

В. К. Калентьев, Б. Г. Хаятов, Ю. А. Бреслав,
Р. И. Крикуненко

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ОДНОРОДНЫМИ Т-КРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА (ОБЗОР).

VIII. ПОВЕРХНОСТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ И СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ Т-КРИСТАЛЛОВ

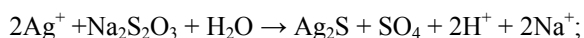
Ключевые слова: плоские микрокристаллы (Т-кристаллы), фотографическая эмульсия, галогениды серебра(I), спектральная сенсibilизация, химическая сенсibilизация, однородные микрокристаллы, механизм кристаллизации.

Проведен ретроспективный анализ основных направлений исследований и технологических разработок, связанных с изучением плоских микрокристаллов галогенидов серебра(I) AgHal и развитием технологии их синтеза. Рассмотрена также специфика химической сенсibilизации плоских микрокристаллов и её связь со спектральной сенсibilизацией.

Keywords: plane micro-crystals (T-crystals), photographic emulsion, silver halides, spectral sensitisation, chemical sensitisation, homogeneous micro-crystals, mechanism of crystallization.

The retrospective analysis of main routes of researches and the technologies connected with research of plane micro-crystals of silver(I) halides AgHal and technology of their synthesis. Specificity of a chemical sensitisation of plane micro-crystals and its communication with a spectral sensitisation has been considered, too.

Классическая химическая сенсibilизация заключается в том, что на конечной стадии синтеза фотографической эмульсии в неё вводят химические сенсibilизаторы, среди которых важнейшим является тиосульфат натрия. Сенсibilизация заключается в проведении топохимической реакции:



в результате которой на поверхности МК AgHal образуются кластеры $(\text{Ag}_2\text{S})_n$. Эти кластеры, называемые центрами светочувствительности, выполняют функцию акцептирования фотоэлектронов и места локализации центров скрытого изображения. Установлено также, что введение в эмульсию также солей золота, например, HAuCl_4 , приводит к образованию более эффективных центров светочувствительности типа $(\text{Au}_2\text{S})_n(\text{Ag}_2\text{S})_m$. Несмотря на то, что соединения золота как химический сенсibilизатор известны давно (Козловский, Агфа-Геверт, 1939) вопрос о составе и структуре центров светочувствительности всё ещё остаётся дискуссионным.

Одним из наиболее важных аспектов текущей фотографической практики является ограничение числа потенциальных центров скрытого изображения на одном МК. В идеальном случае следует попытаться сконцентрировать скрытое изображение на единственном центре светочувствительности на каждом микрокристалле. Тогда квантовая эффективность детектирования будет максимальной и фотографический отклик как в области собственного поглощения AgHal, так и в области спектральной сенсibilизации будет оптимальным. Клайн и Мойсар [3] установили, что химическая сенсibilизация тиосульфатом натрия протекает неселективно на октаэдрической {111} поверхности МК AgHal, и на {111} образуется большое количество центров светочувствительности и центров скрытого

изображения. С другой стороны, химическая сенсibilизация тиосульфатом натрия протекает селективно на кубической {100} поверхности МК, предпочтительно на углах и рёбрах кубов. В этом случае образуется ограниченное число центров светочувствительности и центров скрытого изображения. Они нашли, что светочувствительность октаэдров AgHal существенно ниже, чем кубов. Хотя число центров светочувствительности (ЦСЧ) на кубах существенно ниже, чем на октаэдрах, дальнейшее уменьшения числа центров на один МК может привести к дальнейшему увеличению светочувствительности.

Как было установлено Мифуне и Такада [1], адсорбция красителей - спектральных сенсibilизаторов на тетраоктаэдрических ({100}+{111}) МК AgBr (отношением поверхностей {100}/{111}=1:4) до начала химической сенсibilизации может уменьшать число ЦСЧ (рис. 1,2).

