

Химические проблемы инфракрасной сенсibilизации фотографических материалов

Б.И.Шапиро

*Научно-исследовательский и проектный институт химико-фотографической промышленности
125167 Москва, Ленинградский просп., 47, факс (095) 157–6690*

Рассмотрены механизмы спектральной сенсibilизации галогенидов серебра инфрахроматическими красителями. Сделан вывод, что эффективность спектральной сенсibilизации определяется не столько первичным актом переноса электрона от фотовозбужденного красителя на AgHal, сколько вторичными темновыми реакциями окисления образовавшихся атомов серебра — так называемыми процессами самодесенсibilизации красителей, в которых инфракраситель играет роль катализатора. Показано, что процессы суперсенсibilизации инфракрасных фотоматериалов представляют собой ингибирование реакций самодесенсibilизации красителей. Проведена классификация суперсенсibilизаторов по механизму ингибирования на суперсенсibilизаторы 1-го и 2-го рода. Применение суперсенсibilизаторов 1-го и 2-го рода приводит к супераддитивному росту светочувствительности. Современные методы суперсенсibilизации позволили разработать новое поколение инфракрасных пленок с улучшенными фотографическими показателями. Например, светочувствительность инфракрасной пленки с максимумом сенсibilизации 1060 нм увеличена в 100 раз. Показана возможность спектральной сенсibilизации вплоть до 1500 нм.

Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	278
II. Проблема «дефицита» энергии	279
III. Десенсibilизация галогенидов серебра красителями	281
IV. Самодесенсibilизация красителей	284
V. Процессы суперсенсibilизации как ингибирование самодесенсibilизации красителей	286
VI. Самосуперсенсibilизация инфракрасителей	299
VII. Заключение	301

I. Введение

Спектральная сенсibilизация галогеносеребряных (AgHal) фотографических материалов является одним из немногих примеров высокоэффективного рукотворного процесса спектральной сенсibilизации. Открытие спектральной сенсibilизации галогенидов серебра органическими красителями (Кр) относится к числу важнейших событий в истории фотографии. Оно было сделано в 1873 г. профессором Германом Вильгельмом Фогелем.¹ За 120-летнюю историю своего развития процесс спектральной сенсibilизации доведен до весьма высокого уровня совершенства. Достаточно сказать, что относительный квантовый выход спектральной сенсibilизации в видимой области спектра близок к единице, т. е. фотографическая эффективность квантов, поглощаемых красителем, равна эффективности квантов, поглощаемых решеткой AgHal.

Известно, что расширение области спектральной чувствительности в инфракрасную зону излучения наталкивается на значительные, казавшиеся непреодолимыми,

трудности. Прежде всего наблюдается значительное падение эффективности сенсibilизации с удлинением волны излучения.² До недавнего времени существовало эмпирическое правило, согласно которому светочувствительность по мере продвижения в ИК-область спектра уменьшается приблизительно на порядок величины на каждые 100 нм. Особенно значительное уменьшение светочувствительности имеет место в области спектра с длиной волны, превышающей 1000 нм. Чувствительность фотоматериала с максимумом сенсibilизации в области 1000 нм приблизительно в 1000 раз меньше, чем чувствительность фотослоев в видимой зоне спектра. Граница спектральной чувствительности приходится на область 1300–1350 нм.^{3,4}

Еще одна трудность заключается в недостаточной сохранности инфрахроматических фотоматериалов. Наблюдается значительное падение светочувствительности и рост вуали слоев во времени, что делает их непригодными к употреблению уже через короткий срок после изготовления. Вопрос о причинах уменьшения эффективности спектральной сенсibilизации в ИК-области спектра широко дискутируется в литературе (см., например, работы^{2,5,6}). Доминирующая концепция связывает падение светочувствительности инфракрасных слоев с «дефицитом» энергии. Согласно этой концепции квант света, поглощаемый инфракрасителем, существенно меньше кванта, поглощаемого AgHal, а потому не может произвести то же фотохимическое действие. Тем не менее имеются многочисленные экспериментальные факты, свидетельствующие о важной роли вторичных хими-

Б.И.Шапиро. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических и фотографических исследований НИИХИМФОТОПроекта. Телефон (095) 333–1104. Область научных интересов: фотохимия, научная фотография.

Дата поступления 6 марта 1996 г.

ческих реакций с участием спектрального сенсibilизатора, которые в значительной степени определяют эффективность процесса спектральной сенсibilизации.^{5,6} Цель данного обзора состоит в сопоставлении различных экспериментальных результатов и в анализе теоретических подходов к проблеме инфракрасной сенсibilизации.

II. Проблема «дефицита» энергии

Основной проблемой, которая возникает при спектральной сенсibilизации широкозонных полупроводников – галогенидов серебра — органическими красителями, является проблема «дефицита» энергии. Теория спектральной сенсibilизации призвана прежде всего объяснить, каким образом фотон меньшей энергии, поглощаемый спектральным сенсibilизатором, производит такое же фотографическое действие, как квант большей энергии, поглощаемый решеткой AgHal. Например, ширина запрещенной зоны AgBr составляет 2.6 эВ (граница поглощения ~ 500 нм), однако спектральная сенсibilизация красителями наблюдается в ИК-диапазоне спектра в области 750–1100 нм, т. е. сенсibilизация происходит под действием квантов света с существенно меньшей энергией (1.6–1.1 эВ).

Следует отметить, что проблема «дефицита» энергии легко решается в рамках теории резонансного переноса энергии возбуждения от красителя к AgHal при участии в фотопроцессе локальных электронных уровней фотопроводника. Впервые перенос энергии возбуждения при спектральной сенсibilизации был рассмотрен в 1948 г. Моттом,⁷ который высказал предположение, что при сенсibilизированном фотолизе AgBr поглощенная красителем световая энергия расходуется на освобождение электрона, находящегося на локальном уровне в запрещенной зоне. Эта схема была детально развита в 60-х годах в работах Теренина, Акимова и сотр.^{8–11} и Куна, Мёбиуса и сотр.¹² Возможность спектральной сенсibilизации по механизму резонансного переноса энергии возбуждения показана экспериментально Акимовым¹¹ и Куном с сотр.¹² Однако позже¹³ был сделан вывод о том, что спектральная сенсibilизация реальных AgHal-эмульсий определяется переносом электронов от фотовозбужденного красителя (Kr^*) на AgHal, а вклад резонансного переноса энергии возбуждения не превышает нескольких процентов. В настоящее время механизм электронного переноса стал общепринятым.²

Впервые механизм электронного переноса в процессе спектральной сенсibilизации AgHal красителями в рамках зонной модели галогенидов серебра был рассмотрен Герни и Моттом¹⁴ в 1938 г. Согласно этому механизму спектральная сенсibilизация связана с переходом электрона от фотовозбужденного красителя Kr^* в зону проводимости (ЗП) галогенида серебра. По Герни и Мотту¹⁴ для эффективной сенсibilизации энергетический уровень фотовозбужденного электрона в Kr^* должен быть выше дна зоны проводимости AgHal или, по крайней мере, близок к нему. В последующих актах за счет рекомбинации инжектированных в зону проводимости электронов с межузельными (или поверхностными) ионами Ag^+ , которая преимущественно происходит на центрах чувствительности (ЦЧ), образуется скрытое фотографическое изображение. Краситель из состояния катион-радикала ($Kr^{+ \cdot}$) может вернуться в исходное состояние либо путем инъекции дырки в валентную зону (ВЗ) галогенида серебра, либо акцептированием электрона с дефектных мест поверхности, например, от дефектных ионов Br^- и I^- или от примесных центров (ПЦ), образующихся в процессе химической сенсibilизации.

Определение положения электронных уровней красителей, адсорбированных на AgHal, в абсолютной шкале потенциалов представляет собой довольно сложную задачу. Существуют как экспериментальные методы определения, так и расчетные квантово-химические. Нижний вакантный

уровень красителя $\epsilon_{HВ}$, на который переходит электрон при фотовозбуждении, может быть охарактеризован сродством адсорбированного красителя к электрону $E_{адс}$. Верхний заполненный уровень $\epsilon_{ВЗ}$, с которого электрон переходит на $\epsilon_{HВ}$ при фотовозбуждении, в свою очередь определяется потенциалом ионизации красителя $I_{адс}$. Предпринимались многочисленные попытки определения величин $E_{адс}$ и $I_{адс}$ (см. монографию² и цитированные там работы), однако из-за трудностей, возникающих при интерпретации экспериментальных результатов, в настоящее время однозначно определить уровни $\epsilon_{HВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$ адсорбированных красителей невозможно.

Энергетические уровни красителей могут быть рассчитаны различными квантово-химическими методами. Первые систематические работы в этом направлении были выполнены Тани и Кикучи.¹⁵ В работах по спектральной сенсibilизации для определения энергетических уровней красителей широкое применение нашли электрохимические потенциалы и прежде всего полярографические потенциалы полувольтного восстановления ($E_{1/2}^{Red}$) и окисления ($E_{1/2}^{Ox}$) красителей.^{2, 15–17} Потенциал $E_{1/2}^{Red}$ отражает энергию $\epsilon_{HВ}$ уровня, с которого происходит перенос электрона от Kr^* в зону проводимости AgHal, а $E_{1/2}^{Ox}$ — энергию $\epsilon_{ВЗ}$.

Полярографические потенциалы полувольтного восстановления и окисления красителей в настоящее время являются основными энергетическими критериями уровней электронов в красителях. Ими часто оперируют вместо величин $\epsilon_{HВ}$ и $\epsilon_{ВЗ}$. Главная причина этого заключается в легкости их определения. В многочисленных работах показана определенная взаимосвязь между положением электронных уровней, характеризующих окислительно-восстановительными потенциалами красителей, и эффективностью спектральной сенсibilизации. Прежде всего необходимо отметить работы Дзене,^{18, 19} Тани и Кикучи,¹⁵ Гильмана¹⁶ и ряда других исследователей (см. обзоры^{19–23}). В этих работах выявлена определенная взаимосвязь между положением электронных уровней красителей, характеризующих потенциалами, и эффективностью спектральной сенсibilизации. Например, показано, что с углублением $\epsilon_{HВ}$, т. е. в определенной области потенциалов $|E_{1/2}^{Red}|$ (как правило, $|E_{1/2}^{Red}| < 1.0$ В, относительно насыщенного каломельного электрода), наблюдается понижение эффективности спектральной сенсibilизации негативных фотографических материалов. Это связано с тем, что начиная с некоторого граничного значения $E_{1/2}^{Red}(Kr)$ уровни $\epsilon_{HВ}$ оказываются глубже дна зоны проводимости AgHal, что затрудняет переход фотоэлектрона от Kr^* в ЗП. В работе⁵ определено положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны AgBr в шкале электрохимических потенциалов. Относительно нормального водородного электрода (н. в. э.) потенциал дна зоны проводимости AgBr равен –1.1 В, а потенциал потолка валентной зоны AgBr — +1.5 В. Относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.) эти потенциалы равны –1.34 и +1.26 В соответственно. Потенциал дна ЗП близок к граничному значению $E_R^* = -1.37$ В, установленному позже в работе Тани.²⁴

Известно, что батохромный сдвиг поглощения цианиновых красителей в ИК-зону спектра достигается, как правило, удлинением полиметиновой цепи. По мере удлинения полиметиновой цепи уровни $\epsilon_{HВ}$ углубляются и сближаются с уровнями $\epsilon_{ВЗ}$.¹⁵ На рис. 1 показана диаграмма энергетических уровней тиополиметиновых красителей в шкале электрохимических потенциалов относительно зон AgBr. Потенциалы взяты из работы²⁵. Начиная с карбоцианина с $n = 1$, уровни $\epsilon_{HВ}$ красителя оказываются под дном зоны проводимости AgBr и все более углубляются с ростом n (т. е. при смещении поглощения в ИК-область спектра). Казалось бы, проблема эффективности спектральной сенсibilизации, а именно, уменьшение эффективной сенсibilизации с углублением уровня $\epsilon_{HВ}$ красителя ($|E_{1/2}^{Red}(Kr)| < 1.34$ В относи-

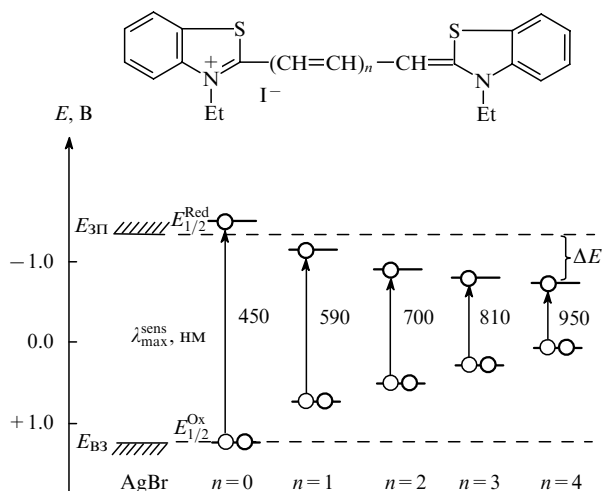


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней тиополикарбоанилиновых красителей в шкале электрохимических потенциалов (относительно нас. к. э.).

тельно нас. к. э.), может быть успешно решена в рамках энергетического подхода к переносу электронов. При этом увеличивается энергетическая щель («дефицит» энергии) между $\epsilon_{\text{НВ}}$ и дном ЗП. В этом случае уменьшение спектральной чувствительности с ростом энергетической щели (ΔE) вполне закономерно, так как константа скорости сенсibilизации k_s , определяющая квантовый выход спектральной сенсibilизации, должна экспоненциально зависеть от ΔE :

$$k_s = A \exp\left(-\alpha \frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (1)$$

где A и α — некоторые постоянные величины. Именно такое объяснение зависимости спектральной чувствительности от $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$, как правило, можно найти в литературе.

Несмотря на отмеченное соответствие между экспериментальными результатами и предсказаниями теории переноса электрона от Кр^* в зону проводимости AgHal , нужна определенная осторожность при оценке адекватности этой модели. До настоящего времени дискутируется вопрос о реальном расположении уровней Кр относительно электронных зон AgHal . Соотнесение уровней, полученное на основании фотографического эксперимента, электрохимических данных и квантово-химических расчетов, также неоднозначно. Однако основной недостаток рассмотренной модели электронного переноса заключается в отсутствии зависимости спектральной чувствительности от $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$ при экспонировании фотослоев в вакууме.

К числу важнейших работ в области спектральной сенсibilизации, несомненно, относятся работы Джеймса с сотр.^{26–28} по влиянию вакуумирования фотографических слоев на эффективность спектральной сенсibilизации. В этих работах показано, что после удаления из фотослоев кислорода и воды при вакуумировании и дополнительной восстановительной сенсibilизации водородом зависимость эффективности сенсibilизации от $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$ исчезает и многие десенсибилизирующие красители, уровни $\epsilon_{\text{НВ}}$ которых лежат глубоко под зоной проводимости, становятся эффективными сенсibilизаторами. Например, спектральная сенсibilизация наблюдалась для красителя с $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр}) = -0.36$ В, для которого переход фотоэлектрона от Кр^* в зону проводимости AgHal практически невозможен ($\Delta E = 1.1$ В). Это был своеобразный решающий эксперимент (crucial), который убедительно показал, что эффективность спектральной сенсibilизации определяется не столько расположением уровней красителя относительно зон AgHal ,

сколько химическими реакциями с участием кислорода и протонов воды, приводящими к образованию вторичных продуктов (в частности, пероксида водорода) и тем самым отвлекающими фотоэлектроны от формирования скрытого изображения. Подобное влияние вакуумирования на спектрально сенсibilизированные слои наблюдали и другие авторы.^{28, 29}

Для объяснения сенсibilизации красителями, чьи уровни $\epsilon_{\text{НВ}}$ располагаются под зоной проводимости AgHal , Джеймс использовал двухстадийный перенос электрона от Кр^* на AgHal ,³⁰ согласно которому первоначально электрон переходит не в зону проводимости, а на локальные поверхностные уровни захвата, лежащие глубже (либо вблизи) уровня электрона в Кр^* . Такими уровнями могут быть дефекты поверхности, и прежде всего поверхностные ионы Ag^+ (на изломах ступеней). Далее электроны с поверхностных уровней захвата термически возбуждаются в зону проводимости AgHal . Переход электронов от Кр^* на локальные поверхностные уровни, в том числе на уровни ионов серебра, рассматривали также Вест³¹ и Митчелл.³² Гильман¹⁶ тоже предполагает, что число и глубина эффективных уровней захвата электронов на AgHal — более важные факторы, контролируемые сенсibilизирующее действие красителя, чем соотношение энергетических уровней красителя и AgHal . Процессы спектральной сенсibilизации «под зоной проводимости» с участием поверхностных ловушек электронов рассмотрены также в работе Гильмана.³³

Двухстадийный механизм Джеймса³⁰ явился логическим продолжением выводов из его работы³⁴, а также из работы Саундерса и Веста³⁵ по исследованию механизма проявления. В своей ранней³⁴ работе Джеймс показал, что для микрокристаллов с глубинной чувствительностью наблюдается латенсификация глубинного скрытого изображения при контакте микрокристаллов с рядом проявляющих веществ (гидразином, гидроксиламином, фенидоном и др.), способных к переносу одного электрона, а Саундерс и Вест³⁵ наблюдали образование скрытого изображения на монокристаллах AgHal на глубине нескольких микрон под поверхностью при их контакте с обычным проявителем. Одностадийный перенос электронов от проявляющих веществ вглубь AgHal нереален, так как при ширине энергетической щели между уровнем электронов в проявляющих веществах и дном зоны проводимости $\Delta E = 1.3$ В время переноса должно составлять приблизительно 100 лет.

