

УДК 77.021.11:771.534

Б. А. Сечкарев, Ю. Р. Спирина, Т. Ю. Кожухова, А. П. Проценко

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ МЕРОЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ С ЛАТЕРАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Исследовано влияние различных концентраций мероцианиновых красителей на фотографические свойства плоских микрокристаллов AgBr с латеральной оболочкой AgBrI. Определена общая светочувствительность фотослоев в зависимости от характера адсорбции красителя, на поверхности микрокристаллов при введении красителя после проведения химической сенсibilизации. Показано, что наибольшее увеличение в светочувствительности получено при использовании красителя, способного образовывать j-агрегаты в адсорбируемом состоянии. Получены спектры отражения и спектральная чувствительность спектралносенсibilизированных фотослоев. Установлена связь между спектрами отражения и спектральной чувствительностью фотослоев с исследованными красителями.

Введение

Одним из важных аспектов в современной фотографии является повышение светочувствительности микрокристаллов (МК) AgHal. Для того, чтобы повысить светочувствительность МК, необходимо сформировать предельное потенциальное число мест центров скрытого изображения и увеличить таким образом квантовую эффективность фотопроявления. Локализация скрытого изображения позволяет увеличить фотографический отклик как в собственной области поглощения AgHal, так и в спектральной области.

При химической сенсibilизации (ХС) центры скрытого изображения формируются не селективно на октаэдрической поверхности {111}. С другой стороны, они образуются селективно на кубической {100} поверхности, преимущественно на поверхностных дефектах или на углах и ребрах кубов. В последнем случае образуется ограниченное число центров чувствительности и центров скрытого изображения [1]. В настоящее время в фотографической технологии при изготовлении светочувствительных материалов широко используются плоские микрокристаллы (ПМК) и МК сложной структуры, состава и форм. Как хорошо известно, ПМК имеют 2 параллельных основных {111} поверхности и ребра {100}. Обычная ХС ПМК приводит к неселективному образованию большинства центров чувствительности и центров скрытого изображения по периметру главной поверхности, ребер и углов [2]. Поэтому ПМК нуждаются в специальных методах концентрирования скрытого изображения. Одним из таких методов является введение веществ – модификаторов положения, которые способны контролировать расположение продуктов топохимической реакции. При этом число мест для образования центров чувствительности ограничено, и эффектив-

ность концентрирования центров скрытого изображения увеличивается.

Модификаторами положения являются иодид, тиоцианид, азаинден, меркаптотетразол и j – агрегирующие красители или их комбинации. Все существующие красители способны селективно адсорбироваться на {111}, либо на {100} поверхности, что предотвращает формирование скрытого изображения на {111} или на {100} поверхностях [1]. Также при использовании красителей как модификаторов положения можно получить добавочный прирост чувствительности за счет спектральной сенсibilизации.

Методика эксперимента

Для проведения исследований синтезированы ПМК AgBr с латеральной оболочкой AgBr_{0,96}I_{0,04}. Мелкозернистые эмульсии AgBr и AgBr_{0,96}I_{0,04} синтезировали методом контролируемой двухструйной кристаллизации при температуре 40°C. Для МЗЭ AgBr pBr синтеза поддерживался постоянным и равным 1,4, а для МЗЭ AgBr_{0,96}I_{0,04} – равным 3. ПМК AgBr синтезировали методом физического созревания из мелкозернистой эмульсии при T = 60°C, при pBr = 1. Для получения ПМК с латеральной оболочкой в термостатируемый реактор помещали эмульсию, содержащую ПМК AgBr при температуре 66°C. Устанавливали pBr = 3 – 1M раствором KBr и вводили KSCN (10 % раствор) в количестве 0,4 мл/г Ag. Затем добавляли в реактор мелкозернистую эмульсию AgBr_{0,96}I_{0,04} порциями в 4 приема с интервалом в 10 – 15 мин. Физическое созревание проводили в течение 2 – 2,5 часов при pBr = 1. Затем эмульсию освобождали от водорастворимых солей методом осаждения и диспергировали. После диспергирования в эмульсии устанавливали pBr = 3 и pH = 7.

ХС проводили при T = 60°C. Растворы добавок вводили в перемешивающуюся эмульсию в следующей последовательности: антиуалент КФ-4026 – Na₂S₂O₃ (2,0*10⁻⁵ моль/моль Ag) – KSCN (4,0*10⁻² моль/моль Ag) – H₂SO₄ (1,88*10⁻³ моль/моль Ag).