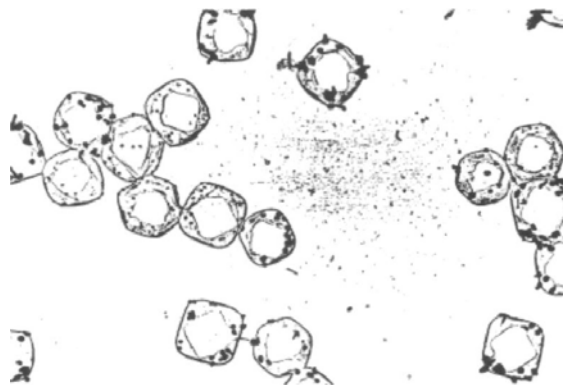


Рис. 1 - Без красителя центры скрытого изображения образуются на {111} поверхности

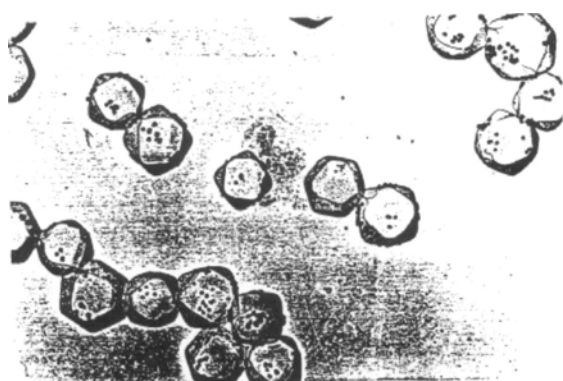


Рис. 2 - С адсорбированным красителем центры скрытого изображения образуются на {100} поверхности

Как показано Мифуне и Такада [1], если необходимо формировать ЦСИ исключительно на [100] гранях тетрадекаэдрических МК, то грани [111] должны быть блокированы адсорбцией красителей на последних. Краситель дезактивирует поверхность {111} для топохимических реакций химической сенсibilизации.

Мифуне и Такада изучали красители, которые способны к селективной адсорбции либо на гранях [100] либо на гранях [111]. Вещества, способные управлять топографией ЦСИ, были названы контролёрами центров (site directors). Красители - site directors, применённые Мифуне и Такада, приведены в таблице 1 (А и Б).

Таблица 1А - Селективная адсорбция красителей на гранях [111]

Формула красителя	Доля адсорбированного красителя от общего количества введённого красителя, %	
	на [100]	на [111]
Dye 2	5	95
Dye 6	0	100
Dye 8	0	100
Dye 10	5	95

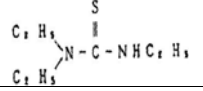
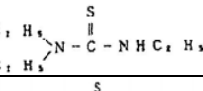
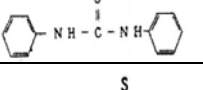
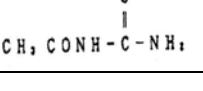
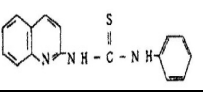
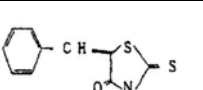
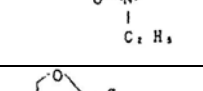
Таблица 1Б - Селективная адсорбция красителей на гранях [100]

Формула красителя	Доля адсорбированного красителя от общего количества введённого красителя, %	
	на [100]	на [111]
Dye A	100	0
Dye E-1	98	2
Dye E-2	100	0
Dye E-3*	75	25
Dye E-7	100	0
Dye E-11	100	0
Dye E-13	96	4
Dye E-14	100	0

Другой интересный и фундаментальный результат был также получен Мифуне и Такада [1]. Они установили, что различные химические сенсibilизаторы, содержащие лабильную серу, могут селективно образовывать центры

светочувствительности на различных местах кристаллической поверхности. Такие химические сенсibilизаторы действуют как самоконтролеры центров (self site directors), как это показано в таблице 2. Из данных табл.2 также следует, что селективное образование скрытого изображения на гранях [100] приводит к значительному увеличению чувствительности.

