

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. В. КАЛЬМАНСОН, член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ

**О ФУНКЦИЯХ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ  
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО  
ИЗОБРАЖЕНИЯ**

Оптическая сенсibilизация, так же как химическая, начинается с адсорбции красителей на неоднородной поверхности эмульсионных микрокристаллов. В работе (1) было показано, что одной из функций химических сенсibilизаторов является связывание положительных дырок образующимися на поверхности микрокристаллов адсорбционными комплексами. Важность этой функции вытекает из необходимости устранять рекомбинацию в стадии первичного фотохимического акта, как это следует из уравнения:  $Br^- + h\nu \rightleftharpoons Br^0 + e^-$ . Это подтверждено в опытах (2) «регенерации» поверхностной и глубинной светочувствительности эмульсий, подвергавшихся обработке бромной водой («бромированию») и последующему воздействию растворами триэтанолamina (ТЭА) и других аминов.

В связи с этим представлялось важным выяснить поведение оптических сенсibilизаторов при образовании скрытого изображения, причем было желательно показать, с одной стороны, влияние сенсibilизаторов красителей на коротковолновую («собственную») светочувствительность, а с другой — на возникновение длинноволновой («примесной») светочувствительности. Для исследования применялась нормальная AgBr-эмульсия. В опытах оптической сенсibilизации были изучены следующие цианиновые красители: I — 1,1'-диэтил-2,2'-хинокарбоцианинхлорид (пинацианол; поглощение в  $C_2H_5OH$  —  $\lambda$  607 мμ); II — 3,3'-диэтилтиадикарбоцианиниодид ( $\lambda$  653 мμ); III — 3,3'-диэтил-10-метилтиадикарбоцианиниодид ( $\lambda$  651 мμ); IV — 1,1'-дифенил-3,3'-диэтил-5,5'-дикарбоэтоксимидикарбоцианиниодид ( $\lambda$  622 мμ); V — бис-[1-фенил-3-метилпиразолоно-(5)]-пентаметиноксанин ( $\lambda$  626 мμ); VI — 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианиниодид ( $\lambda$  762 мμ).

Сенсibilизация осуществлялась купанием (2 мин. при 10°) в водно-спиртовом (1:1) растворе (8—20 мл на 100 мл раствора красителя 0,1:1000 в  $C_2H_5OH$ ); сушка — 20 мин. Для выяснения функций сенсibilизаторов применялся ранее разработанный (2) метод предварительного (до сенсibilизации) бромирования: пластинки с опытной эмульсией обрабатывались 15 мин. при 20° раствором бромной воды (0,02 N). После бромирования для удаления избытка брома применялась промывка: в проточной воде (20 мин.),

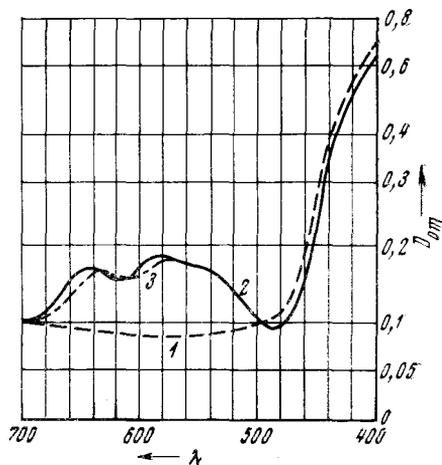


Рис. 1. Спектральные кривые обработанных пинацианолом слоев: 1 — к; 2 — б + кр; 3 — к + кр

5 мин. в 10% растворе метабисульфата калия или в 0,1 M кислотном растворе пирокатехина и 3 раза по 5 мин. в  $5 \cdot 10^{-3}$  M растворе бромистого калия. Полнота удаления избыточного брома, который может разрушить краситель, проверялась путем сравнения спектров в отраженном свете (полученных на спектрофотометре СФ-10) пластинок — контрольной и бромированной, обработанных раствором инициатора; при этом наблюдалось практически полное сходство спектральных кривых (см. рис. 1), что указывает на одинаковую концентрацию красителя в обоих слоях.

Т а б л и ц а 1

Сенсибилизир. красители	Обработка эмульсионных слоев *	Эффект		Сенсибилизир. красители	Обработка эмульсионных слоев *	Эффект	
		при $\lambda < 570$ м $\mu$	при $\lambda > 570$ м $\mu$			при $\lambda < 570$ м $\mu$	при $\lambda > 570$ м $\mu$
I, II, III	к	+	—	IV (высокоосновный) V (кислотный)	б + кр	+	+
	б	—	—		б + г + кр	+	+
	к + кр	+	+				
	б + кр	+	—		б + кр	+	—
	б + г	+	—		б + г + кр	+	—
	б + г + кр	+	+				

\* Здесь и на рис. 1—3: к — контрольный, б — бромированный, кр — краситель, г — гидразин.

