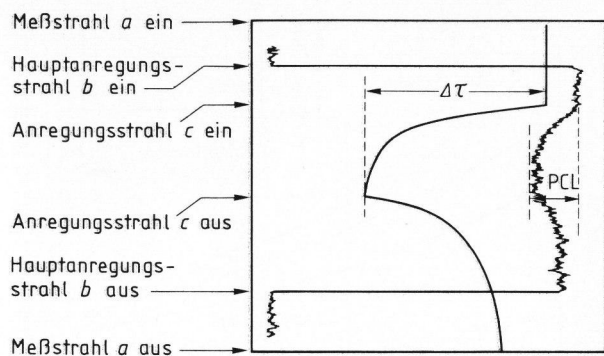


Bild 10. Gleichzeitige Bestimmung der Transmissionsänderung des fototropen Glases C bei Belichtung und Regeneration und des fotoakustischen Signals (PAS) in Abhängigkeit von der Zeit mit der in Bild 7 gezeigten Meßanordnung. Der fotochemische Verlust (PLC) ergibt sich aus der Differenz der fotoakustischen Signale; er wurde nach Abschnitt 3. normiert.

wurde eine modifizierte Messung nach dem Malkin'schen Prinzip für die weiteren Messungen bevorzugt, da in dieser Arbeit die Frage unterschiedlicher Schwärzungsprofile (siehe Fußnote¹) nicht zur Diskussion steht, sondern die Unterscheidungsmöglichkeiten verschiedener Vorkeimung für den Aufbau der Silberkolloide geprüft werden sollen.

Die etwas ungenauere Bestimmung des fotochemischen Verlustes hat den Vorteil, eine laufende Kontrolle seines absoluten Betrages zu ermöglichen (Bild 10). Wie im Folgenden gezeigt wird, ist diese Größe des fotochemischen Verlustes von Einfluß auf das Untersuchungsziel. Etwa ungenauer wird die Methode durch die fehlende Möglichkeit einer sauberen Nullpunktunterdrückung.

5.2. Messungen bei unterschiedlichen Silberkolloid-Bildungsbedingungen

Auf der Basis heutiger Vorstellungen zum Ablauf des fototropen Prozesses in silberhalogenidhaltigen Gläsern (siehe Bild 2) lassen sich unterschiedliche Bedingungen zur Ausbildung der Silberkolloide bei Belichtung auf der Oberfläche der Silberhalogenid-ausscheidungen mit einiger Sicherheit vermuten. Dazu sollen zwei experimentell gesicherte Befunde herangezogen werden, die mit unterschiedlichen Silberkolloid-Bildungsbedingungen erklärt werden:

a) Viele fototrope Gläser zeigen eine, wenn auch nur geringe Abhängigkeit ihrer fototropen Eigenschaften von der Belichtungsvorgeschichte. Zu diesen Gläsern gehören auch die ausgewählten Gläser A, B und C. Ein Auslöschung des Einflusses der Belichtungsvorgeschichte läßt sich durch Wärmebehandlung bei $> 150^\circ\text{C}$ erzielen.

b) Die Erzeugung der fototropen Eigenschaften erfolgt am nichtfotropen, abgeschreckten Ausgangsglas bekanntlich durch eine Temperung bei etwa 600°C . Dabei entstehen durch Entmischung und Diffusion die Silberhalogenid-ausscheidungen. Je nach Temperbedingung werden diese Ausscheidun-

gen unterschiedlich groß und bieten so später bei der Belichtung den auf ihrer Oberfläche aufzubauenden Silberkolloiden unterschiedliche Bedingungen. (Zusätzliche Dotierung mit Oberflächenkeimen, z. B. metallischem Palladium, läßt weitere Varianten zu.)