Таблица 2 - «Самоконтролеры» (self site directors) центров скрытого изображения

Химический сенсibilизатор	Количество моль/моль Ag	Место центров проявления Изображения	Светочувствительность, отн. ед.
Тиосульфат натрия	$1,6 \times 10^{-5}$	на [111]	100
	8×10^{-6}	на [100]	795
	$1,6 \times 10^{-5}$	на [100]	---
	8×10^{-6}	на [100]	890
	2×10^{-6}	на [100]	---
	8×10^{-6}	на углах [100]	630
	$1,6 \times 10^{-5}$	на рёбрах [100] и немного на [111]	570
	2×10^{-5}	на углах [100]	---

Суперсенсibilизирующее действие self site directors как химических сенсibilизаторов и site directors как спектральных сенсibilизаторов даёт минимальное число центров проявления и оптимальную светочувствительность.

Хорошо известно, что ПМК AgBr имеют две основные параллельные плоскости {111} и боковые рёбра {100} или {110}, как это показано на рис. 3

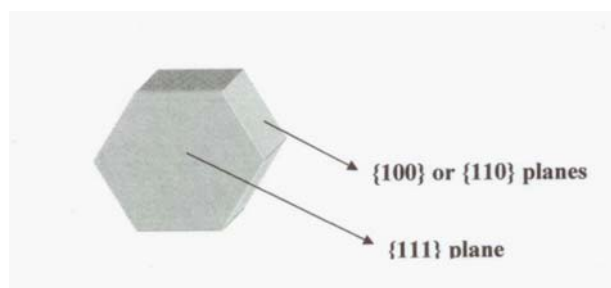


Рис. 3 - Огранка ПМК AgBr

Обычная химическая сенсibilизация ПМК AgBr ведёт к неселективному образованию центров светочувствительности и центров скрытого изображения, располагающихся случайным образом на периферии главных плоскостей, рёбрах и углах. Поэтому химическая сенсibilизация Т-кристаллов также нуждается в специальных методах концентрирования скрытого изображения на ограниченном числе поверхностных центров. Как и в случае изометрических МК, предпочтительно концентрировать скрытое изображение на латеральных {100} или {110} поверхностях и для этой цели использовать site directors. По-видимому, Маскаски первым ввёл термин site director для обозначения соединений, способных контролировать локализацию отложения продуктов топохимических реакций на поверхности ПМК. Можно отметить, что в русском языке аналогичного термина не существует.

В настоящее время термин «site director» распространён на четыре явления:

- преднамеренную и контролируемую локализацию продуктов химической сенсibilизации (центров светочувствительности) на определенных местах поверхности МК AgHal;
- контролируемую адсорбцию спектрально-сенсibilизирующих красителей для селективной их J-агрегации [8];
- контролируемый рост МК AgHal в определённых кристаллографических направлениях для того, чтобы получать морфологически нестабильные кристаллографические формы - икоситетраэдры {211}, триоктаэдры {311}, тетрагексаэдры {410}, Т-кристаллы AgCl и т.п. – как модификаторы роста [report];
- контролируемый эпитаксиальный рост AgCl по углам или рёбрам Т-кристаллов AgBr [4].

Преднамеренная и контролируемая локализация центров светочувствительности

Топохимические реакции приводят к образованию на поверхности смешанных центров (Ag_2S , AgAuS , Au_2S , Ag_n), используемых как ловушки фотоэлектронов и центры образования скрытого изображения и его концентрирования. Их можно рассматривать как микролокализованную эпитаксию сульфидов благородных металлов и металлического серебра, прежде всего на протяжённых дефектах поверхности AgHal. Такой представляется неселективная микроэпитакия на Т-кристаллах чистого бромида серебра. Введение соединений - site directors до начала химического созревания может блокировать определённые места кристаллической поверхности, потенциально способной к микроэпитакии продуктов химической сенсibilизации. В этом случае число центров микроэпитакии ограничивается и возрастает эффективность концентрирования скрытого изображения. Эффективными site directors являются иодид на поверхности, тиацианины, азиандены,