Для «регенерации» светочувствительности после бромирования применялась дополнительная обработка в растворе гидразина ( $10^{-3}$  M  $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ; рН 10, 17; 20°; 10 мин.). При сенситометрировании пластинки проявлялись поверхностным и в некоторых опытах также глубинным проявителем, причем экспонирование производилось в стандартных условиях — выдержка  $1/10$  сек. Разделение спектральных зон ( $\lambda < \lambda > 570$  м $\mu$ ) осуществлялось светофильтрами (СЗС-22 и ОС-13).

Полученные результаты представлены в табл. 1, в которых отрицательный эффект (отсутствие скрытого изображения — характеристическая имеет вид прямой, параллельной оси  $\lg H$ ) обозначен знаком минус.

На рис. 2 приведены характеристические кривые, для красителя I при поверхностном проявлении и красителя II при глубинном проявлении; на рис. 3 — для красителей IV и V при поверхностном проявлении. Подобные результаты были получены также на липмановской AgBr-эмульсии.

Из приведенных данных видно, что при коротковолновой экспозиции ( $\lambda < 570$  м $\mu$ ) отрицательный эффект наблюдается лишь у бромированных слоев без дополнительной обработки. Это указывает на отсутствие фотоэлектронов в зоне проводимости: бром уничтожает бромакцепторную способность желатины и окисляет примесные центры, также обладающие этим свойством, — все это ведет к рекомбинации «положительных дырок» с электронами в первичном фотохимическом акте. Характерным для коротковолновой экспозиции является регенерация у бромированных слоев поверхностной и глубинной светочувствительности под действием всех изученных сенсибилизирующих красителей, что происходит вследствие их способности связывать положительные дырки, так же как это наблюдается при обработке гидразином.

При длинноволновой экспозиции ( $\lambda > 570$  м $\mu$ ) отрицательный эффект существует также у контрольных и у бромированных слоев, подвергнутых дополнительной обработке гидразином. В этих случаях длинноволновая светочувствительность столь мала, что при принятых условиях сенситометрирования не может быть обнаружена. Вместе с тем следует подчеркнуть, что важной особенностью при действии красителей I, II и III является отсутствие эффекта оптической сенсибилизации у бромированных слоев и его появление после их предварительной обработки гидразином.

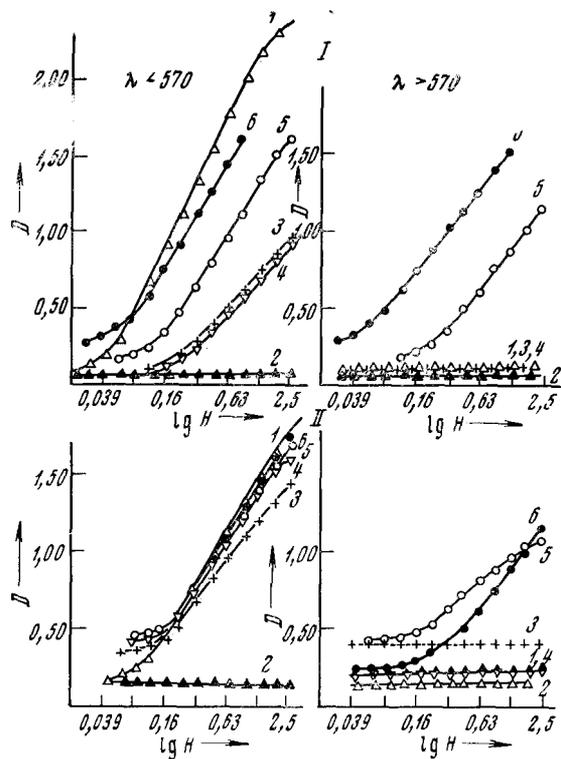


Рис. 2

Рис. 2. Характеристические кривые: I — краситель I, поверхностное проявление; II — краситель II, глубинное проявление. 1 — к; 2 — б; 3 — б + г; 4 — б + кр; 5 — б + г + кр; 6 — к + кр