Спектральную сенсibilизацию (СС) проводили после химической. Эмульсию химически сенсibilизировали до оптимального значения светочувствительности при минимальной оптической плотности вуали. Затем вводили красители так, чтобы его концентрации в эмульсии составляли: 1,0*10⁻⁵, 5,0*10⁻⁵, 1,0*10⁻⁴, 5,0*10⁻⁴, 1,0*10⁻³ моль/моль Ag. Для этого использовали спиртовые рабочие растворы с концентрацией 1,0*10⁻³ моль/л. Пробы выдерживали при постоянной температуре в течение 30 мин. для прохождения реакции адсорбции, и наносили на триацетатную подложку. Пробы отбирали через каждые 15 мин. Время проведения

химической сенсibilизации 1 – 1,5 часа. Выбор красителей для проведения исследований был обусловлен литературными данными по изучению адсорбции красителей на различных типах поверхности микрокристаллов AgBr [1]. Для проведения СС были выбраны следующие красители: 1 краситель,

способный преимущественно адсорбироваться на октаэдрической поверхности МК {111}, 1- способный преимущественно адсорбироваться на кубической поверхности {100} и 1 – способный образовывать протяженные J - агрегаты. Выбранные красители приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики красителей

№ кр.	$\lambda_{\text{пикс}}$ нм	Тип адсорбции	Формула
3980	570	образует на поверхности протяженные J-агрегаты	
4383	504	адсорбируется на поверхности {100}	
3461	570	адсорбируется на поверхности {111}	

Экспонирование химически и спектрально сенсibilизированных образцов осуществляли на сенситометре ФСП-41, измерение оптических плотностей почернения проводили на денситометре ДП-1М. Химико-фотографическая обработка проводилась в стандартных условиях при использовании проявителя УП-2. Затем проводили сенситометрические испытания и определяли основные фотографические характеристики.

Для объяснения полученных результатов по СС были проведены исследования по определению спектров отражения красителей адсорбированных на ПМК с помощью спектрофотометра Spekdord-M40 и определена спектральная чувствительность фотослоев с красителями при помощи спектросенситометра ИСП-73.

Таблица 2

Фотографические характеристики спектрально-сенсibilизированных фотослоев на основе ПМК AgBr с латеральной оболочкой AgBr_{0,96}I_{0,04}

С(кр.), моль/мольAg	№ кр.	Фотографические характеристики		
		S _{0,2}	S _{0,85}	D ₀
0	3980	57	160	0,08
1,0*10 ⁻⁵	..	38	105	0,08
5,0*10 ⁻⁵	..	60	155	0,11
1,0*10 ⁻⁴	..	80	300	0,17
5,0*10 ⁻⁴	..	152	595	0,2
1,0*10 ⁻³	..	91	400	0,57
0	4383	18	59	0,10
1,0*10 ⁻⁵	..	36	34	0,07
5,0*10 ⁻⁵	..	25	70	0,08
1,0*10 ⁻⁴	..	26	78	0,11
5,0*10 ⁻⁴	..	42	31	0,23
1,0*10 ⁻³	..	60	22	0,19
0	3461	57	160	0,08
1,0*10 ⁻⁵	..	49	125	0,21
5,0*10 ⁻⁵	..	52	154	0,21
1,0*10 ⁻⁴	..	64	180	0,21
5,0*10 ⁻⁴	..	81	200	0,19
1,0*10 ⁻³	..	100	331	0,12

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование фотографических характеристик ПМК с латеральной оболочкой, в зависимости от способности красителя адсорбироваться на различных поверхностях микрокристалла, проводилось выбранными красителями с пятью различными концентрациями. Спектральную сенсibilизацию проводили после химической. Фотографические характеристики: светочувствительность по критерию 0,2 ($S_{0,2}$) и 0,85 ($S_{0,85}$), оптическая плотность вуали (D_0) фотослоев на основе ПМК AgBr с латеральной оболочкой $AgBr_{0,96}I_{0,04}$, сенсibilизированных красителями, приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что наибольшей светочувствительности удастся достичь при использовании кр. № 3980, способного образовывать протяженные j-агрегаты. Наибольшее увеличение светочувствительности наблюдается при концентрации $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag ($S_{0,85} = 595$ ед., $S_{0,2} = 153$ ед. при $D_0 = 0,2$ ед.), что соответствует увеличению светочувствительности почти в четыре раза.