Переход электронов от атомов серебра, образующихся при поверхностном проявлении AgHal , внутрь экспонированных кристаллов лежит в основе получения прямого позитивного изображения при использовании вуалирующего проявителя,³⁶ а также при равномерной засветке светом низкой интенсивности первоначально экспонированных фотослоев в поверхностном проявителе.²

Убедительным свидетельством в пользу переноса электронов от Кр^* вглубь AgHal по системе уровней под зоной проводимости AgHal являются эксперименты с AgHal -эмульсиями, содержащими в микрокристаллах ионы I^{3+} . Гильманом³⁷ показано, что глубинное скрытое изображение в таких эмульсиях образуется при спектральной сенсibilизации красителями с $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$ вплоть до -0.25 В (относительно Ag/AgCl электрода). Рассматривается термическое возбуждение электронов в зону проводимости.

Если принять во внимание значительный окислительный потенциал системы Ag^+/Ag , то поверхностные ионы серебра можно восстановить практически любым фотовозбужденным инфракрасителем.²³ Следует отметить, что даже при реально применяемом избытке ионов Br^- в эмульсии поверхность AgHal , покрытая избыточными ионами брома, составляет меньше 20% всей поверхности,³⁸ т. е. на ней всегда имеются ионы серебра.

Хорошо известно, что эффективность спектральной сенсibilизации AgHal красителями с уровнями $\epsilon_{\text{НВ}}$, распо-

женными под зоной проводимости, и, прежде всего инфракрасными красителями, сильно зависит от концентрации ионов Ag^+ (pAg) в эмульсии. При этом с ростом концентрации Ag^+ растет спектральная чувствительность S_λ .² Зависимость эффективности инфракрасителей от pAg была подробно исследована Коле и Гильманом,³⁹ которые отмечают рост эффективности спектральной сенсibilизации для красителей с длинной полиметиновой цепью с понижением pAg . Увеличение S_λ с ростом концентрации ионов Ag^+ связывают с непосредственным фотопереносом электронов от Kp^* на поверхностные ионы Ag^+ . В рамках зонной схемы уровней AgHal это равносильно загибу зон вниз и приближению дна зоны проводимости к $\epsilon_{\text{НВ}}$ красителя, как это показано на рис. 2. По-видимому, с этим связана найденная в работе⁴⁰ зависимость граничных потенциалов $E_{1/2}^{\text{Red}}$ и $E_{1/2}^{\text{Ox}}$, соответствующих инжекции электронов и дырок красителя в AgHal , от pAg . При этом инжекция электронов из Kp^* в AgHal облегчается при низких pAg , а инжекция дырок — при высоких pAg .

При рассмотрении процесса спектральной сенсibilизации инфракрасителями как реакции Kp^* с поверхностными ионами Ag^+ основной проблемой становится не «дефицит» энергии, а эффективность разделения зарядов, образующихся в первичном акте, а следовательно, и вероятность рекомбинации зарядов или их необратимого связывания. Следует отметить, что это — обычная проблема, характерная для всех химических окислительно-восстановительных реакций, и она решается в основном за счет стабилизации конечных состояний. В случае галогенидов серебра такая стабилизация возможна благодаря быстрой релаксации образующихся состояний в результате электростатического взаимодействия со средой, а также за счет последующего пространственного удаления электронов эстафетным перемещением их по поверхностным (или подповерхностным) ионам серебра или по примесным катионам. Уникальность галогенида серебра в этом отношении может определяться большой вероятностью образования молекул серебра (предцентров скрытого изображения), при котором выигрывается энергия межатомной связи $\text{Ag} - \text{Ag}$.

Если предположить, что первичный акт заключается в переносе электронов на поверхностные ловушки и, в первую очередь, на ионы серебра, то различие фотографического действия инфракрасителей определяется не столько кинетикой первичного акта, сколько кинетикой вторичных реакций образовавшихся атомов серебра с компонентами фотографического слоя, и прежде всего химическими процессами окисления образовавшихся атомов и частиц серебра. Влияние химических реакций, в том числе реакций с участием кислорода и протонов, на эффективность фотографического процесса хорошо известно.¹⁸ Речь идет о так называемых процессах десенсибилизации AgHal красителями.

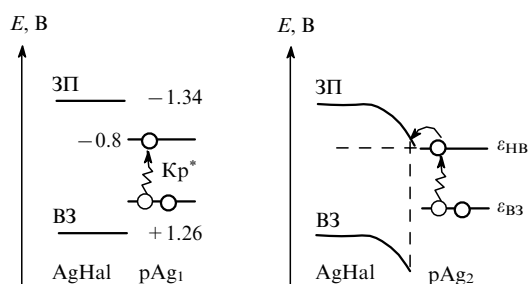
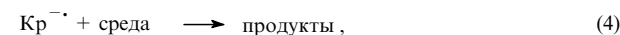
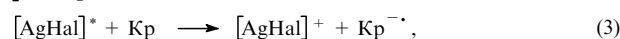


Рис. 2. Схема загиба зон AgHal при увеличении концентрации ионов Ag^+ ($\text{pAg}_1 < \text{pAg}_2$) в фотографической эмульсии в процессе спектральной сенсibilизации красителем с глубоким уровнем $\epsilon_{\text{НВ}}$.

III. Десенсибилизация галогенидов серебра красителями

Под процессом десенсибилизации AgHal красителями понимают уменьшение собственной (синей) чувствительности фотографической эмульсии при адсорбции красителей на микрокристаллах AgHal . Впервые десенсибилизацию AgHal рассмотрел Люппо-Крамер,⁴¹ который и ввел термин десенсибилизация. Различают два основных механизма десенсибилизации — электроноакцепторный и дыроноакцепторный. Десенсибилизацию по электроноакцепторному механизму — десенсибилизацию I типа — вызывают красители, в том числе инфракрасные, с высоким сродством к электрону. Десенсибилизирующие красители после воздействия света ($h\nu$) на AgHal захватывают фотоэлектроны из зоны проводимости на уровне $\epsilon_{\text{НВ}}$, лежащие ниже дна зоны проводимости AgHal , и тем самым отвлекают их от образования скрытого фотографического изображения (рис. 3). Таким образом, условием десенсибилизации I типа является $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Kp}) > E_{3П}$. Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом:



В этой схеме стадия (4) соответствует необратимой потере электронов в результате химического взаимодействия $\text{Kp}^{\cdot-}$ с компонентами фотографического слоя. Стадия (5) отражает процесс рекомбинации электронов, захваченных Kp , с дырками AgHal .

Уже сравнительно давно было замечено усиление десенсибилизации электроноакцепторными красителями в присутствии кислорода и воды.^{18,27} В работах Блау и Вамбахера⁴² отмечалось, что десенсибилизирующее действие пинакриптола желтого и феносафранина проявляется только в присутствии кислорода. Было высказано предположение, что десенсибилизатор является скорее «переносчиком» окисления, чем собственно окислителем. На влияние кислорода и влаги на слой, содержащие электроноакцепторные красители, указывал также Кэррол с сотр.⁴³ Позже влияние кислорода и влаги на чувствительность спектрально сенсibilизированных эмульсий было подтверждено в работах^{26,30,40,44–51}. В работе⁵¹ высказано предположение, что влияние кислорода на инфракрасные материалы связано с образованием комплекса $[\text{Kp} \cdot \text{O}_2]$. Обстоятельный обзор работ по влиянию различных эмульсионных факторов, а также строения красителей на процессы десенсибилизации I типа сделал Дэнс.¹⁸

Значительное внимание роли кислорода и воды в процессах десенсибилизации I типа уделено в работах Джеймса с

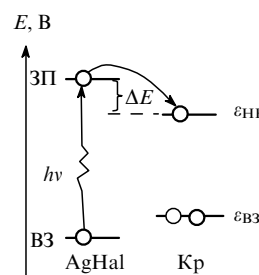
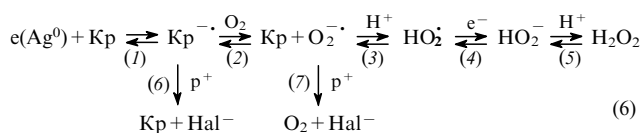


Рис. 3. Схема десенсибилизации I типа.

соотр.^{26, 27, 48} в которых обсуждается перенос электронов из зоны проводимости AgHal через посредство красителя на O_2 с образованием анион-радикала $O_2^{\cdot -}$. Подчеркивается особая роль воды в необратимом связывании фотоэлектронов с образованием пероксида водорода.⁴⁸

В настоящее время принята следующая схема десенсибилизации I типа (схема 1):^{5, 6, 17, 27}

Схема 1



На первой стадии процесса десенсибилизации электрон из зоны проводимости AgHal или из поверхностной ловушки (в частности, из предцентра скрытого изображения, Ag^0) захватывается красителем в основном состоянии, который при этом превращается в анион-радикал $Kr^{\cdot -}$. Далее лишний электрон из $Kr^{\cdot -}$ переносится на O_2 с образованием анион-радикала $O_2^{\cdot -}$. Известно,⁵² что супероксидный анион $O_2^{\cdot -}$ легко протонируется, давая радикал $HO_2^{\cdot}$, обладающий значительно большим сродством к электрону, чем $O_2^{\cdot -}$.^{5, 6} Поэтому радикал $HO_2^{\cdot}$ легко захватывает второй электрон. Образующийся при этом анион HO_2^- далее протонируется, давая пероксид водорода. Кроме того, возможна рекомбинация анион-радикалов $Kr^{\cdot -}$ и $O_2^{\cdot -}$ дырками (стадии 6 и 7).

Согласно приведенной схеме краситель в основном состоянии играет роль промежуточного переносчика электронов от атома серебра на O_2 и протоны воды, т. е. речь идет о катализе красителем процессов окисления с участием кислорода и протонов. При этом (как и в любых каталитических процессах) превращение одностадийной реакции окисления в ряд последовательных реакций, в каждой из которых энергия активации процесса меньше, чем в одностадийной, приводит к ускорению суммарного процесса.

Промежуточное участие красителя в переносе электрона (стадия 1) определяется его сродством к электрону, а конкретнее — глубиной (ΔE) уровня ϵ_{HVB} адсорбированного красителя под зоной проводимости AgHal (рис. 3). Кроме того, эффективность захвата электрона зависит от сечения захвата, являющегося функцией заряда и протяженности молекулы красителя. Таким образом, при прочих равных условиях, чем глубже уровень ϵ_{HVB} красителя (т. е. чем меньше абсолютная величина $E_{1/2}^{Red}(Kr)$), тем больше должна быть десенсибилизация.

На связь между десенсибилизирующим действием красителей и положением их нижнего вакантного электронного уровня независимо друг от друга указывали Богомолов и Мошковский,⁵³ Тамура и Хада,^{54, 55} а также Шайбе и Дерр.^{56, 57} Впервые зависимость десенсибилизации от фотографических потенциалов $E_{1/2}^{Red}(Kr)$ была отмечена в работе Шеппарда, Ламберта и Уолкера.⁵⁸ В качестве верхнего предела для десенсибилизации авторами приведен потенциал -0.70 В (относительно н.в.э.) или -0.92 В (относительно Ag/AgCl-электрода). Позднее эти значения были подтверждены.⁵⁹ Те же величины предельного потенциала приводит Дэне.^{18, 22, 60} В работах^{17, 40, 61–64} для потенциала десенсибилизации даны значения в интервале от -0.86 до -1.05 В (относительно Ag/AgCl-электрода). Таким образом, в среднем граничный потенциал десенсибилизации в шкале фотографических потенциалов равен -1.0 В (относительно Ag/AgCl-электрода). Величина предельного потенциала зависит от эмульсионных факторов и, в первую очередь, от pAg . С ростом pAg , а также с ростом концентрации красителя наблюдается усиление десенсибилизации.¹⁸

В винилигических рядах полиметиновых красителей с увеличением длины полиметиновой цепи десенсибилизирующее действие возрастает, что согласуется с углублением уровня ϵ_{HVB} .^{15, 18, 65} Количественная зависимость десенсиби-

лизации от ϵ_{HVB} красителей изучена в работах Штурмера с соотр.⁶⁶ Показано, что с углублением уровня ϵ_{HVB} десенсибилизация закономерно возрастает.

Подробно зависимость степени десенсибилизации от $E_{1/2}^{Red}(Kr)$ рассмотрена в работе⁶⁷. Под степенью десенсибилизации (SD) понимают отношение собственной чувствительности AgHal-эмульсии без красителя (S) к чувствительности с красителем (S')

$$SD = \frac{S}{S'}$$

В работе⁶⁷ найдена линейная зависимость $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}(Kr)$ общего вида

$$\lg SD = m E_{1/2}^{Red}(Kr) + n, \quad (7)$$

где m и n — постоянные при постоянных pAg и концентрации красителя. На рис. 4 и 5 показана зависимость $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}(Kr)$ для различных концентраций красителей и pAg . Характерно, что прямолинейная зависимость сохраняется в определенном интервале pAg и концентраций, при этом угол наклона кривых возрастает с увеличением pAg и концентрации красителей. Граничный уровень десенсибилизации равен -1.1 В (отн. нас. к. э.).

Объяснение линейной зависимости $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}(Kr)$ было дано в рамках кинетической модели процессов спектральной сенсibilизации⁶⁷ на основе электрохимических потенциалов красителей и других компонентов фотографической эмульсии, которая была развита в работах автора.^{5, 6, 17, 23} Модель основана на теории переноса электрона в полярных средах Маркуса.⁶⁸ Так как спектральная сенсibilизация и десенсибилизация AgHal являются типичными окислительно-восстановительными реакциями, протекающими в полярной среде, то к ним вполне применима теория Маркуса. Согласно теории Маркуса существует линейная зависимость между изменением свободной энергии переходного состояния ($\Delta G^\ddagger$) и термодинамическими характеристиками элементарного окислительно-восстановительного акта

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k \approx a \Delta G^0 + b \approx an F \Delta E^0 + b, \quad (8)$$

где k — константа скорости реакции, ΔG^0 — изменение стандартной свободной энергии реакции, a и b — постоянные для определенного класса реакций, n — число электронов

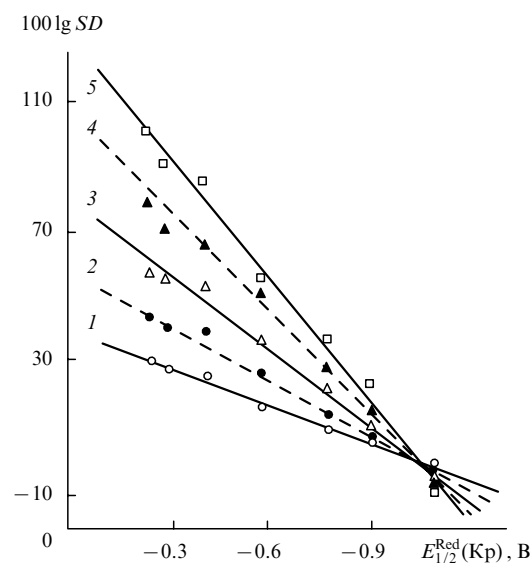


Рис. 4. Зависимость $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}$ при различных концентрациях красителей $c_{Kr} \cdot 10^6$, моль·моль⁻¹ AgHal (pAg 8.0): 1 (1), 2 (2), 4 (3), 8 (4), 10 (5).

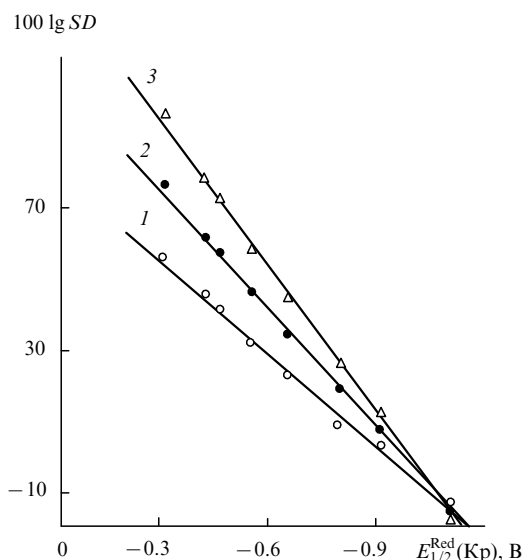


Рис. 5. Зависимость $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}$ при различных pAg : 7.4 (1), 8.0 (2), 8.9 (3). Концентрация красителей $2 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgHal.