Diese beiden Zusammenhänge geben die Möglichkeit, einerseits unter Bedingungen unterschiedlicher Vorbelichtung, andererseits mit verschiedenen Temperbedingungen (beides also bei unterschiedlichen Silberkolloid-Bildungsbedingungen), die Messung des fotochemischen Verlustes mit der Transmissionsänderung, besser noch mit dem Absorptionskoeffizienten β , in Zusammenhang zu bringen und zu prüfen, ob Auskünfte zum Verbleib der Energie Schlüsse zum Aufbau der Silberkolloide zulassen.

Eine Untersuchung des Einflusses der Belichtungsvorgeschichte auf den fotochemischen Verlust und den Absorptionskoeffizienten wurde am Glas C durchgeführt, indem aus einem Glasblock, der seine Fototropie durch einstündige Temperung bei 640°C erhalten hatte, fünf gleiche Proben hergestellt wurden. Diese Proben wurden sicherheitshalber nochmals 1 h lang bei 160°C regeneriert und erhielten nach Abkühlung auf Raumtemperatur unterschiedliche Vorbelichtung mit einem Zeiss-Ikon-Xenon-Blitz. Probe 1 wurde nicht geblitzt, Probe 2 erhielt einen Blitz, Probe 3 fünf Blitze, Probe 4 zehn Blitze und Probe 5 dreißig Blitze. Anschließend an das Blitzen wurden alle fünf Proben 16 h im Dunkeln gelagert. In dieser Zeit regenerierten sie alle auf die gleiche Ausgangstransmission. Anschließend wurden die Proben gemessen. In Bild 11a ist das Meßergebnis, der fotochemische Verlust gegen den Absorptionskoeffizienten, aufgetragen. In Bild 11b ist außerdem das Meßergebnis von fünf weiteren Proben gezeigt, die ebenfalls alle aus einem Glasblock hergestellt worden sind, jedoch war dieser 1 h bei der erheblich niedrigeren Temperatur von 580°C bis zur Ausscheidung der silberhalogenidhaltigen Phase getempert worden.

Die Ergebnisse am Glas nach der einstündigen Temperung bei 640°C (Bild 11a) zeigt mit zunehmender Vorbelichtung eine deutliche Abnahme des Extinktionsmoduls bei nur geringfügiger Verringerung der fotochemischen Verluste, während das Glas nach einstündiger Temperung bei 580°C eine Zunahme des Absorptionskoeffizienten bei leichtem Ansteigen der fotochemischen Verluste zeigt. Alle Proben ließen sich durch eine 60 min dauernde Wärmebehandlung bei 160°C wieder auf den ursprünglichen Zustand der jeweiligen Probe 1 beliebig oft zurückbringen. Interessant ist in Bild 11c der Befund, daß sich beide Serien mit zunehmender Belichtungsvorgeschichte auf einer Geraden zu einem mittleren Ort hin zu bewegen scheinen und mit der 160°C -Regeneration auf dieser Geraden an den Ausgangspunkt zurückgeholt werden.

An einer Temperreihe des Glases C wurden der fotochemische Verlust und der Absorptionskoeffizient β unter identischen experimentellen Bedingungen mit der in Bild 7 dargestellten Anordnung bestimmt. Auch die Vorbehandlung der verschiedenen Proben in dieser Meßreihe (in bezug auf die Vorbelichtung) war völlig gleich. Alle Proben waren vor jeder Messung 1 h bei 170 °C regeneriert worden. Die Proben waren aus dem gleichen Glasblock, hatten die gleiche chemische Zusammensetzung. Sie unterschieden sich durch die Temperatur, bei der die Silberhalogenausscheidung erzeugt wurde (= Temperbedingung). Bild 12 zeigt die Meßergebnisse für die Temperbedingungen 1 h 580 °C, 1 h 600 °C, 1 h 620 °C und 1 h 640 °C. Die Messungen wurden an den gleichen Proben an vier verschiedenen Tagen wiederholt.