Краситель № 4383, преимущественно адсорбирующийся на поверхности {100}, обладает сенсibilизирующим действием. Общая светочувствительность фотослоя, по сравнению со спектрально несенсibilизированным, увеличилась почти в 1,5 раза, при концентрации красителя $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag фотографические характеристики составляют $S_{0,85} = 70$ ед., $S_{0,2} = 25$ ед. и $D_0 = 0,08$ ед., а при концентрации красителя $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag - $S_{0,85} = 78$ ед., $S_{0,2} = 26$ ед. и $D_0 = 0,11$ ед. Кроме того, при малых экспозициях (светочувствительность по критерию 0,2) светочувствительность увеличилась в два раза при концентрации $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag - $S_{0,2} = 42$ ед., $D_0 = 0,2$ ед. и в три раза при концентрации $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag - $S_{0,2} = 60$ ед. при $D_0 = 0,18$ ед.

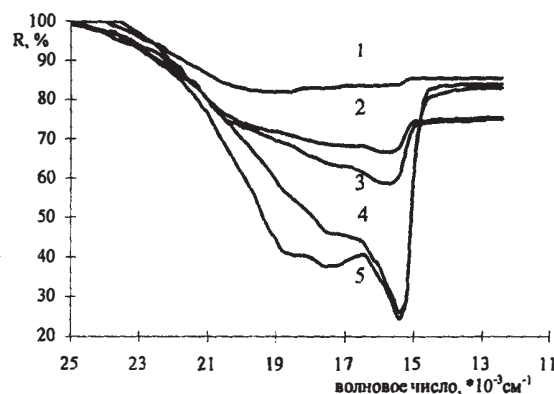
Краситель № 3461, адсорбирующийся преимущественно на октаэдрической поверхности ПМК, увеличивает общую светочувствительность в интервале концентраций от $5,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag. При концентрации красителя в эмульсии $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag наблюдается наибольшая светочувствительность ($S_{0,85} = 331$ ед., $S_{0,2} = 100$ ед. при $D_0 = 0,12$ ед.), что соответствует увеличению светочувствительности вдвое по сравнению с фотослоем без красителя.

Для объяснения полученных результатов, были проведены исследования по определению спектров отражения адсорбированных красителей на приборе Spesord-M40. Спектры отражения для адсорбированного красителя № 3980, 4383 и 3461 на ПМК AgBr с латеральной оболочкой $AgBr_{0,96}I_{0,04}$, введенного после ХС, приведены на рис. 1.

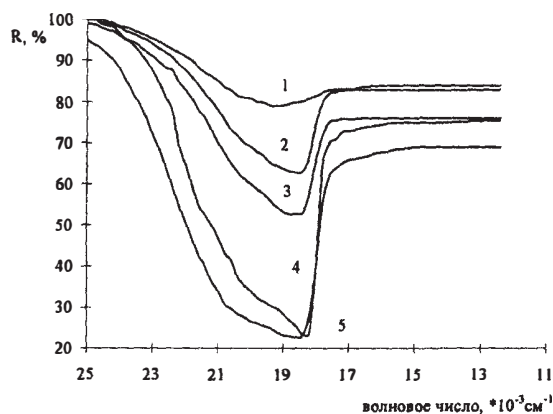
По спектрам отражения установлено, что максимум молекулярного состояния красителя № 3980 (рис. 1 (а), кривая 4) совпадает с максимумом поглощения спиртового раствора красителя и соответствует 570 нм (17600 см^{-1}) (табл. 1). При концентрации красителя $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/моль Ag (рис. 1 (а), кривая 1) появляется максимум поглощения при

660 нм (15200 см^{-1}), соответствующий J-состоянию. При концентрации красителя $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag (рис. 1 (а), кривая 5) появляется максимум при 550 нм (18200 см^{-1}), что соответствует H-состоянию адсорбированного красителя.

а)



б)



в)