в реакции, F — число Фарадея, ΔE^0 — разность стандартных потенциалов.

В этом случае скорость электронного переноса между компонентами фотографического слоя — молекулами Kp^* , Kp , $AgHal^*$, $AgHal$ и другими соединениями — можно выразить кинетическими уравнениями, в которых энергия активации является функцией разности между нормальными окислительно-восстановительными потенциалами систем, участвующих в электронных переносах. Например, скорость поступления электронов в зону проводимости или на поверхностные уровни $AgHal$, определяющая светочувствительность негативного процесса, может быть выражена в виде суммы скоростей электронного потока в отдельных каналах реакций электронного переноса:

$$\sum_i \left(\frac{dn_{i(e)}}{dt} \right) = \sum_i k_i c_i = \sum_i A_i c_i \exp \left(- \frac{\alpha_i \Delta E_i^0}{T} \right), \quad (9)$$

где $n_{i(e)}$ — количество электронов в ЗП или на поверхности $AgHal$, k_i — константа скорости электронного переноса, c_i — концентрация (или, точнее, активная концентрация) электронодонорной (восстановленной) формы i -й системы, образующейся после фотовозбуждения и способной к электронному обмену с ЗП или с поверхностными уровнями, A_i и α_i — постоянные для определенного класса реакций, ΔE_i^0 — разность нормального потенциала i -й системы, образующейся после фотовозбуждения, и потенциала дна зоны проводимости ($E_{ЗП}^0$) или поверхностных электроноакцепторных уровней ($E_{ПУ(e)}^0$).

Кинетика захвата электронов из ЗП компонентами фотографической эмульсии может быть представлена в виде суммы скоростей реакций, одной из которых является образование скрытого изображения:

$$\sum_j - \left(\frac{dn_{j(e)}}{dt} \right) = \sum_j k_j c_j n_{(e)} = \sum_j A_j c_j n_{(e)} \exp \left(- \frac{\alpha_j \Delta E_j^0}{T} \right), \quad (10)$$

где c_j — концентрация электроноакцепторной (окисленной) формы j -й системы, ΔE_j^0 — разность потенциала дна зоны проводимости $E_{ЗП}^0$ (или $E_{ПУ(e)}^0$) и нормального потенциала j -й системы. Фотографическая чувствительность будет определяться соотношением скоростей реакций поступления электронов в $AgHal$ и их необратимого связывания.^{5,17}

Рассмотрим процесс десенсибилизации. Согласно схеме 1 первичной стадией процесса десенсибилизации является захват электронов из зоны проводимости или из поверхностных ловушек красителем в основном состоянии. Стадия (1) может быть скоростьюопределяющей стадией суммарного процесса десенсибилизации. Известно, что константа скорости протонирования $O_2^{\cdot -}$ (стадия 3) близка к диффузионной, т. е. равна 10^{10} см $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.⁶⁹ Стадия (2) также может быть довольно быстрой, так как нормальный потенциал системы $O_2^{\cdot -} / O_2$ равен -0.284 В (относительно н. в. э.),⁶⁹ т. е. существенно положительнее $E_{1/2}^{Red}$ большинства красителей. Если принять, что стадия (1) является лимитирующей, то скорость захвата электронов из зоны проводимости красителем согласно уравнению (10) будет определяться (при $c_{Kp} = \text{const}$ и $n_e = \text{const}$) разностью потенциалов дна зоны проводимости $E_{ЗП}^0$ и $E^0(Kp^{\cdot -}/Kp)$. Для обратимых систем потенциал $E^0(Kp^{\cdot -}/Kp)$ практически совпадает с $E_{1/2}^{Red}(Kp)$. Константу скорости электронного захвата (стадия 1 на схеме 1) можно выразить в виде

$$k_1 = A_1 \exp \left(- \alpha_1 \frac{\Delta E_1^0}{T} \right), \quad (11)$$

где $\Delta E_1^0 = E_{ЗП}^0 - E_{1/2}^{Red}(Kp)$. Степень десенсибилизации при постоянном pAg должна быть пропорциональна k_1 , концентрации электронов, вышедших через зону проводимости на поверхность микрокристаллов $AgHal$ (c_e), и концентрации красителя (c_{Kp}):

$$SD \approx k_1 c_e c_{Kp}, \quad (12)$$

При постоянных pAg , c_e и c_{Kp}

$$SD \sim k_1 \sim \exp \left(- \frac{\Delta E_1^0}{T} \right) \sim \exp \left(\frac{E_{1/2}^{Red}(Kp)}{T} \right). \quad (13)$$

Действительно, согласно рис. 4 и 5 наблюдается линейная зависимость $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}(Kp)$.⁶⁷ Следует заметить, что вид зависимости $\lg SD$ от $E_{1/2}^{Red}(Kp)$ не изменится, если захват электронов красителем осуществляется не непосредственно из ЗП, а из поверхностных ловушек электронов (e_s). В этом случае изменяется лишь величина ΔE_1^0 . Возможно, что захват электронов идет как из зоны проводимости $AgHal$, так и из поверхностных ловушек.

Естественно, что с ростом концентрации красителя-десенсибилизатора возрастает скорость захвата электронов. Этим объясняется отмеченная в работе⁶⁰ связь между $\lg SD$ и концентрацией красителя (точнее, $\lg c_{Kp}$, см. рис. 4). Зависимость $\lg SD$ от pAg обусловлена конкуренцией между ионами серебра и красителем за захват электронов из ЗП. Кроме того, ионы Ag^+ могут перезахватывать электроны у $Kp^{\cdot -}$ и $O_2^{\cdot -}$, образовавшихся на стадиях (1) и (2) (см. схему 1) и тем самым возвращать их для построения скрытого изображения. Этим объясняется уменьшение десенсибилизации с уменьшением pAg (см. рис. 5).

На основании экспериментальных и расчетных данных в работе⁶⁷ определена величина $E_{ЗП}^0$ для $AgBr$, равная -1.1 В (относительно н. в. э.) или приблизительно -1.34 В (относительно нас. к. э.). На рис. 6 приведена диаграмма нормальных окислительно-восстановительных потенциалов для компонентов галогенсеребряной эмульсии. Диаграмма потенциалов весьма важна в методологическом отношении, так как позволяет сопоставить потенциалы электронных зон $AgHal$, красителей, фотографически активных серебряных частиц и различных компонентов фотографической эмульсии. Для примера на рис. 7 показан маршрут реакции десенсибилизации I типа для красителя с $E_{1/2}^{Red} = -0.6$ В (относительно н. в. э.).

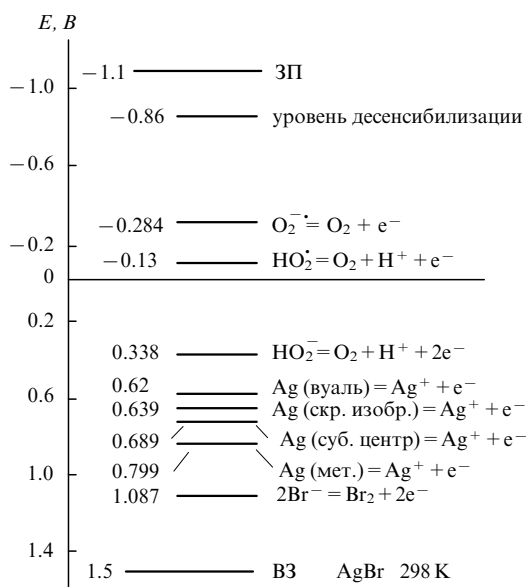


Рис. 6. Диаграмма окислительно-восстановительных потенциалов для компонентов AgHal-эмульсии.

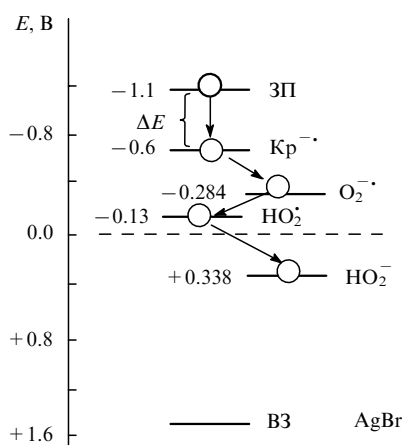


Рис. 7. Энергетическая схема процесса десенсибилизации I типа.

IV. Самодесенсибилизация красителей

Естественно предположить, что вторичные окислительные процессы десенсибилизации должны иметь место не только при фотовозбуждении AgHal, но и самого красителя — спектрального сенситизатора. Речь идет о реакциях самодесенсибилизации красителей,^{2, 5, 6, 23} под которой понимают десенсибилизирующее влияние спектрального сенситизатора на фотопроект в области его поглощения. В литературе этот процесс раньше называли селективной десенсибилизацией в области спектральной сенситизации.^{27, 32, 70}

К сожалению, количественно оценить влияние самих спектральных сенситизаторов на спектральную чувствительность практически невозможно, так как нельзя сделать контрольное экспонирование в той же спектральной зоне без красителя. Поэтому применяют косвенный метод — судят о влиянии дополнительно вводимого десенсибилизатора на спектральную и собственную чувствительность, т. е. оценивают селективную десенсибилизацию.

Различие в процессах десенсибилизации и селективной десенсибилизации в области спектральной сенситизации

рассматривалось в работах^{23, 27, 70} и большее влияние дополнительно вводимых десенсибилизаторов на спектральную чувствительность по сравнению с собственной объяснялось тем, что при фотовозбуждении AgHal десенсибилизация осуществлялась благодаря захвату электронов как с глубоких ловушек электронов — центров светочувствительности, так и с поверхностных неглубоких ловушек. В то же время при фотовозбуждении красителя все фотоэлектроны первоначально переходят на неглубокие поверхностные ловушки, захват электронов с которых на вакантные уровни десенсибилизирующего красителя облегчен, и тем в большей степени, чем больше $E_{1/2}^{\text{Red}}$ (Кр). В этом случае в соответствии со схемой 1 десенсибилизации увеличивается вероятность стадии (1), ибо концентрация электронов, захваченных на поверхности AgHal (e_s или Ag^0), больше, чем при возбуждении электронов AgHal в зону проводимости, из которой значительная часть электронов сразу захватывается сравнительно глубокими уровнями центров светочувствительности.

О различии процессов, протекающих при фотовозбуждении AgHal и красителя, в работе⁷¹ судили по амплитуде и времени релаксации фото-ЭДС AgBr(I)-эмульсий с сернистой сенситизацией. Меньшее падение амплитуды фото-ЭДС в процессе сернистой сенситизации в области спектральной чувствительности по сравнению с областью собственного поглощения AgHal объяснялось тем, что примесные центры, образующиеся при химической сенситизации, более эффективно захватывают электроны, рождаемые в объеме микрокристаллов, чем фотоэлектроны, образующиеся при фотовозбуждении красителя. Последние первоначально захватываются центрами на поверхности AgHal и только затем переходят в зону проводимости. С этим же связано большее время нарастания и релаксации фото-ЭДС в области спектральной сенситизации, чем в области собственного поглощения AgHal.⁷²

В работе⁶⁷ подробно исследовано влияние акцепторов электронов — пирилоцианинов с варьируемым сродством к электрону, характеризуемым $E_{1/2}^{\text{Red}}$, — на степень десенсибилизации SD и десенсибилизации в области спектральной чувствительности SD_λ эмульсий, спектрально сенситизированных тиацианинами. На рис. 8 показана зависимость $\lg SD$ и $\lg SD_\lambda$ от $E_{1/2}^{\text{Red}}$ десенсибилизаторов для крупнозернистой AgBr(I)-эмульсии с S + Au сенситизацией, содержа-

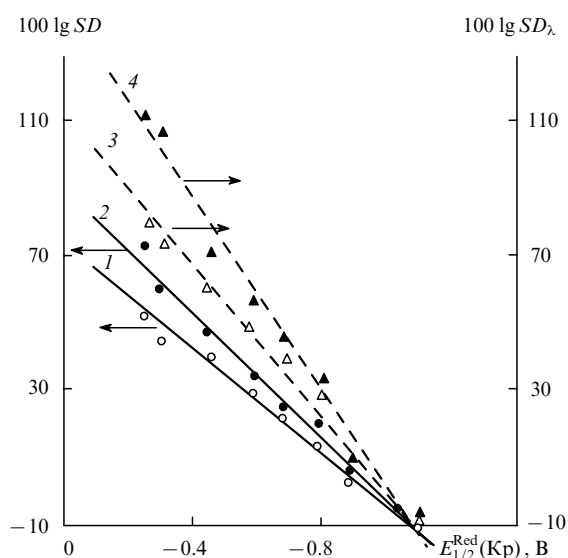


Рис. 8. Зависимость $\lg SD$ (1, 2) и $\lg SD_\lambda$ (3, 4) от $E_{1/2}^{\text{Red}}$ для эмульсий, сенситизированных 3,3'-диэтилтиадикарбоданинидином (1, 3) и 3,3'-диэтилтиатрикарбоданинидином (2, 4). Концентрация красителей $2 \cdot 10^{-6}$ моль · моль⁻¹ AgHal, pAg 8.0.

щей в качестве спектральных сенсibilизаторов тиади- и тиатрикарбодиазидины. Как следует из рис. 8, угол наклона зависимостей $\lg SD_\lambda = f(E_{1/2}^{\text{Red}})$ существенно больше, чем зависимостей $\lg SD = f(E_{1/2}^{\text{Red}})$, т. е. влияние десенсибилизаторов на дополнительную чувствительность выражено в большей степени.

При десенсибилизации судьбу n_0 электронов, образовавшихся в зоне проводимости ($n_{e, \text{зп}}$) при фотовозбуждении AgHal, можно представить в виде следующей схемы:⁶⁷

$$n_0 = n_{e, \text{зп}} \begin{matrix} \nearrow f_1 n_{\text{СИ}} \\ \rightarrow f_2 n_{\text{Кр}} \\ \searrow f_3 n_{e, \text{с}} \end{matrix} \quad (14)$$

Часть электронов (f_1) идет на центры чувствительности и образует скрытое изображение ($n_{\text{СИ}}$), другая часть (f_2) непосредственно захватывается красителем ($n_{\text{Кр}}$) и теряется по схеме 1, третья часть (f_3) первоначально переходит на другие поверхностные ловушки ($n_{e, \text{с}}$), часть из которых (f_4) захватывается красителем, а другая часть (f_5) может термически возбуждаться в зону проводимости и идти на построение скрытого изображения. Таким образом, от построения скрытого изображения отвлекается $n_0(f_2 + f_3f_4)$ электронов. В этом случае

$$SD = \frac{n_0}{n_0 - n_0(f_2 + f_3f_4)} = \frac{1}{1 - f_2 - f_3f_4} = \frac{1}{f_1 + f_3f_5}. \quad (15)$$

Когда величины f_2 и f_3 малы по сравнению с f_1 , $SD = 1$ и $\lg SD = 0$.

Если предположить, что при спектральной сенсibilизации все n_0 электронов первоначально переходят на поверхностные ловушки, то схема распределения электронов будет иной:

$$n_0 = n_{e, \text{с}} \begin{matrix} \xrightarrow{f_5} n_{\text{СИ}} \\ \xrightarrow{f_4} n_{\text{Кр}} \end{matrix} \quad (16)$$

В этом случае

$$SD_\lambda = \frac{1}{1 - f_4} = \frac{1}{f_5}. \quad (17)$$

Из уравнений (15) и (17) следует, что

$$\frac{SD_\lambda}{SD} = \frac{1 - f_2 - f_3f_4}{1 - f_4} = \frac{f_1 + f_3f_5}{f_5}. \quad (18)$$

Так как обычно в присутствии десенсибилизатора $f_1 > f_5$, то $SD_\lambda/SD > 1$. В то же время вклады f_2 и f_4 экспоненциально уменьшаются с уменьшением $E_{1/2}^{\text{Red}}$ красителя

$$f_2(f_4) \sim \exp\left(\frac{E_{1/2}^{\text{Red}}}{RT}\right),$$

поэтому при некотором предельном потенциале $E_{1/2}^{\text{Red}}$, когда f_2 и f_4 стремятся к нулю, $SD_\lambda/SD = 1$. Это соответствует наблюдаемому критическому потенциалу $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.1$ В, при котором пересекаются кривые зависимости $\lg SD = f(E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр}))$ и $\lg SD_\lambda = f(E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр}))$ (рис. 8).

$$\Delta \lg SD = (\lg SD_\lambda - \lg SD) \sim (E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр}) - 1.1). \quad (19)$$

Таким образом, различие между SD и SD_λ в рамках рассмотренной схемы перехода электронов от Кр^* на поверхностные уровни объясняется затрудненностью непосредственного перехода электронов на центры чувствительности при спектральной сенсibilизации. Для такого перехода требуется дополнительная энергия возбуждения электронов в зону проводимости. При отсутствии такой энергии увеличи-

вается вероятность захвата электронов из поверхностных ловушек красителем. Согласно уравнению (19), различие между SD и SD_λ увеличивается с ростом $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$.