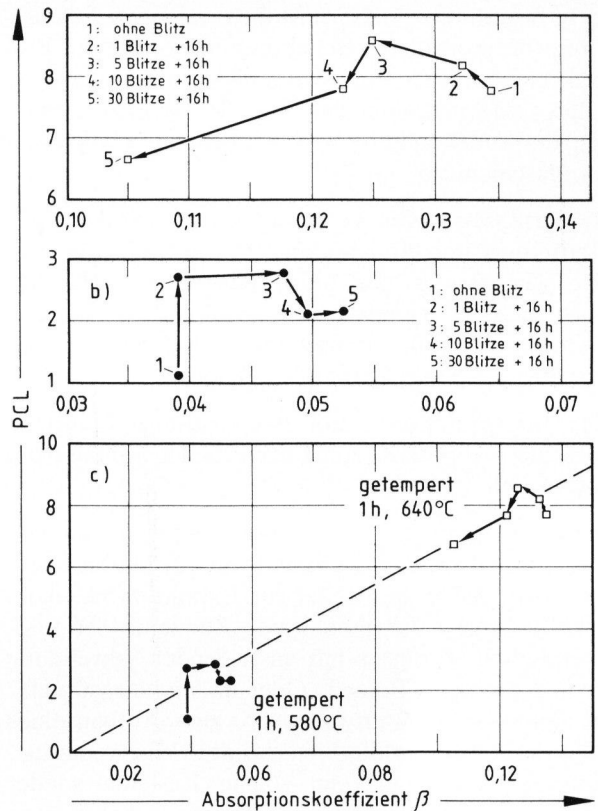
Mehrere andere Zusammensetzungen des Glases C mit leicht abweichenden fototropen Eigenschaften wurden weiter vermessen. Sie zeigten alle ähnliche Kurvenscharen wie in Bild 12, doch war die absolute Höhe des fotochemischen Verlustes der veränderten Extinktion entsprechend verändert. Die Streuung der Meßergebnisse liegt für die Extinktionsangabe bei $\pm 0,01$, für die Angabe des fotochemischen Verlustes bei $\pm 1,5$.

6. Diskussion

Während konstant ionisch eingefärbte Gläser ein fotoakustisches Signal zeigen, das ihrem Absorptionskoeffizienten in der Größe proportional ist, zeigen fototrope Gläser beim Belichtungsprozeß mit zunehmender Schwärzung eine Verringerung des fotoakustischen Signals. Gegenüber dem vor Belichtungsbeginn gezeigten Signal tritt ein Verlust der durch Wärmediffusion abgegebenen Energie ein. Dieser wird als fotochemischer Verlust bezeichnet und in erster Näherung als die Energiemenge gedeutet, die zum Aufbau und Erhalt der Silberkolloide, welche die Schwärzung des fototropen Glases bewirken, benötigt wird.

Die hier vorgelegte Untersuchung beschreibt einige Beobachtungen, die diesen fotochemischen Verlust im Zusammenhang mit der erzielten Extinktion betreffen:

- a) Bei den untersuchten fototropen Gläsern wird das fotoakustische Signal bei zunehmender Absorption des Glases – verursacht durch UV-Belichtung – nicht größer, sondern kleiner. Es tritt der fotochemische Verlust gegenüber dem fotoakustischen Signal im noch nicht belichteten Zustand auf, dieser Verlust ist annähernd proportional zu der durch den fototropen Prozeß erzielten zusätzlichen Absorption des Glases.
- b) Verschiedene Glaszusammensetzungen zeigen, auch wenn sie bei gleicher Belichtung die gleiche Schwärzung erreichen, unterschiedlich hohe fotoaku-



Bilder 11a bis c. Einfluß der unterschiedlichen Belichtungsvorgeschichte auf die fotochemischen Verluste (PCL) und den Absorptionskoeffizienten β für zwei fototrope Gläser gleicher Zusammensetzung (Schmelz-Nr. 1799/165);
 a) einstündige Temperung bei 640 °C,
 b) einstündige Temperung bei 580 °C,
 c) beide Gläser in ein Diagramm gezeichnet.