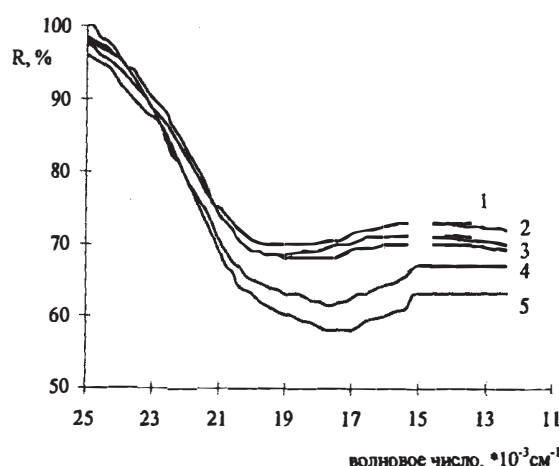


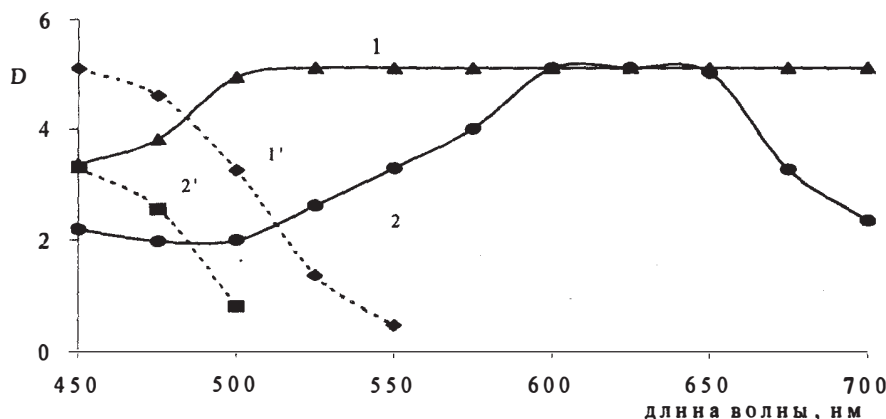
Рис. 1. Спектры отражения красителя № 3980 (а), № 4383 (б) и № 3461 (в) адсорбированного на плоских микрокристаллах $AgBr/AgBr_{0,96}I_{0,04}$. Концентрация красителя в фотослое составляет: 1 – $1,0 \cdot 10^{-5}$, 2 – $5,0 \cdot 10^{-5}$, 3 – $1,0 \cdot 10^{-4}$, 4 – $5,0 \cdot 10^{-4}$, 5 – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag

По спектрам отражения (рис. 1 (б)) установлено, что максимум молекулярного состояния красителя № 4383 выражен незначительно и смещается к 510 нм – 19600 см^{-1} (спиртовой раствор красителя имеет максимум поглощения при 504 нм (табл. 1). Кроме того, в спектре поглощения появляются полосы, соответствующие Н-состоянию – при 485 нм (20000 см^{-1}) и J-состоянию – 550-538 нм.

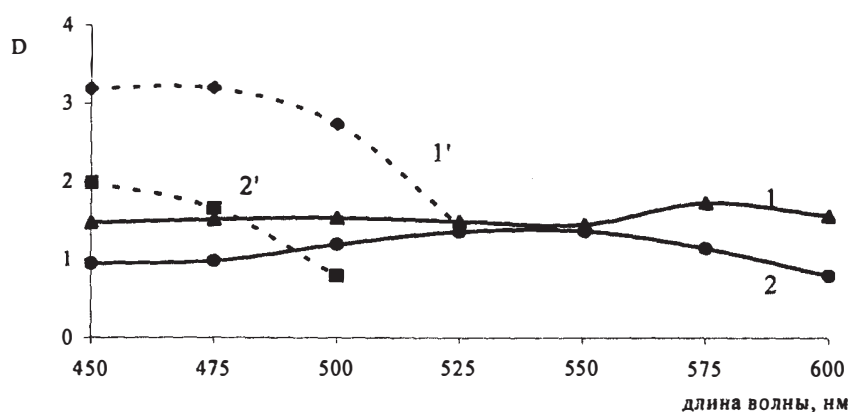
Во всем исследуемом интервале концентраций красителя № 3461 (рис. 1 (в)) наблюдается слабо выраженный максимум поглощения, соответствующий молекулярному состоянию красителя (табл. 1) при 570 нм (17600 см^{-1}).

Для спектрально-сенситивизированных фотослоев с максимальной светочувствительностью получены спектросенситограммы в диапазоне от 400 до 1000 нм, приведенные на рис. 2.