Единый характер зависимости SD и SD_λ от $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$ (см. рис. 4, 5 и 8) позволяет утверждать, что самодесенсибилизация самими спектральными сенсibilизаторами, обладающими сродством к электрону, вполне реальна и при этом может существенно превышать десенсибилизацию, особенно при повышенных концентрациях красителей. Хорошо известна большая зависимость спектральной чувствительности инфракрасных слоев от концентрации сенсibilизатора по сравнению с собственной чувствительностью. Из рис. 9 следует, что наблюдаемое при определенных концентрациях красителя падение спектральной чувствительности является более резким, чем уменьшение «синей» чувствительности AgHal. При этом для эффективной самодесенсибилизации, как и для десенсибилизации, необходимо присутствие в слое кислорода и влаги. Это подтверждено наблюдением⁷³ роста спектральной чувствительности инфрахроматических слоев в вакууме и во влажной атмосфере без кислорода, в то время как одновременное присутствие кислорода и воды резко подавляло чувствительность. В работе⁷⁴ изучено влияние воды на чувствительность инфрахроматических особомелкозернистых AgBr-слоев. Показано, что рост спектральной чувствительности слоев после их высушивания тем больше, чем больше величины $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Кр})$ и ρAg . Влияние красителя электроноакцепторного типа на время жизни серебряных предцентров скрытого изображения в присутствии кислорода и влаги было убедительно показано в работе⁷⁵, в которой наблюдалось резкое уменьшение времени жизни предцентров под влиянием десенсибилизирующего красителя — феносафранина. Регрессия скрытого изображения на эмульсии с сернистой сенсibilизацией под действием ряда инфракрасителей изучалась в работах^{6, 76}. Согласно результатам, приведенным на рис. 10, электроноакцепторные красители существенно ускоряют регрессию скрытого изображения в соответствии со схемой 1.

Вклад процессов самодесенсибилизации красителей в существенной степени зависит от типа AgHal-эмульсии. Уменьшение самодесенсибилизации на эмульсиях типа

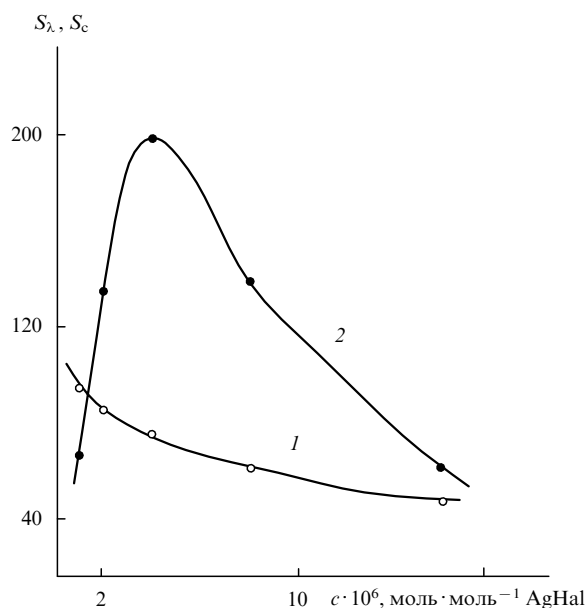


Рис. 9. Зависимость собственной S_c (1) и дополнительной S_λ (2) светочувствительности эмульсии, сенсibilизированной 3,3'-диэтилтиадикарбодиазиниодидом, от концентрации красителя (ρAg 8.0).

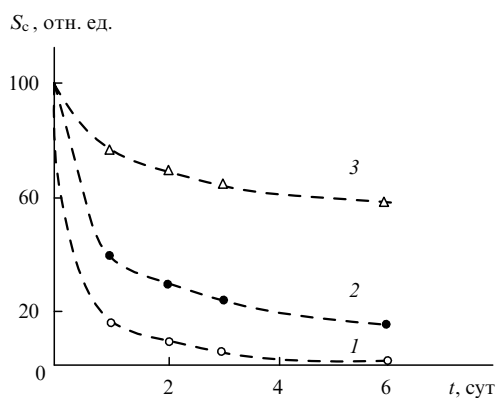


Рис. 10. Изменение собственной чувствительности S_c фотослоев, sensibilizированных тиопентакарбодиазанином (1) и тиотетракарбодиазанином (2), и без красителей (3) при 35°C и 100%-ной влажности. Концентрация красителя $1.8 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgHal.

«ядро–оболочка» и на эмульсии с ионами Ir^{3+} в глубине микрокристаллов может быть следствием меньшей вероятности окисления предцентров скрытого изображения за счет быстрого переноса электронов с этих центров вглубь микрокристаллов на подповерхностные центры акцептирования электронов. Это эквивалентно уменьшению доли электронов f_s в уравнении (17). Именно это свойство эмульсий «ядро–оболочка» и эмульсий с Ir^{3+} позволило существенно увеличить концентрацию спектральных sensibilizаторов и эффективность самой спектральной sensibilizации.^{37, 77–81} Уменьшение десенсибилизации красителей в области их спектральной sensibilizации на эмульсии «ядро–оболочка» показано в работе⁶⁷.

В результате рассмотрения роли процессов самодесенсибилизации красителей в формировании спектральной чувствительности в работе²³ был сделан вывод, что самодесенсибилизация красителей, по сути дела, может определять саму эффективность спектральной sensibilizации. Из этого следует, что основная проблема повышения эффективности спектральной sensibilizации — это проблема ингибирования (торможения) вторичных реакций самодесенсибилизации красителей.

V. Процессы суперсенсibilизации как ингибирование самодесенсибилизации красителей

Существуют методы повышения спектральной чувствительности фотографических слоев, sensibilizированных красителями с низким уровнем фотовозбужденного электрона ($E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Kp}) > -1.0$ В), в том числе инфрахроматическими красителями.^{2, 5, 82, 83} Эти методы, известные под общим названием суперсенсibilизации, могут быть рассмотрены с единой точки зрения процессов самодесенсибилизации красителей в рамках схемы 1.^{5, 6}

Для ингибирования стадии 1 (см. схему 1) молекулы красителя должны быть отделены от поверхности AgHal, на дефектах которой может происходить захват электронов от Kp^* . Речь идет о своеобразной изоляции молекул красителя от AgHal, которая, однако, не должна препятствовать переносу электрона от Kp^* , т.е. между красителем и AgHal должна быть создана «прокладка», достаточно проницаемая для фотовозбужденных электронов и непроницаемая для электронов, захваченных ловушками на поверхности AgHal. *A priori* можно предположить, что для создания прокладок между AgHal и красителем необходимы органические вещества, хорошо адсорбирующиеся на AgHal. Подобная изоляция важна и с точки зрения элиминирования реакций рекомбинации электронов с катион-радикалами

красителей, образующимися в акте спектральной sensibilizации. Возможно, что особо важную роль играет отделение красителя не от всей поверхности AgHal, а лишь от фотографически активных центров локализации фотоэлектронов. В этом случае роль органических прокладок такая же, как оболочек AgHal в эмульсиях типа «ядро–оболочка» или в эмульсиях с глубинными центрами захвата электронов, созданными ионами Ir^{3+} .

Необходимо отметить, что проблема эффективного разделения зарядов в процессе фотореакции, в том числе за счет уменьшения обратной рекомбинации зарядов с помощью так называемых мембран, является общей и одной из основных проблем sensibilizированного фотолито, в частности, sensibilizированного фотолито.^{84, 85}

Весьма перспективным представляется также торможение стадий (2)–(5) (схема 1) путем изоляции молекул красителей от кислорода и воды с помощью гидрофобных органических соединений, вводимых на стадии изготовления фотографических эмульсий.^{5, 23, 86} Подобные соединения не должны адсорбироваться на AgHal, однако при введении в водно-желатиновую эмульсию из-за своей гидрофобности они должны высаживаться на микрокристаллах AgHal и создавать своеобразную оболочку, защищающую краситель от кислорода и воды.

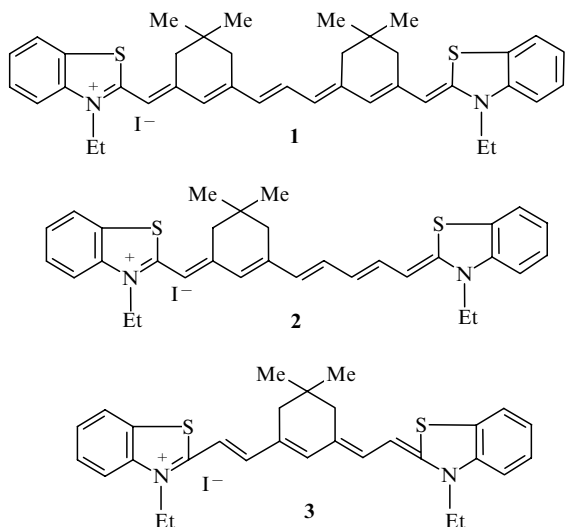
Хорошо известно применение веществ, адсорбирующихся на AgHal, в качестве суперсенсibilизаторов фотографических материалов. Ристер^{87, 88} показал, что при введении ряда сульфимеркаптопроизводных гетероциклических оснований некоторые красители, в том числе азометиновые, малоэффективные и даже десенсибилизующие в обычных условиях, становятся эффективными спектральными sensibilizаторами. Согласно модели «клея» Ристера, суперсенсibilизаторы (потенциаторы) закрепляются с помощью меркаптогрупп на ионах Ag^+ поверхности микрокристаллов, в то время как сульфогруппы взаимодействуют с положительно заряженными хромофорами красителей с образованием солеобразных продуктов, удерживая тем самым молекулы красителей на некотором расстоянии от AgHal (арочная структура). Образование подобной структуры адсорбированного красителя, по мнению Ристера, способствует более эффективной передаче энергии возбуждения или электрона от Kp^* к AgHal, а также уменьшению десенсибилизации путем захвата красителем фотоэлектронов. Это совпадает с выводами О'Брайна,⁸⁹ который считает, что эффективность sensibilizации больше в том случае, когда краситель зафиксирован на расстоянии 10–20 Å над поверхностью AgBr.

Кэрролом и Джонсоном,⁹⁰ а также Вомпе с сотр.^{91, 92} описано суперсенсibilизирующее действие на инфрахроматические красители бистриазиниламинопроизводных стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты. Суперсенсibilизирующее и антиуалирующее действие оказывают также алкильные производные 4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазаиндена (например, 2-гептильное производное)^{93, 94} и различные триарилфосфины.^{95–98}

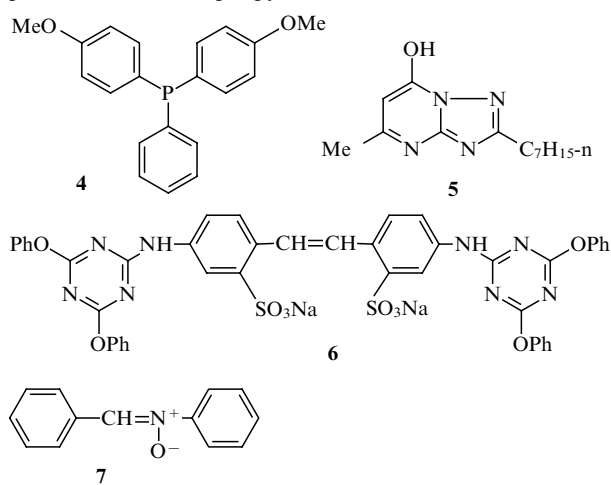
Необходимо отметить, что принятый в литературе механизм суперсенсibilизации Гильмана,⁸² для реализации которого необходимо, чтобы суперсенсibilизатор окислялся легче, чем краситель, в данном случае неприменим, так как суперсенсibilизаторы упомянутого типа, как правило, более трудноокисляемые соединения, чем красители.⁸³ Таким образом, механизм действия суперсенсibilизаторов этого типа на инфрахроматические слои неясен и поиск их является чисто эмпирическим. Характерно, однако, что перечисленные выше соединения адсорбируются на AgHal,^{99, 100} а поэтому могут выполнять роль «изоляторов» красителя от AgHal.

В качестве иллюстрации действия суперсенсibilизаторов различного строения приведем данные, полученные на особомелкозернистой ($d = 0.05$ мкм) прозрачной AgBr(1)-

эмульсии.^{101, 102} Применение прозрачной эмульсии позволило измерить спектры поглощения слоев в ИК-области спектра. Эмульсию сенсibilизировали пента-, тетра- и трикарбоцианинами строения **1**, **2** и **3**.



Для суперсенсibilизации применяли ди(*n*-анизил)фенилфосфин (**4**), 2-гептил-4-гидрокси-6-метил-1,3,3а,7-тетраазинден (**5**), динатриевую соль *n,n'*-бис(4,6-дифенокси-1,3,5-триазинил-2-амино)стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты (**6**) и *C,N*-дифенилнитрон (**7**). Суперсенсibilизаторы **4–6** относятся к адсорбирующимся на AgHal соединениям, нитрон **7** — слабо адсорбирующееся соединение.



Прежде всего в опытах без суперсенсibilизаторов было показано, что интенсивность основных полос красителей зависит от *rAg*: с уменьшением *rAg* наблюдается рост поглощения и стабильности адсорбированного красителя.^{5, 102} Это особенно наглядно проявляется на пентакарбоцианине **1**. Как следует из рис. 11, *a*, значительное увеличение поглощения красителя имеет место при изменении *rAg* от 7.6 до 5.6, при этом максимум полосы поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. Увеличение поглощения и стабильности красителя в процессе выстаивания расплавленной эмульсии может быть связано с образованием на поверхности AgHal комплексов типа $[Kr \cdot Ag_2^+]$.^{23, 83, 103} Это же может быть причиной коротковолнового сдвига полосы поглощения, так как при образовании связи между метиновым атомом углерода цепи и Ag_2^+ должно нарушаться полиметиновое строение красителя и, как следствие, наблюдаться гипсохромный сдвиг поглощения. Стабилизацию красителя вызывают также катионы Pi^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} и Th^{4+} . Характерно, что с увеличением заряда катиона концентрация соединения,

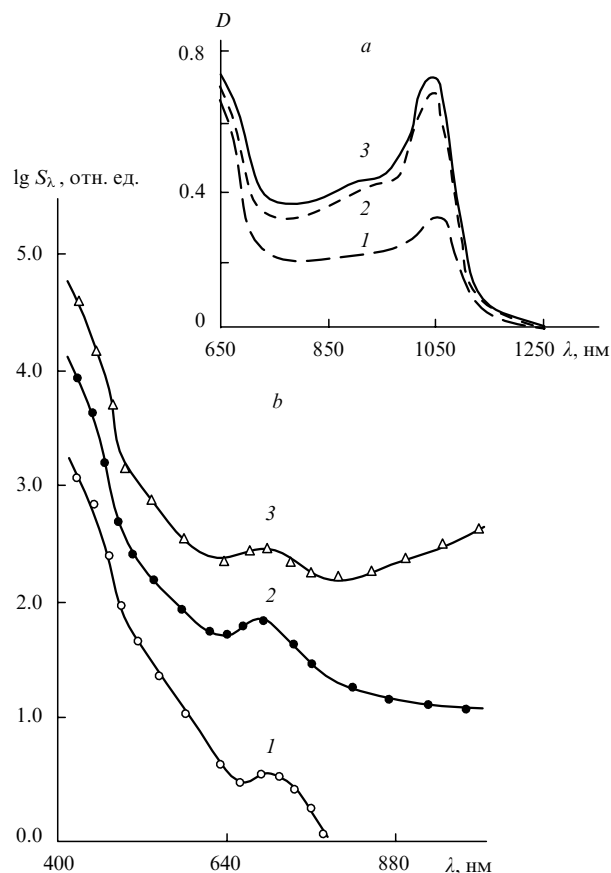


Рис. 11. Спектры поглощения (*a*) и кривые спектральной чувствительности (*b*) слоев, сенсibilизированных красителем **1** при *rAg* 7.6 (**1**), 5.6 (**2**), 4.6 (**3**). Концентрация красителя $2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ моль⁻¹ AgHal.