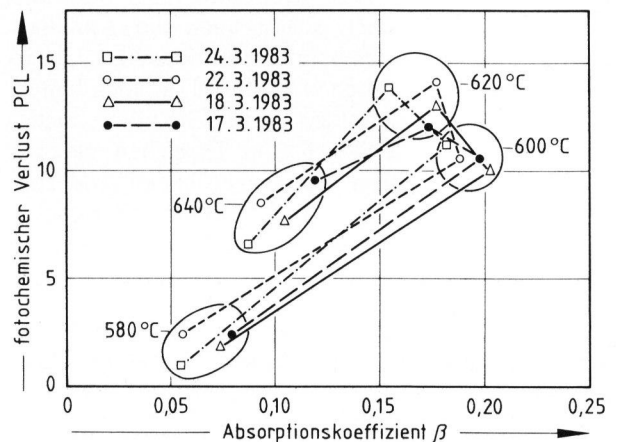


Bild 12. Absorptionskoeffizient β und fotochemischer Verlust (PCL) an einer Temperreihe des Glases C (Schmelz-Nr. 1248/165). Alle Proben wurden vor den Messungen 1 h bei 170 °C regeneriert.

stische Signale, unterschiedlich hohe fotochemische Verluste und auch verschiedene Frequenzabhängigkeiten des fotoakustischen Signals, d. h. verschiedene Tiefenprofile der Schwärzung.

c) In bestimmten Gläsern ist die erreichbare Schwärzung (bei konstanter Belichtung im fototropen Prozeß) von der Belichtungsvorgeschichte des jeweiligen Glases schwach, aber doch deutlich meßbar, abhängig; der fotochemische Verlust ist ebenfalls von dieser Vorgeschichte abhängig.

d) Diese Größe der Änderung des Verhältnisses von Extinktion und fotochemischem Verlust hängt von der Temperung des fototropen Glases ab. Mit verschiedenen Temperbedingungen ändern sich also nicht nur Extinktion und fotochemischer Verlust, sondern auch ihr Verhältnis zueinander.

Die Interpretation dieser Beobachtungen führt zu folgender Hypothese zum energetischen Ablauf beim fototropen Prozeß:

Nimmt man an, daß die Energiemenge des fotochemischen Verlustes für „irgendeine“ Reaktion benötigt wird, die proportional zur Extinktion ist, dann erklärt sich so die annähernde Zunahme des fotochemischen Verlustes mit ansteigender Schwärzung beim fototropen Prozeß. Oder anders ausgedrückt: In einem bestimmten Glas wird zum Aufbau eines Silberkolloids, der die Ursache der Schwärzung ist, Energie benötigt. Wenn solche Kolloide wieder abgebaut werden in der Regenerationsphase, dann steht wieder alle Energie zur Verfügung und wird als fotoakustisches Signal abgestrahlt, es existiert kein fotochemischer Verlust mehr.

Wird der fotochemische Verlust direkt mit dem Aufbau und dem Erhalt der Silberkolloide in Zusammenhang gebracht, die allein die Schwärzung verursachen (wenn also nicht noch zusätzliche Anteile atomaren Silbers ohne Kolloidbildung irgendwo herumvagabundieren!), so ist auch die Annahme erlaubt, daß bei gleichem Extinktionsgrad Unterschiede im fotochemischen Verlust u. a. auch Unterschiede in den Kolloiden, ihrer Stabilität, sicher jedoch im Energiebedarf zum Erreichen gleicher Wirkung, signalisieren. (Deswegen haben Änderungen des Verhältnisses von Extinktion und fotochemischem Verlust für diese Betrachtung so große Bedeutung.)