меркаптотетразолы, J-агрегирующие красители и их комбинации. Site directors могут быть введены в фотографическую эмульсию на различных стадиях её изготовления:

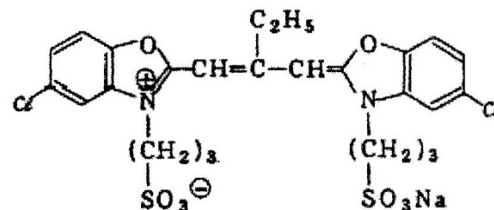
- до начала ядрообразования МК AgHal [9-16],
- после окончания ядрообразования и в процессе роста МК [17-24],
- до стадии удаления водорастворимых солей [25],
- в процессе удаления водорастворимых солей [26],
- до начала химической сенсibilизации [27-40]

и т.д. Однако, введение красителей как site directors в процессе кристаллизации имеет ограничения. Краситель должен иметь способность пересаживаться на поверхности растущего МК так, чтобы всегда оставаться на поверхности. Сильно адсорбирующиеся красители могут зарастиваться внутрь МК. С другой стороны, введение site directors в процессе роста МК может вызывать нарушение нормального роста из-за селективной их адсорбции. Введение красителей на стадии роста Т-кристаллов ведёт к резкому ухудшению однородности ПМК и к появлению большого числа неплоских МК. Кроме того появляется большой разброс в толщинах ПМК. Большинство исследователей пришли к согласованному решению, что наилучшим способом введения site directors является добавления их до начала химической сенсibilизации. Согласно Метокки с сотр. [26] краситель-site director может быть введён с раствором добавочной желатины. В этом случае краситель полностью адсорбируется, чувствительность повышается и снижается остаточная прокраска красителем. Также предпочтительно для лучшей адсорбции красителя увеличивать рВг и снижать рН до 5,4-5,8 [33], либо перед непосредственным введением красителя или в процессе химической сенсibilизации [27]. Предполагается, что таким путём активизируется поверхность для адсорбции и топохимических реакций. Для этих целей возможно также вводить AgI или AgBr Липпмановские эмульсии, на которых предварительно адсорбируется краситель или другой site director [27, 29, 41]. Красители как site directors широко применяются компаниями Кодак [41], Агфа [42], Фудзи [33, 43], и Коники [29].

Установлено, что чем больше размер ПМК, тем выше эффект site directing. Фудзи [45] и Агфа-Геверт [46] предложили другие композиции site directing. Они предложили использовать соли щелочноземельных металлов – CaCl₂ и CaBr₂ (Фудзи) и MgSO₄ и CaSO₄ (Агфа-Геверт) в сочетании с J-агрегирующимся красителем, предпочтительно сенсibilизирующем в зелёной части спектра. Агрегирующиеся красители можно использовать с суперсенсibilизаторами [29] или цветными компонентами [37]. Введение иодида совместно со спектральными сенсibilизаторами до начала химической сенсibilизации начало широко применяться. Механизм действия иодида неясен полностью. Штайгер с соавт. [8] показали, что иодид первым адсорбируется на всех поверхностных дефектах при концентрациях не более 0,06 мол.%. При больших концентрациях иодид может адсорбироваться

не селективно на поверхности {111}. Иодид стимулирует агрегацию спектрально-сенсibilизирующих красителей, для красителя следующей формулы:

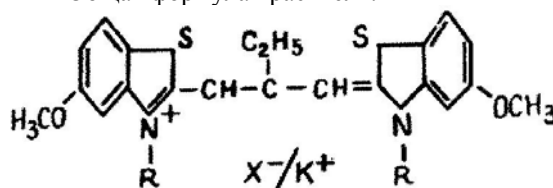
Краситель F



Краситель F имеет мономерную форму при 522±5 нм (адсорбированное состояние), при 496±1 нм (в растворе) и димерную форму при 491±5 нм (адсорбированное состояние), 550±5 нм (адсорбированное состояние). Известно, что фотохимическая активность тем выше, чем выше степень J-агрегации красителя.