приводящая к приросту поглощения Kr и его стабилизации, закономерно уменьшается.¹⁰⁴ Стабилизирующее действие неорганических катионов связано с образованием на поверхности AgHal комплексов $[Kr \rightarrow M^{n+}/AgHal]$, благодаря чему уменьшается вероятность донорно-акцепторного взаимодействия адсорбированного красителя с компонентами дисперсионной среды (водой, желатиной и др.), приводящего к обесцвечиванию красителя.¹⁰³

При уменьшении *rAg* происходит увеличение спектральной чувствительности (S_λ , рис. 11, *b*), причем с удлинением волны поглощаемого света растет степень увеличения спектральной чувствительности (эффект «веера»). Из-за экспериментальных ограничений не проведены измерения в максимуме сенсibilизации. Прирост длинноволновой чувствительности, даже с поправкой на увеличение собственной чувствительности эмульсии, превышает прирост поглощения. Аналогичная картина наблюдается для тетра- и трикарбоцианинов **2** и **3**.¹⁰²

Введение соединений **4** и **7** и их композиции в эмульсию с пентакарбоцианином **1** также вызывает рост поглощения и спектральной чувствительности слоев (рис. 12). Характерно, что ди(*n*-анизил)фенилфосфин сдвигает полосу поглощения красителя в длинноволновую область спектра (рис. 12, *a*). Рост спектральной чувствительности показан на рис. 12, *b*. Аналогичная картина роста поглощения и чувствительности при введении суперсенсibilизаторов наблюдалась для слоев, сенсibilизированных тетра- (рис. 13) и трикарбоцианинами (рис. 14). Соединения **5** и **6**, также как **4**, вызывают длинноволновый сдвиг основной полосы поглощения красителя. Результаты суперсенсibilизирующего действия добавок **4–7** суммированы в табл. 1.

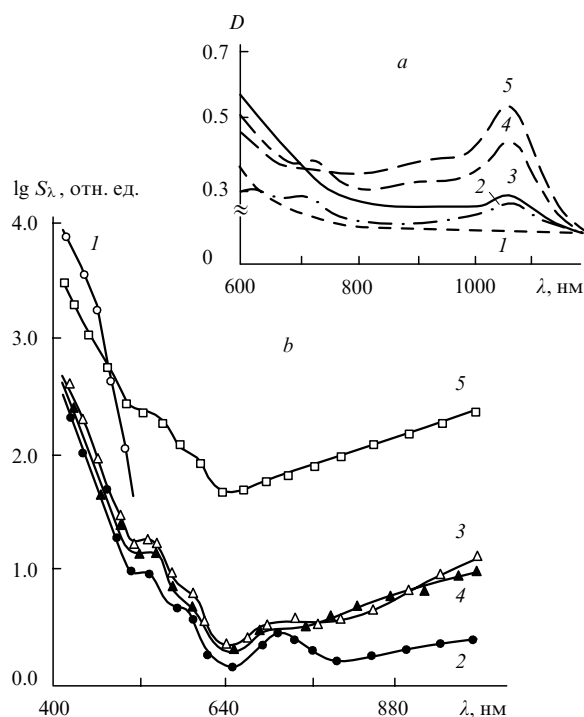


Рис. 12. Спектры поглощения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) слоев без красителя (1), с красителем 1 (2) и с 1 в присутствии суперсенситизаторов 7 (3), 4 (4), 4+7 (5) при pAg 5.6. Концентрация 1 — $4 \cdot 10^{-4}$, суперсенситизаторов — $1 \cdot 10^{-2}$ моль · моль $^{-1}$ AgHal.

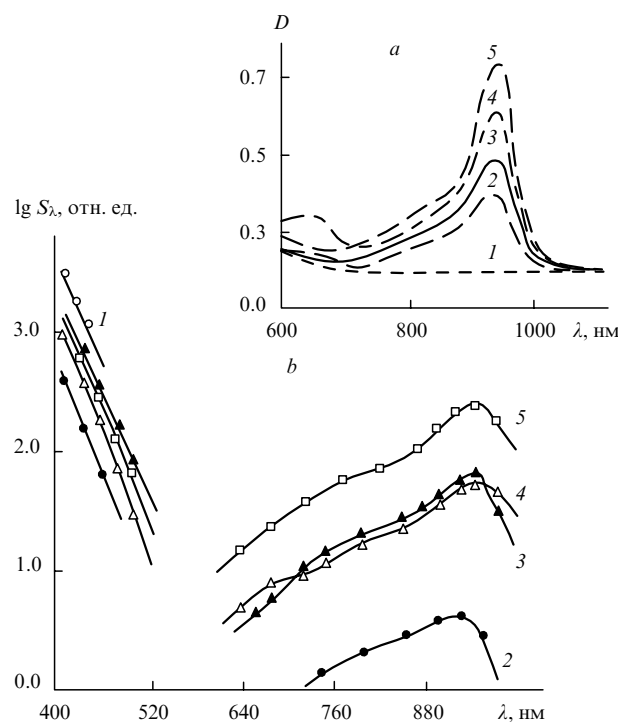


Рис. 13. Спектры поглощения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) слоев без красителя (1), с красителем 2 (2) и с 2 в присутствии суперсенситизаторов 7 (3), 5 (4), 7+5 (5) при pAg 7.6. Концентрация 2 — $2 \cdot 10^{-4}$, суперсенситизаторов 5 и 7 — $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль · моль $^{-1}$ AgHal.

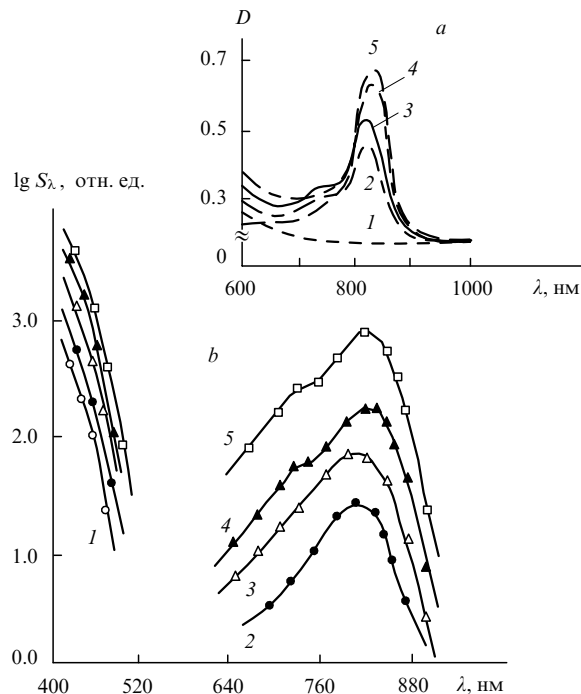


Рис. 14. Спектры поглощения (а) и кривые спектральной чувствительности (б) слоев без красителя (1), с красителем 3 (2) и с 3 в присутствии суперсенситизаторов 7 (3), 6 (4), 6+7 (5) при pAg 9.0. Концентрация 3 — $2 \cdot 10^{-4}$, суперсенситизаторов 6 и 7 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль · моль $^{-1}$ AgHal.

Таблица 1. Влияние суперсенситизаторов (С) на поглощение и светочувствительность инфракрасных фотослоев.

Номер опыта	Кр	С	λ , нм	pAg	$\frac{D(Kp+C)}{D(Kp)}$ (см. ^а)	$\frac{S_{\lambda}(Kp+C)}{S_{\lambda}(Kp)}$ (см. ^б)	$\frac{nS_{\lambda}(Kp+C)}{S_{\lambda}(Kp)}$ (см. ^в)
1	1	4	980	7.6	см. ^д	13	4.8
2	1	7	980	7.6	см. ^д	1.6	0.6
3	1	4+7	980	7.6	см. ^д	32	9.5
4	1	4	980	5.6	4.0	4.3	3.8
5	1	7	980	5.6	1.7	4.6	3.6
6	1	4+7	980	5.6	5.7	100	11
7	2	4	935	9.0	12	93	40
8	2	5	935	9.0	7.0	8.9	5.6
9	2	7	935	9.0	4.3	2.5	0.4
10	2	4+7	935	9.0	13	590	47
11	2	5+7	935	9.0	15	710	83
12	2	4	935	7.6	1.9	11	7.1
13	2	5	935	7.6	2.1	15	12
14	2	7	935	7.6	1.5	13	5.9
15	2	4+7	935	7.6	2.3	83	22
16	2	5+7	939	7.6	2.7	63	19
17	3	6	825	9.0	1.6	7.1	2.0
18	3	7	825	9.0	1.2	2.8	1.2
19	3	6+7	825	9.0	1.7	28	6.6

^а Отношение оптических плотностей фотослоев с красителем и суперсенситизатором и с одним красителем.

^б Отношение величин спектральной чувствительности фотослоев с красителем и суперсенситизатором и с одним красителем.

^в Поправка, вводимая для учета собственной чувствительности AgHal (S_{420}), $n = S_{420}(Kp)/S_{420}(Kp+C)$.

^д Для опытов 1–3 величины D не приведены из-за малых значений.

Наблюдаемый прирост дополнительной чувствительности под действием суперсенситизаторов в большинстве случаев превышает прирост поглощения. Таким образом, действие этих соединений в какой-то степени аналогично отмеченному действию ионов серебра (pAg). Следует отметить, что добавление суперсенситизаторов вызывает рост собственной чувствительности (для красителей **1** и **2** — за счет уменьшения десенсибилизации красителей). С поправкой на рост собственной чувствительности суперсенситизирующее действие добавок **4–6** проявляется для всех случаев, приведенных в табл. 1, а действие **7** — лишь в определенном интервале pAg (см. опыты 2, 5, 9, 14 в табл. 1).

Рост поглощения, а отчасти и рост чувствительности в присутствии суперсенситизаторов, по-видимому, связаны с увеличением адсорбции и стабильности адсорбированного красителя. Это можно объяснить уменьшением донорно-акцепторного взаимодействия адсорбированного красителя с компонентами дисперсионной среды (водой, желатиной и др.) и изоляцией реакционных центров красителей органическими (в том числе гидрофобными) соединениями.¹⁰³ Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Необходимо подробнее остановиться на действии композиций суперсенситизаторов. Композиции обуславливают большее увеличение поглощения, чем индивидуальные суперсенситизаторы. Это увеличение в ряде случаев близко к аддитивному, либо меньше его (см. табл. 1). В то же время прирост дополнительной чувствительности, даже с поправкой на ΔS_{420} в большинстве случаев является супераддитивным, т.е. превышающим (иногда значительно) сумму эффектов от индивидуальных суперсенситизаторов. Супераддитивность особенно наглядно проявляется при повышенных значениях pAg (pAg 9.0 для красителя **2** и pAg 7.6 для **1**). Таким образом, рост дополнительной чувствительности значительно превосходит прирост поглощения слоев. Характерно, что применение композиций суперсенситизаторов **4–6** не вызывает супераддитивного эффекта, такой эффект наблюдается лишь при использовании этих суперсенситизаторов с нитроном **7**.

Поскольку суперсенситизаторы лишь в незначительной степени изменяют положение максимума поглощения адсорбированных красителей, можно сделать вывод, что эти соединения практически не влияют на положение энергетических уровней красителей. Наличие супераддитивного эффекта для композиций суперсенситизаторов двух типов — адсорбирующихся (**4–6**) и слабо адсорбирующихся (**7**) на AgHal⁹⁹ — является определенным доказательством различного механизма действия этих соединений.

Особенно следует отметить, что величина относительного квантового выхода спектральной сенситизации (ϕ_r^{420}) для слоев, содержащих пентакарбоцианин **1** и композицию **4 + 7** (pAg 5.6), в области $\lambda = 1000$ нм равна 0.14.⁵ Это значение лишь в несколько раз меньше величин ϕ_r^{420} для мелкозернистых фотоматериалов, сенситизированных к видимому свету, несмотря на двойное уменьшение действующего кванта света.

Более подробно супераддитивное действие композиций суперсенситизаторов **4 + 7** и **5 + 7** было исследовано на крупнозернистой ($d = 1$ мкм) высокочувствительной AgBr(I)-эмульсии, сенситизированной пентакарбоцианином **1** при pAg 7.2 и 7.8.¹⁰⁵ Суперсенситизацию изучали в широком интервале времен экспонирования фотослоев $10^2 - 10^{-11}$ с. При временах порядка $10^{-5} - 10^{-11}$ с для экспонирования использовали лазер YAG:Nd с $\lambda = 1060$ нм, а при временах $5 \cdot 10^{-2} - 1.6 \cdot 10^2$ с слои экспонировали в сенситометре ФСР-41 за интерференционным светофильтром с $\lambda = 1050$ нм. Коэффициент суперсенситизации (K) характеризовали отношением спектральной чувствительности слоя с данным суперсенситизатором (или с композицией суперсенситизаторов) к светочувствительности слоя без

Таблица 2. Зависимость эффекта суперсенситизации инфракрасных слоев от применяемых суперсенситизаторов и от длительности экспонирования.

Номер опыта	Время экспонирования, с	pAg 7.2				
		K_4	K_5	K_7	K_{4+7}	K_{5+7}
1	$1.6 \cdot 10^2$	10	6.0	6.0	33	25
2	9	11	7.0	8.5	50	26
3	$5 \cdot 10^{-2}$	16	10	14	120	50
4	10^{-5}	17	7.0	10	100	50
5	$1.2 \cdot 10^{-8}$	15	6.0	10	100	50
6	$3 \cdot 10^{-11}$	12	4.0	8.5	125	60
7	$1.6 \cdot 10^2$	10	10	8.0	70	70
8	9	13	10	12	100	70
9	$5 \cdot 10^{-2}$	16	11	14	160	180
10	10^{-5}	16	10	6.0	200	100
11	$1.2 \cdot 10^{-8}$	20	12	7.0	250	110
12	$3 \cdot 10^{-11}$	17	8.0	4.5	330	170

суперсенситизаторов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Как следует из данных табл. 2, введение суперсенситизаторов в спектрально сенситизированные слои приводит к значительному повышению чувствительности, однако степень суперсенситизации при этом разная: наибольший эффект суперсенситизации наблюдается для ди(*n*-анилил)фенилфосфина (**4**). Для композиций суперсенситизаторов характерен супераддитивный эффект, особенно при pAg 7.8. Наибольшая степень суперсенситизации определена для композиции **4 + 7**. Обращает на себя внимание тот факт, что величина K сравнительно мало изменяется (не более чем в 2–3 раза) в широком интервале времен экспонирования, охватывающем 13 порядков величины. Это возможно, если суперсенситизаторы мало влияют на первичный акт фотохимической реакции, а их действие проявляется на более медленных вторичных стадиях процесса образования скрытого фотографического изображения.

Особый интерес представляют результаты, полученные для смесей суперсенситизаторов. Коэффициенты суперсенситизации композициями значительно превышают сумму коэффициентов для индивидуальных соединений, а в некоторых случаях почти равны или даже превосходят произведение показателей для индивидуальных веществ (табл. 2). Аналогичные результаты были получены на монодисперсной AgBr(I)-эмульсии с кубическими микрокристаллами ($l = 0.25$ мкм).⁷⁶

Как уже отмечалось, наличие супераддитивного действия композиций может быть следствием различного механизма действия соединений, образующих композицию, а тот факт, что в большинстве случаев коэффициенты ближе к произведению, чем к сумме индивидуальных показателей, можно рассматривать как результат суперсенситизирующего действия веществ на последовательных стадиях процесса самодесенсибилизации, представленного на схеме 1. Поскольку соединение **7** не имеет специфического сродства к AgHal и плохо адсорбируется на нем,⁹⁹ то оно, вероятнее всего, ингибирует самодесенсибилизацию на стадиях (2)–(4) и (7) путем изоляции молекул красителя от кислорода и воды. Таким образом, его действие подобно вакуумированию.^{23,83} Нитрон является гидрофобным соединением, а потому при введении в водно-желатиновую эмульсию он может высаживаться на микрокристаллах AgHal и создавать своеобразную оболочку вокруг них, способствуя тем самым удалению кислорода и воды с поверхности кристалла. Суперсенситизирующее действие соединений **4, 5** и **6**, возможно, связано с торможением стадии (1), т.е. эти соединения, адсорбируясь на AgHal,^{99,100} могут отделять краситель от AgHal и тем

самым препятствовать захвату электронов. Нельзя исключить и уменьшения вероятности непосредственного переноса электрона от Kr^* к красителю в основном состоянии под действием этих соединений.¹⁰⁶

Различное действие суперсенсibilизаторов схематически изображено на рис. 15, на котором показано, что один суперсенсibilизатор (С-1) отделяет краситель от AgHal и примесных центров, образованных в процессе химической сенсibilизации, а второй (С-2) создает оболочку, изолирующую краситель от среды.^{5,6}

Рассмотрим результат действия композиции суперсенсibilизаторов, считая, что они ингибируют реакции потери электронов на двух последовательных стадиях (например, на стадиях (1) и (2) схемы 1) процесса самодесенсibilизации красителя. Схематически перенос электронов от AgHal к десенсibilизатору Д (например к O_2) через посредство красителя показан на том же рис. 15. Долью электронов, теряемых в присутствии красителя, обозначим f_1 , а долю электронов, теряемых в присутствии красителя и суперсенсibilизатора С-1, отделяющего краситель от AgHal — $f_1 f_2$, в присутствии красителя и суперсенсibilизатора С-2, отделяющего краситель от десенсibilизатора Д — $f_1 f_3$, и в присутствии красителя и двух суперсенсibilизаторов С-1 + С-2 при условии, что суперсенсibilизаторы тормозят потерю электронов на двух последовательных стадиях, — $f_1 f_2 f_3$.