Nun wird beobachtet, daß in Abhängigkeit von der Vorbelichtung sich dieses Verhältnis nicht wesentlich ändert. Aus den Tendenzen der Änderung des Verhältnisses lassen sich Schlußfolgerungen ziehen:

Bei einem hochgetemperten Glas ist der Grad der Kristallinität in der Silberhalogenausscheidung hoch. Mit zunehmender Vorbelichtung wird der fotochemische Verlust kleiner, d. h. mehrmaliges Durchschreiten des fotochemischen Prozesses verringert die nötige Energiemenge, aber auch die Extinktion wird geringer. Der in Bild 11a gezeigten gleichzeitigen Verringerung des fotochemischen Verlustes und der Extinktion für hohe Temperbedingungen steht für

niedrige Temperbedingungen in Bild 11b ein Anstieg sowohl von fotochemischem Verlust als auch von Extinktion gegenüber. Bild 11c legt nahe, daß es sich bei diesen Änderungen offenbar um eine Stabilisierung des Silberkolloidauf- und -abbaus mit zunehmender Anzahl von Belichtungen handelt. Es ist zu erwarten, daß dieser Effekt auch intensitäts- bzw. wellenlängenabhängig ist.

Aussagen über die Kolloidbildung scheinen nur dann möglich zu sein, wenn entweder voll regeneriertes Glas (z. B. 1 h bei 170 °C) untersucht wird oder aber Glasproben so lange belichtet werden, bis sie keine Änderung (Bilder 11a bis c) bei Belichtung zeigen. Eine dritte Möglichkeit ergäbe sich durch die Temperung im stabilen Bereich wie oben gezeigt.

Für die weitere Prüfung wurden voll regenerierte Proben gewählt. Die in Bild 12 gegebenen Daten zeigen daher Zusammenhänge ohne Einfluß einer Vorbelichtung. Mit ansteigender Tempertemperatur von 580 auf 600 °C wächst mit zunehmender Größe der Silberhalogenidausscheidungen die Fototropie, die Extinktion steigt und proportional dazu auch der fotochemische Verlust. Eine weitere Steigerung der Tempertemperatur von 600 auf 620 °C bringt keine Zunahme der erreichbaren Schwärzung bei Belichtung, nur die fotochemischen Verluste steigen noch deutlich. Es wird gegenüber 600 °C verstärkt Energie benötigt, um eine sogar etwas geringere Extinktion zu ermöglichen. Eine weitere Steigerung der Tempertemperatur läßt die erreichbare Extinktion weiter absinken, die fotochemischen Verluste sinken ebenfalls. Es ist jedoch zu beobachten, daß bei dieser hohen Temperatur der Temperung von 620 bis 640 °C für eine gleiche Extinktion immer mehr Energie benötigt wird als für die gleiche Extinktion bei einer niedrigeren Temperatur der Temperung von 580 bis 600 °C.

Daß die Menge an erreichbarer Extinktion temperaturabhängig ist und durch ein Maximum (bei diesem Glas um 605 °C) geht, war vorbekannt. Interessant ist, daß unterhalb des Maximums weniger Energie zum Aufbau der Silberkolloide erforderlich ist als oberhalb. Außerdem fällt auf, daß bei diesem Glas der Energieunterschied zwischen hoher und niedriger Temperatur der Temperung annähernd gleich bleibt. Diese Erscheinung wird mit dem Übergang von mehr ungeordneter Strukturierung zu mehr kristallin geordneter Struktur der Silberhalogenausscheidung in Verbindung gebracht. (In diesem Temperaturbereich liegt die Liquidustemperatur der silberhalogenreichen Phase in der Ausscheidung.) In der kristallinen Umgebung ist der Aufbau des Silberkolloids mit mehr Energiebedarf verknüpft.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus, Düsseldorf, Herrn Prof. Dr. G. Haase, München, Herrn Prof. Dr. G. Busse sowie Herrn Dr. A. Rosencwaig, Freemont, für fruchtbare Diskussionen.