а)



б)



в)

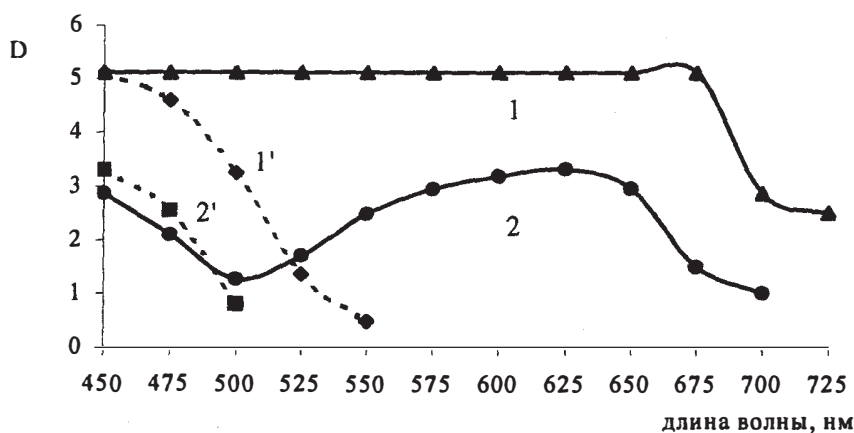


Рис. 2. Зависимость оптической плотности почернения от длины волны действовавшего света на фотослой: а) краситель №3980: 1– $C(\text{кр.}) = 5,0 \cdot 10^{-4}$, $H = 1/3H_0$; 2– $C(\text{кр.}) = 5,0 \cdot 10^{-4}$, $H = 1/9H_0$; б) краситель №4383: 1– $C(\text{кр.}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $H = 1/3H_0$; 2– $C(\text{кр.}) = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $H = 1/9H_0$; в) краситель №3461: 1– $C(\text{кр.}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $H = 1/3H_0$; 2– $C(\text{кр.}) = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $H = 1/9H_0$; а), б) и в) 1'– $C(\text{кр.}) = 0$, $H = 1/3H_0$; 2'– $C(\text{кр.}) = 0$, $H = 1/9H_0$

Из рис. 2 (а) видно, что наблюдается эффект десенсибилизации в собственной области поглощения галогенида серебра. При высоких экспозициях фотослой с красителем № 3980 (рис. 2 (а), кривая 1) поглощает равномерно от 500 до 700 нм, имея предельно промеряемую оптическую плотность почернения. При низких освещенностях (рис. 2 (а), кривая 2), фотослой имеет наибольшую чувствительности при 600-675 нм. Поглощение в области 600-675 нм соответствует адсорбции красителя в J-состоянии (рис. 1 (а), кривая 4). Совокупность этих факторов - расширение области поглощения более чем 700 нм, при максимальной плотности почернения; адсорбция красителя в J-состоянии (известно, что сенсibilизация красителем, адсорбированным в J-состоянии, протекает наиболее эффективно) на поверхности микрокристаллов - привела к увеличению общей светочувствительности фотослоя (табл. 2) в четыре раза большей, чем спектрально несенсибилизированного фотослоя.

При сопоставлении спектра отражения (рис. 1 (б), кривая 3) и спектральной чувствительности (рис. 2 (б), кривые 1 и 2) для красителя № 4383, вводимого в количестве $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag можно заключить, что образование протяженных J - агрегатов на поверхности плоского гетероконтактного микрокристалла усиливает спектральную чувствительность в области от 525 до 575 нм, причем при высоких экспозициях чувствительность к свету с длиной волны 575 нм максимальна во всем исследованном диапазоне длин волн. Для низких освещенностей диапазон максимальной чувствительности смещается немного в коротковолновую область,

к 550 и 525 нм. Наличие же в системе H - состояния красителя, возможно, блокирует центры химической сенсibilизации, адсорбируясь на них, что приводит к рекомбинации дырок красителя с электронами, которые захватываются на центрах чувствительности при поглощении галогенидом в собственной области поглощения. Поэтому, в сравнении с кривыми 1' и 2', соответствующими спектральной чувствительности только химически-сенсibilизированных фотослоев, относительные величины светочувствительности в приведенных единицах оптической плотности (кривые 1 и 2), в собственной области поглощения галогенида серебра значительно ниже, особенно при высоких экспозициях.

Эффект десенсибилизации не проявляется при больших экспозициях при концентрации красителя № 3461 - $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль Ag (рис. 2 (в), кривая 1). Краситель № 3461, адсорбированный в молекулярном состоянии (рис. 1 (в)) на поверхности плоских микрокристаллов расширяет область поглощения до 725 нм, причем спектральная чувствительность значительно увеличивается в области 525-650 нм. при низких освещенностях (рис. 2 (в), кривая 2), что соответствует поглощению красителя также в молекулярном состоянии (рис. 1 (в)).

Литература

1. Бреслав, Ю. А. Частное сообщение / Ю. А. Бреслав. - М., 2002.
2. Maskasky, J. E. Epitaxial selective site sensitization of tabular grain emulsion / J. Imag. Sci. - 1988. - V. 32. - № 4. - P. 160-177.