Если светочувствительность фотографического слоя (S) пропорциональна числу электронов, оставшихся на AgHal и образовавших скрытое фотографическое изображение, то коэффициенты суперсенсibilизации можно записать в виде

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{S_1}{S_0} = \frac{1 - f_1 f_2}{1 - f_1}, \\ K_2 &= \frac{S_2}{S_0} = \frac{1 - f_1 f_3}{1 - f_1}, \\ K_3 &= \frac{S_3}{S_0} = \frac{1 - f_1 f_2 f_3}{1 - f_1}. \end{aligned} \quad (20)$$

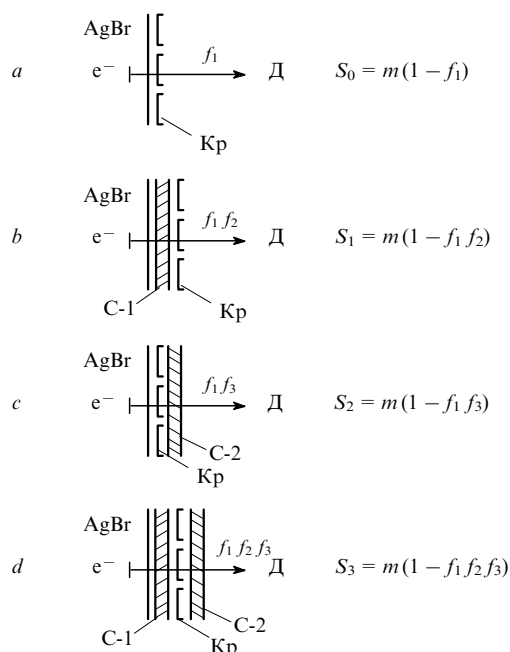


Рис. 15. Схема процессов суперсенсibilизации фотографических слоев, спектрально сенсibilизированных красителем (а), индивидуальными органическими суперсенсibilизаторами С-1 (б), С-2 (в) и их композицией С-1 + С-2 (д).

Рассмотрим несколько предельных случаев:

$$1. K_3 = K_1 K_2.$$

Из уравнений (20) находим

$$K_1 K_2 = \frac{(1 - f_1 f_2)(1 - f_1 f_3)}{(1 - f_1)(1 - f_1)} = \frac{1 - f_1 f_3 - f_1 f_2 + f_1^2 f_2 f_3}{(1 - f_1)^2}. \quad (21)$$

Приведем величины $K_1 K_2$ и K_3 к общему знаменателю

$$K_3 = \frac{1 - f_1 f_2 f_3 - f_1 + f_1^2 f_2 f_3}{(1 - f_1)^2}. \quad (22)$$

Отсюда следует, что $K_3 = K_1 K_2$, если $f_2 + f_3 - f_2 f_3 = 1$. Это возможно, если коэффициенты f_2 и f_3 или один из них близки к 1. В последнем случае один из суперсенсibilизаторов значительно менее эффективен, чем другой.

$$2. K_3 < K_1 K_2.$$

Этот случай выполняется, если $f_2 + f_3 - f_2 f_3 < 1$ или f_2 и $f_3 < 1$. Это реальный случай, когда работают оба суперсенсibilизатора.

В самом общем случае, когда последовательно работают несколько (i) суперсенсibilизаторов,

$$K_{i(i \rightarrow \infty)} = K_{\max} = \frac{1 - f_1 f_2 \cdots f_i}{1 - f_1} = \frac{1}{1 - f_1}, \quad (23)$$

т.е. предельное значение коэффициента суперсенсibilизации определяется величиной f_1 . Если $f_1 = 0.9$, то $K_{\max} = 10$, если $f_1 = 0.99$, то $K_{\max} = 100$. Последняя величина близка к значениям, получаемым для композиции суперсенсibilизаторов 4 + 7 при рАг 7.2 (см. табл. 2).

$$3. K_3 > K_1 K_2.$$

Этот случай выполняется при $f_2 + f_3 - f_2 f_3 > 1$ или при f_2 и $f_3 > 1$. Случай нереальный, ибо количество теряемых электронов превышает число имевшихся первоначально.

Если принять, что величина светочувствительности слоев с суперсенсibilизаторами 4 + 7 близка к предельной, а коэффициент суперсенсibilизации — к $K_{\max}$, то придем к выводу, что в слоях без суперсенсibilизаторов на образование скрытого изображения идет лишь один фотозатвор из ста образующихся ($f_1 = 0.99$). Превышение в ряде случаев коэффициента суперсенсibilизации композициями произведения коэффициентов для индивидуальных веществ может быть связано с изменением поглощения света красителем под влиянием суперсенсibilизаторов. Таким образом, феноменологическое рассмотрение процессов суперсенсibilизации композициями веществ подтверждает возможность их действия на двух последовательных стадиях самодесенсibilизации красителей.

1. Суперсенсibilизаторы 1-го рода

Остановимся подробнее на действии суперсенсibilизаторов 1-го рода, т.е. адсорбирующихся на AgHal. Адсорбция на AgHal триарилфосфинов, несомненно, связана со способностью этих соединений образовывать комплексы с ионами серебра за счет неподеленной пары $3s^2$ -электронов атома фосфора.¹⁰⁷ Таким образом, адсорбция фосфинов при наличии на поверхности AgHal ионов серебра, по-видимому, связана с образованием комплекса с этими ионами. При избытке же ионов Hal^- на поверхности AgHal может происходить либо десорбция этих ионов под действием фосфинов, либо адсорбция фосфина с образованием комплекса с подповерхностными ионами серебра (другая модель адсорбции).^{108, 109}

Известно, что в AgHal-эмульсиях при избытке ионов галогена поверхность микрокристаллов заряжена отрицательно, а на определенной глубине под поверхностью существует область положительного объемного заряда, создаваемого межузельными ионами серебра.² Между

поверхностными ионами серебра и подповерхностными межузельными ионами существует динамическое равновесие. Возможно, что при введении в эмульсию фосфинов наблюдается «натягивание» ионов серебра из области подповерхностного заряда к поверхности и образование комплексов с этими ионами.⁵

В работе¹¹⁰ методами ИК-спектроскопии и измерения ионной проводимости исследовано взаимодействие триарилпроизводных элементов пятой группы общей формулы Ar_3X , где $X = P, As, Sb$, с поверхностью микрокристаллов $AgHal$. Согласно ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния при адсорбции Ph_3P на $AgBr$ наблюдаются колебания ($\nu = 158 \text{ см}^{-1}$), совпадающие по частоте с колебаниями связи $P \rightarrow Ag^+$ в комплексе $AgBr \cdot Ph_3P$. На основании спектроскопических данных сделано заключение, что при адсорбции фосфина на $AgBr$ возникает химическая связь между поверхностным ионом Ag^+ и атомом фосфора молекулы Ph_3P . Это, в свою очередь, приводит к смещению чувствительных к природе комплексообразователя частот колебаний $C-P$ связей. Аналогичные изменения ИК-спектров наблюдали и для Ph_3As и Ph_3Sb . Соединения Ar_3X уменьшают продольную ионную проводимость напыленных $AgBr$ -слоев, при этом наблюдается определенная связь проводимости с константами устойчивости серебряных комплексов $AgBr \cdot Ar_3X$.¹¹⁰ Измерения ионной проводимости эмульсионных $AgBr(I)$ -слоев методом диэлектрических потерь показали, что при адсорбции Ph_3P происходит сдвиг максимума частоты (f_{max}) на кривой диэлектрических потерь в область низких частот. Поскольку проводимость микрокристаллов $AgHal$, согласно Силларсу,¹¹¹ пропорциональна f_{max} , то наблюдаемое смещение f_{max} свидетельствует об уменьшении ионной проводимости, создаваемой межузельными ионами серебра при введении фосфина.

При образовании серебряных комплексов на поверхности микрокристаллов $AgHal$ происходит перезарядка поверхности. Взаимодействие суперсенситизатора **4** с $AgHal$ было изучено люминесцентным методом в работе¹⁰⁸. Адсорбция органических веществ на $AgHal$ изменяет поверхностный заряд, который, в свою очередь, влияет на механизм свечения парных иодных центров. Так, если заряд поверхности микрокристаллов $AgBr(I)$ отрицательный или поверхность не заряжена, то, облучая возбужденный образец длинноволновым светом при 77 К, можно добиться возникновения люминесцентной вспышки в зеленой полосе люминесценции парных иодных центров. Если же заряд поверхности положительный благодаря избытку ионов серебра, то вспышка не наблюдается. Показано,¹⁰⁸ что если в $AgBr(I)$ -эмульсию, изготовленную на поливиниловом спирте в качестве связующего, ввести ди(*n*-анизил)фенилфосфин (**4**), то вспышка люминесценции в зеленой полосе уменьшается.

Дополнительное доказательство влияния соединений Ar_3X на заряд поверхности микрокристаллов $AgHal$ получено в опытах на примитивной крупнозернистой $AgBr(I)$ -эмульсии без химической сенситизации.¹¹² В таких эмульсиях глубинная чувствительность за счет объемного положительного заряда, создаваемого межузельными ионами серебра, превосходит поверхностную. Введение в эмульсию трифенилстибина приводит к резкому увеличению поверхностной чувствительности из-за перезарядки поверхности, что иллюстрирует рис. 16. Глубинную чувствительность определяли при последовательном травлении слоев в 1%-ном растворе $Na_2S_2O_3$ и при проявлении образцов после травления в поверхностном глициновом проявителе.

Влияние адсорбированных органических соединений на поверхностный заряд рассматривалось в ряде работ. Так, изменение знака фото-ЭДС $AgHal$, происходящее под действием желатины, объяснялось¹¹³ перераспределением зарядов на поверхности микрокристаллов. Было показано,¹¹⁴ что в определенных условиях связывание адсорбированной желатиной межузельных ионов серебра приводит к появлению

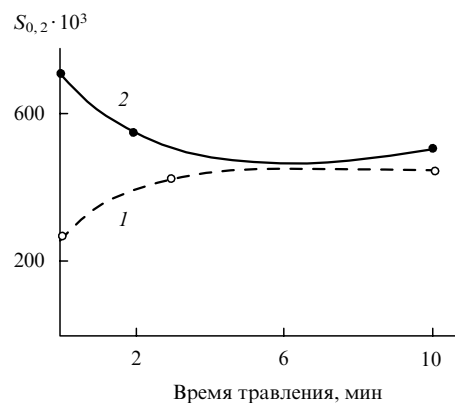


Рис. 16. Зависимость поверхностной и глубинной чувствительности фотослоев на основе примитивной $AgBr(I)$ -эмульсии без добавок (1) и содержащей трифенилстибин (2) от времени травления в 1%-ном растворе $Na_2S_2O_3$. Концентрация трифенилстибина $5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ $AgHal$. Проявление — 8 мин в поверхностном глициновом проявителе.

положительного заряда на поверхности $AgBr(I)$. Тани¹¹⁵ объяснял уменьшение загиба электронных зон $AgHal$ на поверхности уменьшением подповерхностного положительного заряда под действием ряда стабилизаторов и антиуалярирующих веществ — производных тетраазаинденов и бензотриазолов.

Возникновение при адсорбции триарилфосфинов положительного заряда на поверхности микрокристаллов $AgHal$ способствует адсорбции инфрахроматических красителей, приводящей к росту поглощения и к повышению стабильности адсорбированного красителя, так же как при увеличении концентрации ионов серебра в эмульсии. Это показано на примере пентакарбодиамина **1** (ср. кривые 2 и 4 на рис 12,а). В работе¹⁰³ подробно изучена стабильность красителя **1** в водно-желатиновых растворах и в адсорбированном на $AgBr(I)$ -эмульсии состоянии при различных pAg , а также влияние ди(*n*-анизил)фенилфосфина (**4**) на стабильность адсорбированного красителя. На рис. 17 показан рост поглощения (ср. кривые 1 и 4) и стабильности адсорбированного красителя **1** (ср. кривые 1–3 и 4–6) под действием фосфина **4**.

Наблюдаемый длинноволновый сдвиг в поглощении инфрахроматических красителей под действием фосфинов и рост стабильности инфракрасителя могут быть объяснены образованием тройного комплекса между ионами серебра, суперсенситизатором и красителем $[Ag^+ \cdot C \cdot Kr]$.⁵

В работе¹¹⁰ показано, что при адсорбции Ar_3P на $AgBr$ кроме образования локальной химической связи $Ag^+ - P$ может происходить формирование новой органобромсеребряной фазы типа $AgBr \cdot Ar_3P$ переменного состава. Таким образом, краситель может быть адсорбирован не на $AgBr$, а на органобромсеребряной фазе. В любом случае, как при участии тройного комплекса, так и при адсорбции красителя на органобромсеребряной фазе между $AgHal$ и красителем создается прокладка из органобромсеребряных комплексов.

Следует отметить, что действие фосфинов отличается от действия потенциаторов Ристера,^{87,88} которые связывают поверхностные ионы серебра своими меркаптогруппами в форме солей и тем самым компенсируют их положительный заряд. Нейтральные (с точки зрения электрического заряда) фосфины, лишь частично компенсируя заряд ионов серебра в комплексе, увеличивают общую поверхностную концентрацию ионов серебра и тем самым способствуют адсорбции красителя и взаимодействию фотовозбужденного инфракрасителя с ионами серебра. Прокладка не должна препятствовать переходу электрона от Kr^* через ионы серебра к $AgHal$, однако она может существенно тормозить вторичные реакции окисления образовавшихся атомов серебра молекулами

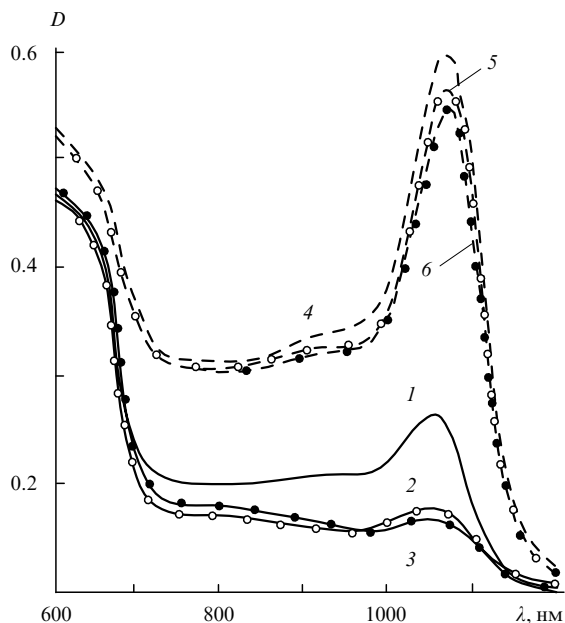


Рис. 17. Спектры поглощения пентакарбоцианинового красителя **1** в особомелкозернистой AgBr(I)-эмульсии при pAg 7.6 (1–3) и в присутствии суперсенситизатора **4** (4–6) в зависимости от времени выстаивания эмульсии при 40°C: 1, 4 — через 5 мин; 2, 5 — через 18 мин; 3, 6 — через 30 мин. Концентрация **1** — $2.5 \cdot 10^{-4}$, **4** — $1 \cdot 10^{-2}$ моль · моль $^{-1}$ AgHal.

красителя в основном состоянии. Действительно, в присутствии ди(*n*-анизил)фенилфосфина десенсибилизация галогенидов серебра инфракрасителями уменьшается.¹⁰² Подобная изоляция сильно вуалирующих инфракрасных красителей от AgHal приводит к резкому уменьшению вуали инфраслоев в присутствии триарилфосфинов.

Можно ожидать, что рассмотренное выше действие незагруженных комплексообразователей определенным образом связано с комплексообразующей способностью ионов серебра. Для проверки этого предположения был исследован ряд трифенилпроизводных общей формулы Ph_3X , где $X = N, P, As, Sb$ и Bi . Фотографическое действие этого ряда соединений было еще раньше изучено на крупнозернистых AgBr(I)-эмульсиях, сенситизированных трикарбоцианином.¹¹⁶ Было показано, что максимальный эффект суперсенситизации достигается в случае трифенилфосфина, далее следуют трифениларсин и трифенилстибин; трифениламин и трифенилвисмутин практически не влияют на фотографические свойства эмульсий.

Действие указанного ряда соединений было исследовано на особомелкозернистой AgBr(I)-эмульсии ($d = 0.05$ мкм), сенситизированной пентакарбоцианином **1**.¹⁰⁹ Введение этих соединений, так же как ди(*n*-анизил)фенилфосфина (**4**), приводит к росту поглощения адсорбированного красителя. По своему действию исследованные соединения можно расположить в ряд $N < Bi < P < As \approx Sb$. Кривые поглощения слоев приведены на рис. 18. В согласии с данными работы¹¹⁶ установлено, что Ph_3N и Ph_3Bi не оказывают положительного фотографического действия, в то время как Ph_3P , Ph_3As и Ph_3Sb вызывают повышение спектральной чувствительности в длинноволновой полосе. При pAg 8.6 коэффициенты суперсенситизации в ряду Ph_3P , Ph_3As и Ph_3Sb равны 2.1, 2.9 и 5.8 соответственно.