7. Literatur

- [1] Bell, A. G.: Upon the production of sound by radiant energy. *Philos. Mag.*, 5th ser. **11** (1881) S. 510–528.
- [2] Coufal, H.: Acoustic detection of electron spin resonance. *Appl. Phys. Lett.* **39** (1981) S. 215–216.
- [3] Parker, J. G.: Optical absorption in glass: Investigation using an acoustic technique. *Appl. Opt.* **12** (1973) S. 2974–2977.
- [4] Aamodt, L. C.; Murphy, J. C. und Parker, J. G.: Size considerations in the design of cells for photoacoustic spectroscopy. *J. appl. Phys.* **48** (1977) S. 927–933.
- [5] Rosencwaig, A. und Gersho, A.: Theory of the photoacoustic effect with solids. *J. appl. Phys.* **47** (1976) S. 64–69.
- [6] Rosencwaig, A.: Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy. New York: Wiley 1980.
- [7] Görtz, W. und Perkampus, H.-H.: Fotoakustische Bestimmung von Absorptionskoeffizienten an optisch opaken Filtergläsern. Vortrag auf: 15. Bunsenkolloquium „Photo-Akustik-Spektroskopie und ihre Anwendungen“, 14. und 15. Okt. 1982 in Düsseldorf.
- [8] Görtz, W. und Perkampus, H.-H. in: Coufal, H. u. a. (Hrsg.): Photoacoustics, principles and applications. Wiesbaden: Vieweg 1981.
- [9] Gliemeroth, G. und Mader, K. H.: Phototropes Glas. *Angew. Chem.* **82** (1970) S. 421–433. [Ref. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) R72–1149.]
- [10] Bach, H. und Gliemeroth, G.: Über Entmischungen und Fototropie in silberhalogenidhaltigen Gläsern. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 305–314.
- [11] Gliemeroth, G.; Eichhorn, U. und Hölzel, E.: Zur Beeinflussung der Eigenschaften silberhalogenidhaltiger fototroper Gläser. *Glastechn. Ber.* **54** (1981) S. 162–174.
- [12] Perkampus, H.-H.: Pers. Mitt.
- [13] Kirschstein, A.: Untersuchung des Reaktionsverhaltens silberhalogenhaltiger photochromer Gläser im Bereich kleiner relativer Änderungen des spektralen Transmissionsgrades. TU München, Inst. wiss. Photographie, Dipl.-Arb. 1982.
- [14] Gliemeroth, G. und Backes, R.: Einfluß der Lichtintensität auf den Beginn der Silberausscheidung in phototropem Glas. Schott Glaswerke, Mainz, interner Bericht; zugleich Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, Dipl.-Arb. v. R. Backes, 1982.
- [15] Malkin, S. und Cahen, D.: Photoacoustic spectroscopy and radiant energy conversion: theory of the effect with special emphasis on photosynthesis. *Photochemistry Photobiol.* **29** (1979) S. 803–813.
- [16] Lasser-Ross, N.; Malkin, S. und Cahen, D.: Photoacoustic detection of photosynthetic activities in isolated broken chloroplasts. *Biochim. biophys. Acta* **593** (1980) S. 330–341.
- [17] Bults, G.; Horwitz, B. A.; Malkin, S. u. a.: Frequency dependent photoacoustic signals from leaves and their relation to photosynthesis. *FEBS lett.* **129** (1981) S. 44–46.
- [18] Bults, G.; Horwitz, B. A.; Malkin, S. u. a.: Photoacoustic measurements of photosynthetic activities in whole leaves, photochemistry and gas exchange. *Biochim. biophys. Acta* **679** (1982) S. 452–465.
- [19] Malkin, S.; Lasser-Ross, N.; Bults, G. u. a.: Photoacoustic spectroscopy in photosynthesis. In: Akoyunoglou, G. (Hrsg.): Photosynthesis III. Philadelphia: Balaban 1981. S. 1031–1042. 83R1681