Оптимальная концентрация иодида и для стимулированной агрегации красителя и для site directing меньше 0,10 мол.%. Эффект поверхностного иодида тем меньше, чем выше концентрация иодида, введённого внутрь МК при их росте. Бреслав Ю. с сотр. установили, что эффективность J-агрегации зависит от заряда молекул красителя [46]. Например, J-агрегация катионных (1), бетаиновых (2) и анионных (3) красителей различна.

Общая формула красителя:



№ красителя	R	X ⁻	K ⁺
1	C ₂ H ₅	I ⁻	-
2	C ₂ H ₅ и (CH ₃) ₃ SO ₃ ⁻	-	-
3	(CH ₃) ₃ SO ₃ ⁻	-	C ₆ H ₅ N ⁺ H

Красители были адсорбированы на монодисперсных ПМК (d=1,1 м, h=0,15 м, C_v=20%) с различным содержанием иодида от 0 до 30 мол.%. Иодид был однородно распределён в МК. Из анализа спектров отражения красителей можно сделать следующие выводы:

- J-агрегация бетаиновых (2) и анионных (3) красителей практически не зависит от концентрации иодида. Иодид влияет только на соотношение мономерных и димерных форм.
- J-агрегация катионных красителей (1) сильно зависит от концентрации иодида и иодид стимулирует J-агрегацию как при малых, так и при больших его концентрациях.

Изотермы адсорбции показали, что катионные красители (1) имеют тенденцию адсорбироваться главным образом на поверхностях, обогащенных иодидом. Было также установлено,

что катионные красители защищают Т-кристаллы от рекристаллизации и округления углов при физическом и химическом созревании. Следовательно, катионные красители прежде всего являются site directors. Эта точка зрения подтверждается различными патентными данными. Понятно также, что адсорбция катионных красителей зависит от рAg эмульсии и концентрации ионов серебра на поверхности МК. Наилучшие результаты получены для композиции иодид + тетраазиоинден + J-агрегирующий краситель.

Согласно Брингли и Брианту [47] выбор site directors для ПМК, имеющих предпочтительную огранку [111], ограничен. Например, хотя поверхностный иодид может быть пригоден для многих фотографических целей, он, тем не менее, замедляет скорость проявления. Поэтому для эмульсий, предназначенных для скоростного проявления (время обработки от сухого до сухого слоя не более 60 сек) поверхностный иодид следует полностью исключить.

Таким образом, в каждом конкретном случае выбор site directors является компромиссом различных обстоятельств.

Заключение и выводы

Прикладные исследования ПМК AgHal и развитие технологии их синтеза, химической и спектральной сенсibilизации осуществляются уже более 30 лет. Накоплен огромный массив информации, состоящий из более чем 5000 патентов и более 1500 научных публикаций. Информация анализировалась и представлялась в ряде обзоров, ссылки на которые приведены в разделах «Литература». Цель настоящего обзора дать ретроспективный анализ основных направлений исследований и технологических разработок, обеспечивших значительный прогресс фотоэмульсионной технологии последних лет. Основное внимание авторы уделили кардинальным вопросам формирования особо однородных плоских микрокристаллов AgHal и формирования сенситометрических характеристик этих кристаллов путём создания ПМК с латеральными оболочками различного галогенидного состава, путём введения фотохимически активных допантов и внутрикристаллических кластеров, увеличивающих эффективность фотографического процесса. Рассмотрена также специфика химической сенсibilизации ПМК и её связь со спектральной сенсibilизацией.