Для оценки комплексообразующей способности соединений было измерено изменение pAg эмульсий после введения в них равных молекулярных количеств этих веществ (10^{-2} моль · моль $^{-1}$ AgHal). Исходная величина pAg 7.6 после добавления Ph_3N , Ph_3Bi , Ph_3P , Ph_3As и Ph_3Sb изменялась до 7.8, 7.8, 8.5, 8.6, и 8.65 соответственно, а величина

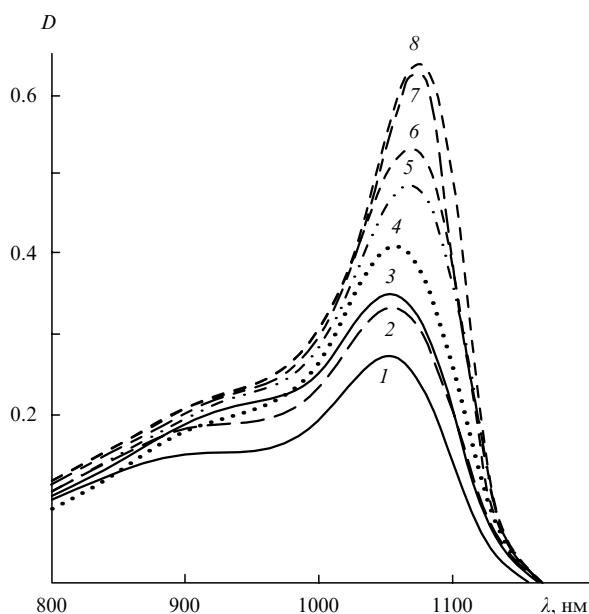


Рис. 18. Спектры поглощения особомелкозернистой AgBr(I)-эмульсии, сенситизированной красителем **1** при pAg 7.6: 1 — без добавок, 2 — Ph_3N , 3 — добавочное количество $AgNO_3$, 4 — Ph_3Bi , 5 — Ph_3P , 6 — $(CH_3OC_6H_4)_2PhP$, 7 — Ph_3Sb , 8 — Ph_3As . Концентрация **1** — $3 \cdot 10^{-4}$, добавок — $1 \cdot 10^{-2}$ моль · моль $^{-1}$ AgHal.

pAg 6.6 до значений 6.95, 6.95, 7.9, 7.9 и 8.2. Таким образом, отсутствие фотографического действия Ph_3N и Ph_3Bi связано с их слабой комплексообразующей способностью. Соединения Ph_3As и Ph_3Sb имеют примерно одинаковую комплексообразующую способность по отношению к ионам серебра в растворе, однако Ph_3P является более сильным комплексообразователем.¹¹⁷ По-видимому, наблюдаемый рост суперсенситизирующего действия в ряду $Ph_3P < Ph_3As < Ph_3Sb$ связан с их различной адсорбируемостью на AgHal, обусловленной геометрией молекул. Отсюда следует, что эти два свойства необходимо рассматривать в совокупности.

В работе¹¹⁰ специфичность действия соединений Ph_3X ($X = N, P, As, Sb$), а также $(PhC \equiv C)_nPPH_{3-n}$ связывают со строением поверхностных органообромсеребряных комплексов. Строение образующегося комплексного соединения — стехиометрический состав, фазовое состояние, тип кристаллической решетки, структура электронных зон — должно определять эффективность взаимодействия с ним спектрального сенситизатора в основном и фотовозбужденном состояниях. Например, при адсорбции Ph_3P на AgBr-эмульсии с кубическими микрокристаллами при pAg 7.5 и на крупнозернистой AgBr(I)-эмульсии с кубооктаэдрическими микрокристаллами при pAg 8.5 образуются два разных поверхностных комплекса, отличающихся ИК-спектрами. Частоты колебаний q -мод в этих спектрах близки к колебаниям связей в комплексах $Ag_2Br_2 \cdot Ph_3P$ и $AgBr \cdot Ph_3P$ (1099 и 1095 cm^{-1} соответственно). При спектральной сенситизации в полосе поглощения инфракрасителя наблюдается уменьшение интенсивности полосы с $\nu = 1099$ cm^{-1} , при этом полоса с $\nu = 1095$ cm^{-1} изменяется мало.¹¹⁸ Это свидетельствует о различной фотохимической активности поверхностных комплексов.

Аналогичная картина наблюдалась для суперсенситизатора **4**. На основании данных работы¹¹⁷ сделано заключение, что органосеребряные комплексы могут участвовать в первичном акте спектральной сенситизации инфракрасителем, подвергаясь фоторазложению с образованием атома серебра. Кроме того, фотографическая активность комплексов проявляется на вторичных темновых стадиях в резуль-

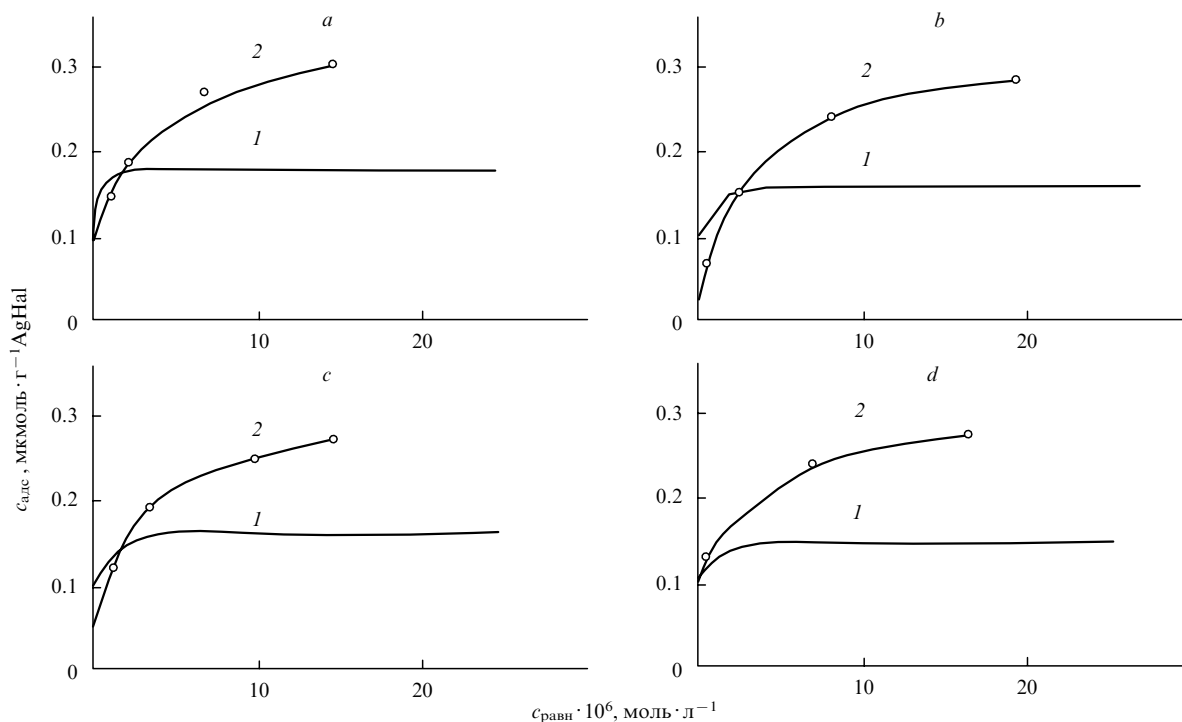
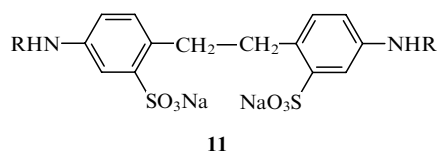
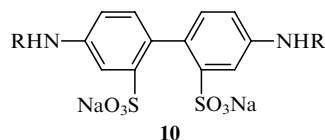
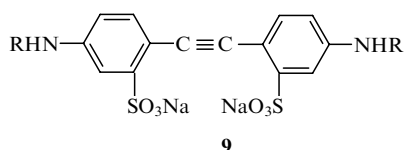
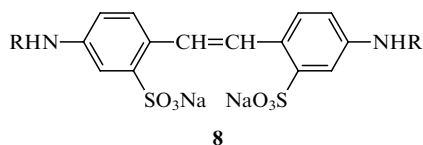


Рис. 19. Изотермы адсорбции пента- и тетракарбоцианинов на препарате AgBr из спиртовых растворов (1), а также после предварительной адсорбции суперсенситизатора 6 (2) при 25°C: краситель — 3,3'-диэтилтиатетракарбоцианиниид (a); 3,3'-диэтил-9,11-(β,β-диметилтриметил)тиатетракарбоцианиниид (b); 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниид (c); 3,3'-диэтил-9,11,9',11'-бис(β,β-диметилтриметил)тиапентакарбоцианиниид (d); $c_{адс}$ — количество адсорбированного красителя, $c_{равн}$ — равновесная концентрация красителя.

тате ингибирования рекомбинационных процессов и процессов окисления атомов серебра.

Рассмотрим теперь действие другого практически важного суперсенситизатора — динатриевой соли бистриазиниламинопроизводного стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты 6. Рост адсорбируемости красителей под действием суперсенситизатора 6 был показан в работах^{99,100} и иллюстрируется рис. 19, на котором приведены изотермы адсорбции пента- и тетракарбоцианинов на порошке AgBr без суперсенситизатора и в присутствии 6. В работах^{119,120} подробно исследовано взаимодействие ряда производных диаминозамещенных ароматических соединений общей формулы $RHN-Ar-NHR$ с цианиновыми красителями в растворах и на поверхности AgHal. Для установления характера взаимодействия суперсенситизаторов и спектральных сенситизаторов при адсорбции на AgHal в этих работах поэтапно рассмотрены главные типы взаимодействий: 1) краситель — суперсенситизатор, 2) суперсенситизатор — субстрат и 3) краситель — суперсенситизатор — субстрат. Были исследованы следующие суперсенситизаторы:



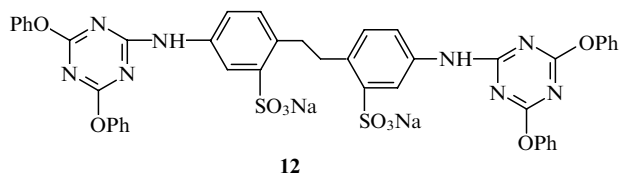
Периферическими группами R служили 1,3,5-триазинильные и ацильные заместители. Исследования проведены на хино-4,4'-цианинах с различной длиной полиметиновой цепи, а также на тиополикаркоцианиновых красителях.¹²¹

Показано,¹²⁰ что в растворах взаимодействие в системе краситель — суперсенситизатор носит характер $\pi-\pi$ -взаимодействия двух планарных систем красителя и суперсенситизатора. Условием эффективного взаимодействия π -системы красителя с π -системой соединения $RHN-Ar-NHR$ является как наличие в структуре суперсенситизатора центрального π -сопряженного остова Ag, так и ауксохромных фрагментов R, способных к π -сопряжению с центральным остовом через атомы азота аминогрупп. В ИК-спектрах суперсенситизаторов, адсорбированных на микрокристаллах AgBr, наблюдался длинноволновый сдвиг валентных колебаний NH-групп, а также изменение профиля полос поглощения SO_3^- -групп,¹²⁰ из чего сделано заключение о единой природе адсорбционных центров: NH- и SO_3^- -групп. Ранее в работе¹²² были получены ИК-спектры *n,n'*-бис-(4,6-диаминофенил)-1,3,5-триазинил-2-амино)стильбен-*o,o'*-дисульфокислоты (6a), адсорбированной на AgBr-микрокристаллах, в диапазоне частот 700–1700 cm^{-1} .

Был сделан вывод, что изученные соединения не образуют прочной химической связи с ионами серебра. Этот вывод подтверждается малым влиянием суперсенсibilизаторов данного типа на ионную проводимость напыленных слоев AgBr.¹²⁰

В работе¹²⁰ сделан вывод, что во взаимодействии соединений **8–11** с AgHal участвуют SO₃[–] и NH-группы, при этом основная π-система молекул практически не затрагивается. Взаимодействие по SO₃[–]-группам, скорее всего, можно рассматривать как замещение галогенид-ионов на поверхности AgHal ионами Ag–SO₃[–], а не как связывание межузельных или поверхностных ионов серебра по аналогии с адсорбцией соединений типа триарилфосфинов. Можно представить, что при адсорбции соединения **6** и ему подобных возникает такая ориентация молекул, при которой ее ароматическая часть отделена от AgHal группами SO₃[–]. В случае соединения **6** планарная π-сопряженная часть молекулы ориентирована параллельно поверхности AgHal и находится на определенном расстоянии от нее. Условно это — модель стола на двух SO₃[–]-ножках. «Подпорками» могут служить также NH-группы. Следует отметить, что данная модель подобна модели потенциаторов Ристера.^{87,88}

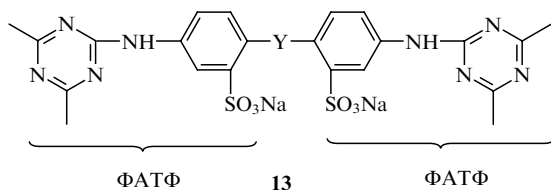
Наиболее важным результатом работы¹²⁰ следует считать обнаружение взаимодействия неплоского суперсенсibilизатора **12** с красителем на поверхности AgHal.



Подобно суперсенсibilизаторам с π-сопряженными ароматическими фрагментами Ar, соединение **12** вызывало bathochromный сдвиг максимума поглощения адсорбированных инфракрасителей, рост интенсивности поглощения и эффект суперсенсibilизации, сравнимый по величине с действием соединения **6**. В то же время найдено, что в растворе соединения **12** не взаимодействует с красителем.

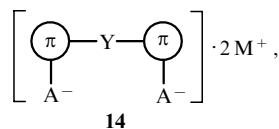
Для объяснения фотографической активности этого суперсенсibilизатора и bathochromного сдвига максимума поглощения красителя необходимо предположить уплотнение молекулы **12** при адсорбции на AgHal. Следовательно, ситуация на AgHal существенно изменяется по сравнению с ситуацией в растворе, т.е. в тройной системе краситель–суперсенсibilизатор–AgHal уже возможно π–π-взаимодействие между суперсенсibilизатором и красителем. В данном случае для взаимодействия краситель–суперсенсibilизатор определяющим фактором может быть не только (а может быть, не столько) плоскостность всей молекулы **12**, но и геометрическое соответствие некоторых частей двух взаимодействующих систем. Такой частью в молекуле **12** может быть фениламинотриазинильный фрагмент (ФАТФ), который, согласно ИК-спектрам, взаимодействует с AgHal посредством SO₃[–] и NH-групп.¹²⁰

В работе¹²⁰ высказано предположение, что в более общем виде фотографически активной должна быть молекула следующего строения:



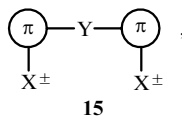
Y = –(CH=CH)_n–, –(C≡C)_n–, –(CH₂–CH₂)_n–, где n = 1, 2, 3

в которой два фениламинотриазинильных фрагмента расположены на определенном расстоянии, задаваемом мостиковой группой Y. Это расстояние между двумя π-системами, по-видимому, и является основным фактором, определяющим фотографическую активность суперсенсibilизаторов. Геометрические требования к суперсенсibilизатору могут быть обусловлены как постоянной решетки AgHal, так и структурой суперсенсibilизируемого красителя. Вероятно, совершенно не обязательно, чтобы π-фрагмент анионного типа был ФАТФ. В роли таких π-фрагментов могут быть и другие соединения.⁵ В общем виде структуру суперсенсibilизатора можно представить следующим образом:



где A[–] — кислотная группа, π — сопряженная система, Y — мостиковая группа, M⁺ — катион. Таким образом, речь идет о бисанионных структурах суперсенсibilизаторов, состоящих из двух π-систем с отрицательными зарядами, локализованными на кислотных группах, и связанных между собой мостиковой группой Y.

Обращает на себя внимание определенная аналогия между суперсенсibilизаторами рассматриваемого класса и мостиковыми бисчетвертичными солями гетероциклических оснований, применяемых для суперсенсibilизации орто- и панхроматических красителей, как правило, в J-агрегированном состоянии.^{123–125} Поэтому, продолжая обобщение, можно предложить гипотезу о некотором едином принципе суперсенсibilизирующего действия соединений мостикового типа, содержащих по крайней мере два катионных или анионных фрагмента



где X[±] — группа с локализованным положительным или отрицательным зарядом. Специфичность действия тех или иных суперсенсibilизаторов строения **15** может быть связана со следующими структурными особенностями красителей: 1) суммарным зарядом спектральных сенсibilизаторов (катионный, бетаиновый, анионный), 2) распределением π-зарядовой плотности в молекуле, 3) поляризуемостью молекулы, 4) электронодонорной или электроноакцепторной способностью π-системы и др.¹²⁰ Так как инфракрасители, как правило, применяются в виде катионов, то пригодность в качестве суперсенсibilизаторов бисанионных соединений **14** может быть связана с чисто электростатическими причинами.