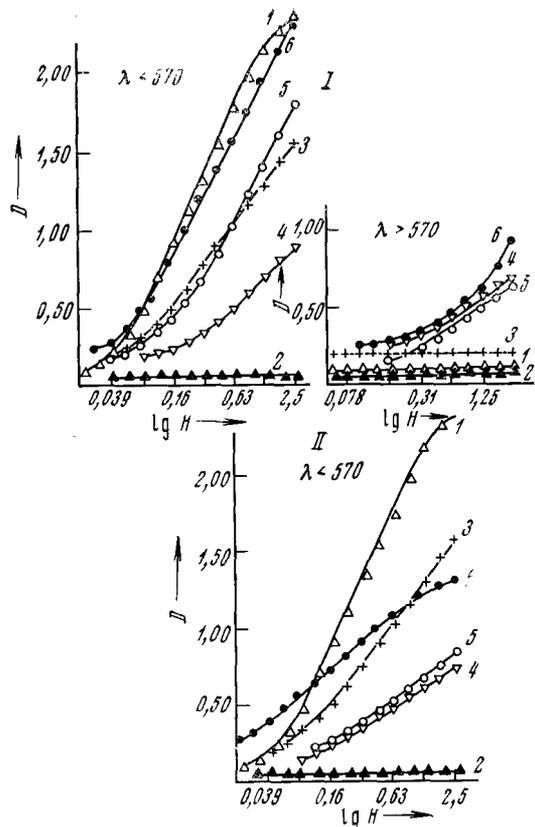


Рис. 3

Рис. 3. Характеристические кривые (поверхностное проявление): I — краситель IV; II — краситель V. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

Так как при этом происходит восстановительная сенсibilизация, то отсюда следует, что эффект оптической сенсibilизации под действием этих красителей возникает лишь при наличии серебряных примесных центров. Здесь следует заметить, что десорбция раствором КВг избыточного (непрореагировавшего) гидразина не устраняла эффекта оптической сенсibilизации, что подтверждает образование примесных центров. Аналогичным свойством обладают триэтанолламин и тиомочевина<sup>(3)</sup>.

Из работ Е. А. Кириллова<sup>(4, 5)</sup> известно, что серебряные примесные центры обладают фотоэлектрическими свойствами; кроме того, было установлено<sup>(6-8)</sup>, что длинноволновая светочувствительность оптически несенсibilизированных эмульсий является примесной, т. е. донорами электронов здесь служат примесные центры. Следовательно, образование скрытого изображения в длинноволновой области под действием оптических сенсibilизаторов типа I, II и III вызвано не инжекцией электронов, а передачей энергии их возбужденными молекулами. Иными словами, такие красители используют эффект химической сенсibilизации — они «накачивают» энергию в эмульсионные микрокристаллы, которая «приводит в действие» примесные центры. Тем самым они во много раз усиливают длинноволновую светочувствительность, созданную химической сенсibilизацией.

Наряду с этим, один из изученных красителей (IV — высокоосновный) показал, что вызываемая им оптическая сенсibilизация является, по всей вероятности, результатом инжекции электронов. Это видно из опыта его действия на бромированный слой, в котором сразу, т. е. в отсутствие примесных центров, появляется длинноволновая светочувствительность, которая практически не усиливается при действии гидразина (см. рис. 3). Следовательно, у этого красителя при возбуждении его молекул светом проявляется электронодонорная функция.

Кроме описанных двух типов оптических сенсibilизаторов, было изучено действие «кислотного» (V) и вуалирующего (VI) красителей. Первый из них вовсе не давал длинноволнового сенсibilизирующего эффекта ни в контрольном слое, ни в бромированном после предварительной обработки гидразином. Это связано, вероятно, с условиями сенсibilизации купанием и десенсibilизирующим свойством («улавливанием» фотоэлектронов), которое подавляет сенсibilизирующую функцию. Второй краситель обладал сильным вуалирующим свойством, т. е. темновой электронодонорной способностью.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что красители, в зависимости от их физико-химической природы, могут вызывать оптическую сенсibilизацию двояким путем — одни по механизму передачи энергии с непосредственным использованием примесных центров как доноров электронов, другие же по механизму инжекции электронов в эмульсионные микрокристаллы.

Авторы приносят благодарность чл.-корр. АН СССР И. И. Левкоеву за рекомендацию и предоставление красителей, а также за обсуждение результатов.

Поступило  
10 X 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. A. Michailova, J. L. Broun, K. W. Tschibissow, *Wissenschaftl. Photogr. Intern. Konf. Köln, 1956, S. 241.* <sup>2</sup> Э. В. Кальмансон, К. В. Чибисов, ДАН, 198, 120 (1971). <sup>3</sup> J. L. Broun, K. W. Tschibissow, *Zs. wiss. Photogr.*, 58, 134 (1964). <sup>4</sup> Е. А. Кириллов, Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра, Изд. АН СССР, 1954; Е. А. Кириллов, *Zs. wiss. Photogr.*, 50, 1, 253 (1955). <sup>5</sup> A. B. Goldenberg, A. N. Latyshev et al., *J. Phot. Sci.*, 16, 89 (1968). <sup>6</sup> Ж. Л. Броун, Е. А. Кириллов, К. В. Чибисов, ДАН, 149, 353 (1963). <sup>7</sup> Ж. Л. Броун, Б. Г. Варшавер и др., *Журн. научн. и прикл. fotogr. и кинематогр.*, 9, 38 (1964). <sup>8</sup> А. Б. Пятницкая, там же, 13, 4 (1968).