Следует отметить, что обзор в основном отражает основные направления исследований и технологических разработок. В обзоре не отражены многообразные рутинные стадии и приёмы изготовления фотографических эмульсий, неспецифичные для фотографических эмульсий с ПМК. Их описание можно найти в работах [48,49].

Настоящая статья подготовлена в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 13G25.00.75).

Литература

1. EPA 0302 528 Fuji Photo Co.- A2 -1989. A3- 1990. B1 - 1994.
2. Japan pat. JP-A 62-141112
3. Japan pat. JP-A 61-133941
4. Japan pat. JP-A 59-9153
5. Japan pat. JP-A 58-28738
6. Japan pat. JP-A 62-7040
7. Japan pat. JP-A 61-311131
8. Steiger, S.N./S.N Steiger, W.R. Aebisher, J. J. Haselbach// Imaging Sci. 1991.- V.35. - P.1.
9. US pat. 2 735 766. Eastmen Kodak. – 1956.
10. US pat. 3 628 960. Agfa-Gevaert. – 1968.
11. US pat. 4 183 756. Eastmen Kodak. – 1989.
12. US pat. 4 225 666. Eastmen Kodak. – 1980.
13. US pat. 4 683 193. Fuji Photo Co.
14. Japan pat. JP-A 1367749/85. Fuji Photo Co.
15. Japan pat. JP-A 210345/61. Fuji Photo Co.
16. Japan pat. JP-A 249053/61. Fuji Photo Co.
17. US pat. 2 735 766. Agfa-Gevaert. - 1956
18. US pat.3 628 960, Agfa-Gevaert. – 1968.
19. US pat.4 183 756. Agfa-Gevaert. – 1980.
20. US pat. 4 225 669. Eastmen Kodak. – 1980.
21. Japan pat. JP-A 26589/80
22. Japan pat. JP-A 1811421/83. Fuji Photo Co
23. Japan pat. JP-A 103149/86. Konica
24. Japan pat. JP-A 196238/86. Fuji Photo Co.
25. US pat. 4 828 972. Fuji Photo Co. – 1989.
26. US pat. 4 925 783. Konica. – 1990.
27. US pat. 4 439 520. Eastmen Kodak. – 1981.
28. US pat. 4 425 426. Eastmen Kodak. – 1981.
29. US pat. 6 045 984. Konica. – 2000.
30. US pat. 6 312 882. Agfa-Gevaert. – 2001.
31. US pat. 5 935 774. Eastmen Kodak. – 1999.
32. US pat. 5 576 168. Eastmen Kodak. – 1999.
33. US pat. 5 238 806. Fuji Photo Co. – 1993.
34. EPA 0 588 313. Konica. – 1994.
35. EPA 0 562 476. Konica. – 1996.
36. EPA 0 556 413. Konica. – 1993.
37. EPA 0 540 656. 3M. – 1994.
38. EPA 0 301 508. Fuji Photo Co. - A1-1989. A2-1990. A3-1994.
39. EPA 1 045 283. Agfa-Gevaert. - 2000.
40. EPA 1 045 282. Agfa-Gevaert. – 2000.
41. US pats. 5 550 014. Fuji Photo Co. – 1996.
42. US pat. 6 312 882. Agfa-Gevaert. – 2001.
43. US pat. 5 230 995. Fuji Photo Co. – 1993.
44. US pat. 5 141 846. Polaroid Corp. – 1992.
45. US pat. 5 130 212. Fuji Photo Co. – 1992.
46. Breslav, Yu.A. Surface properties of silver halide emulsion crystals/ Yu.A. Breslav, L.V Kolesnikov//Journ. Photogr. Sci. – 1991. - Vol.39. – C. 2-10.
47. US pat. 5 935 774. Bringley C.C., Bryant F. – 1999.
48. Research Disclosure. – 1983. No.225. P.261-264.
49. US pat. 4 414 310. Process for the preparation of high aspect ratio silver bromide emulsion/ Daubendiek R.L. , Strong R.W. – 1983.