Естественно, возникает вопрос, каков механизм суперсенсibilизирующего действия изученных соединений. Фотографическую активность соединений данного класса, по-видимому, целесообразно рассматривать в рамках изоляционной модели, согласно которой суперсенсibilизатор создает «прокладку» молекулярных размеров между красителем и AgHal.^{5,6} Это условно показано на рис. 20. Изоляционная модель по своей сути подобна модели Ристера,⁸⁸ однако имеются и существенные отличия, связанные с механизмом взаимодействия в системе краситель–суперсенсibilизатор–AgHal. Изолирующая прокладка, вероятно, не препятствует переносу электрона от возбужденной молекулы Кр* на AgHal (по-видимому, по туннельному механизму), однако предотвращает обратный захват фотоэлектронов образовавшимися катион-радикалами красителей или соседними электроноакцепторными молекулами Кр в основном состоянии по схеме 1.

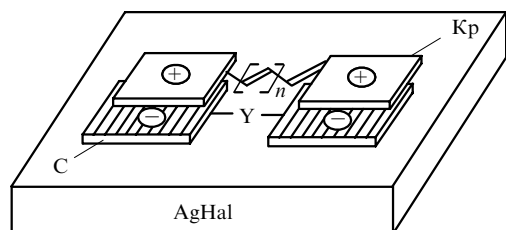
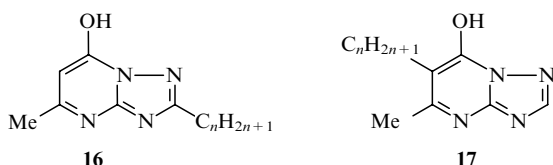


Рис. 20. Модель адсорбции суперсенсибилизатора и красителя на AgHal.

Действие суперсенсибилизатора 2-гептил-4-гидрокси-6-метил-1,3,3*a*,7-тетраазаиндена (**5**), вызывающего рост поглощения адсорбированного на AgHal красителя (см. рис. 13, табл. 1), обусловлено не только наличием тетраазаинденового цикла, но и в значительной степени наличием длинной (C_7H_{15}) алкильной группы. Показано,^{94, 126} что суперсенсибилизирующее действие алкилпроизводных тетраазаиндена и 1,2,4-триазола возрастает по мере увеличения длины алкильной группы от C_1 до C_7 , т.е. с увеличением гидрофобности соединений. В работе¹²⁷ исследовано суперсенсибилизирующее действие 2- (**16**) и 5-алкилпроизводных (**17**) тетраазаиндена на слоях, сенсibilизированных тиопента- и тиатетракарбоцианинами **1** и **2**.



$n = 1-11$

В рядах исследованных соединений гидрофобность закономерно возрастала при переходе от C_1 к C_{11} -алкильным заместителям. Наибольшее фотографическое действие показали 2-алкилпроизводные **16**, особенно на слоях, сенсibilизированных пентакарбоцианином **1**. Полученные результаты представлены на рис. 21. Эффект суперсенсибилизации увеличивает спектральную чувствительность в 11 раз. Характерно, что для суперсенсибилизаторов **16** с $n = 4-6$ наблюдается резкий скачок эффективности сенсibilизации при переходе от $n = 4$ к $n = 6$. При дальнейшем увеличении длины алкильного радикала от $n = 6$ до $n = 11$ эффективность изменяется мало.

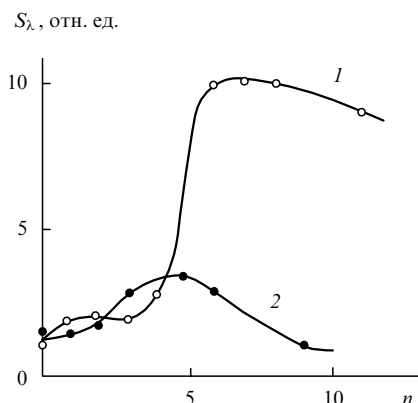
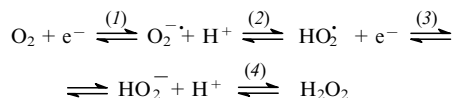


Рис. 21. Зависимость спектральной чувствительности фотографических слоев, сенсibilизированных тиопентакарбоцианином **1**, от числа атомов углерода в алкильных группах соединений **16** (**1**) и **17** (**2**).

Эффективность 5-алкилированных производных **17** значительно меньше, чем **16** (ср. кривые **2** и **1** на рис. 21). Повышение спектральной чувствительности слоев с тетракарбоцианином **2** меньше по величине, чем слоев с пентакарбоцианином **1**, однако характер действия суперсенсибилизаторов сохраняется.¹²⁷ Суперсенсибилизация соединений **16** и **17** частично может быть обусловлена ростом адсорбируемости суперсенсибилизаторов при удлинении алкильного заместителя, что наблюдается, например, для ряда *N*-алкилпроизводных катионов.² Сравнение результатов, полученных для 2- и 5-алкилпроизводных тетраазаиндена позволяет заключить, что фотографическая активность суперсенсибилизаторов определяется не только их гидрофобностью, но и расположением гидрофобных групп в молекуле. Возможно также, что преимущественное фотографическое действие 2-алкилпроизводных **16** связано с тем, что алкильный заместитель находится у фотографически активного фрагмента молекулы.¹²⁷

Механизм действия суперсенсибилизаторов 1-го рода, т.е. адсорбирующихся на AgHal, был изучен в модельных электрохимических экспериментах. Торможение суперсенсибилизаторами переноса электрона на кислород и протоны было весьма наглядно показано в опытах по изучению влияния этих соединений на полярографические волны восстановления кислорода в водно-спиртовых средах.¹²⁸ В данном случае источником электронов для кислорода служил не фотовозбужденный галогенид серебра, а ртутный капаящий электрод. В обычных условиях кислород в водных средах на ртутном электроде восстанавливается до пероксида водорода по схеме 2.¹²⁹

Схема 2



При этом обратимость стадий (1)–(3) зависит от pH среды. Было показано, что введение в раствор ди(*n*-анил)фенилфосфина (**4**) приводит к сдвигу потенциала полуволны восстановления кислорода к более отрицательным потенциалам и уменьшению высоты волны (ср. кривые **1** и **3** на рис. 22). Сдвиг волны обусловлен торможением переноса электрона на стадии (1) (схема 2) за счет образования на электроде изолирующей пленки, препятствующей переносу электрона на кислород. Расчет константы скорости электронного переноса показал, что в присутствии фосфина **4** скорость переноса уменьшается в 3000 раз. Соединение **5** вызывает меньший эффект. В его присутствии скорость падает в 400 раз (ср. кривые **2** и **3** на рис. 22).

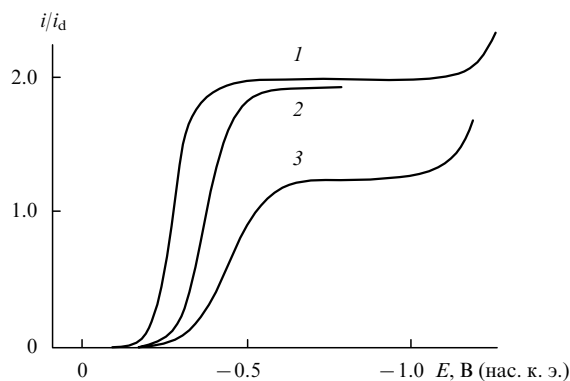


Рис. 22. Полярографические кривые восстановления кислорода в воздушно-насыщенном водно-пропанольном растворе при pH 13.0: **1** — без суперсенсибилизатора, **2** — с суперсенсибилизатором **5**, **3** — с суперсенсибилизатором **4**. Концентрация суперсенсибилизаторов $6.2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль⁻¹ AgHal.

Уменьшение высоты волны в присутствии фосфина **4** до почти одноэлектронного значения связано с торможением изолирующей пленкой стадии (2). При этом кислород восстанавливается лишь до $O_2^{\cdot-}$, а не до пероксида водорода. Действие фосфина **5** на этой стадии меньше, чем фосфина **4**. Суперсенситизаторы Ph_3X ($X = P, As, Sb$) по тормозящему действию на перенос электронов и ингибированию протонирования $O_2^{\cdot-}$ можно расположить в следующий ряд:¹²⁸ $Ph_3Sb > Ph_3As > Ph_3P$. Среднее отношение площади поры в пленке соединений Ph_3X на электроде к площади, занимаемой одной молекулой, составляет 0.30, 0.32 и 0.42 для Ph_3Sb , Ph_3As и Ph_3P соответственно, т.е. плотность изолирующей пленки уменьшается в ряду $Ph_3Sb > Ph_3As > Ph_3P$. Таким образом, функции некоторых суперсенситизаторов 1-го рода заключаются не только в создании «изолирующей прокладки», но и в образовании гидрофобной прокладки, ингибирующей вторичные процессы с участием протонов воды.

2. Суперсенситизаторы 2-го рода

Перейдем теперь к рассмотрению суперсенситизаторов 2-го рода, т.е. соединений, плохо адсорбирующихся на $AgHal$, действие которых, по-видимому, связано в основном с их гидрофобностью. Именно благодаря гидрофобности тормозятся вторичные реакции окисления с участием кислорода и воды на стадиях (2)–(4) и (7) (схема 1). Выше уже рассматривалось действие *C,N*-дифенилнитрона (**7**), который суперсенситизирует инфракрасные фотослои как индивидуально, так и в композиции с суперсенситизаторами 1-го рода. Суперсенситизирующий эффект нитронов был открыт в 1975 г. в ГОСНИИХИМФОТОПроекте. *C,N*-Дифенилнитрон слабо адсорбируется на $AgBr$.⁹⁹ Согласно ИК-спектроскопическим данным (в области частот 400–4000 cm^{-1}) при адсорбции нитрона **7** на $AgBr$ не наблюдается изменений в колебательном спектре этого соединения.⁷⁶ О слабом взаимодействии нитронов с $AgHal$ свидетельствует также малое влияние их на ионную проводимость $AgBr$ -слоев.⁷⁶

С целью экспериментальной проверки реальности ингибирования органическими гидрофобными соединениями реакции потери электронов галогенидом серебра было изучено влияние ряда веществ (*C,N*-дифенилнитрона, азобензола, азоксибензола) на люминесценцию спектрально сенситизированных микрокристаллов $AgBr$.¹³⁰ Если подобные соединения способны изолировать поверхность эмульсионных микрокристаллов от взаимодействия с кислородом и водой, то можно ожидать увеличения концентрации электронов в зоне проводимости и на поверхностных уровнях захвата и, как следствие этого, возрастания интенсивности низкотемпературного свечения микрокристаллов и красителей, возникающего при рекомбинации электронов с дырками $AgHal$ и красителей соответственно.

Измерения спектров низкотемпературной (77 К) люминесценции мелкозернистой $AgBr$ -эмульсии были выполнены при возбуждении светом из области собственного поглощения $AgBr$ ($\lambda = 365$ нм). На рис. 23, *a* показаны спектры свечения эмульсии до и после введения растворов нитрона **7**. Как следует из представленных на рисунке результатов, нитрон **7** увеличивает интенсивность оранжевой люминесценции микрокристаллов $AgBr$, кроме того, происходит возрастание интенсивности оптической вспышки свечения, стимулируемой инфракрасным светом. Аналогичные результаты получены для азо- и азоксибензолов.

Характерно, что прирост интенсивности люминесценции под действием исследованных суперсенситизаторов соответствует увеличению фотографической активности соединений. Таким образом, приведенные факты согласуются с предположением о том, что гидрофобные вещества, находящиеся на поверхности эмульсионных микрокристаллов, пре-

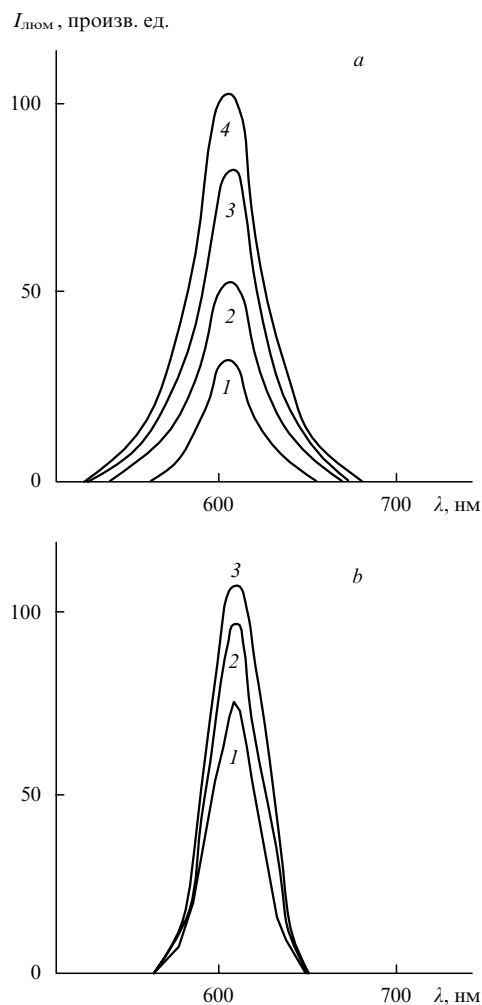
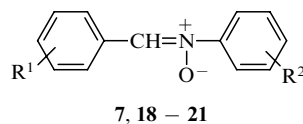


Рис. 23. Спектры люминесценции $AgBr$ -эмульсии: *a* — до (1) и после (2–4) введения **7** в концентрации (10^{-3} моль · моль⁻¹ $AgHal$): 1 (2), 5 (3), 10 (4); *b* — до (1) и после введения азобензола (2) и азоксибензола (3) в концентрации 10^{-3} моль · моль⁻¹ $AgHal$.

пятствуют выходу фотоэлектронов в среду и тем самым увеличивают интенсивность рекомбинационной люминесценции и локализованную на глубоких ловушках светосумму.

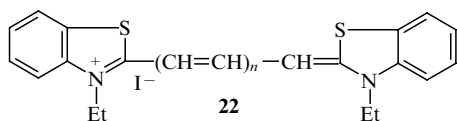
В спектрах свечения бромсеребряных эмульсий, сенситизированных тиакарбо- и тиадикарбоцианинами, наблюдаются полосы флуоресценции и фосфоресценции красителей: в первом случае с $\lambda_{max} = 615$ и 740 нм, во втором случае — с $\lambda_{max} = 770$ и 900 нм. Люминесценция появляется в результате рекомбинации свободных электронов с дырками, которые локализованы молекулами красителей. Как и следовало ожидать, добавление в спектрально сенситизированные эмульсии раствора нитрона **7** приводит к увеличению интенсивности низкотемпературной рекомбинационной люминесценции, что обусловлено резким уменьшением вероятности захвата фотоэлектронов молекулярным кислородом и влагой.¹³⁰

В работе¹³¹ люминесцентным и фотографическим методами подробно исследовано действие нитронов общей формулы:



$R^1 = H, R^2 = H$ (**7**); $R^1 = o\text{-Cl}, R^2 = H$ (**18**); $R^1 = H, R^2 = p\text{-Me}$ (**19**); $R^1 = p\text{-OMe}, R^2 = p\text{-Me}$ (**20**); $R^1 = o\text{-Cl}, R^2 = p\text{-Me}$ (**21**).

Исследования проводились на мелкозернистой AgBr-эмульсии, спектрально сенсibilизированной тиополикарбодицианинами формулы **22** с различной длиной (n) полиметиновой цепи.



Действие нитронов сопоставлялось с их гидрофобностью, оцениваемой по коэффициенту распределения ($K_{\text{распр}}$) веществ в двухфазной системе n -октанол/вода.¹²⁷ Показана корреляция между гидрофобностью нитронов и их способностью повышать интенсивность низкотемпературной люминесценции AgBr и красителей. На рис. 24 приведена зависимость интенсивности (μ_1) оранжевой люминесценции AgBr от гидрофобности нитронов. С ростом гидрофобности увеличивается интенсивность люминесценции. На рис. 25 показана зависимость эффективности действия нитронов от длины полиметиновой цепи тиополикарбодицианинов **22**. Для всех нитронов наблюдается рост интенсивности люминесценции красителей (μ_2) с удлинением цепи, при этом эффективность действия нитронов тем выше, чем больше их гидрофобность (ср. кривые 1–4 на рис. 25). Там же иллюстрируется эффект суперсенсibilизации фотослоев с тиополикарбодицианинами нитроном **21** (кривая 5 на рис. 25). Полученные результаты находят объяснение в рамках схемы 1 самодесенсibilизации красителей. Действительно, с удлинением полиметиновой цепи красителей происходит углубление их низшего вакантного уровня под зоной проводимости AgBr и, как следствие, увеличение вероятности захвата электронов на стадии (1) схемы 1. Поэтому эффективность действия изоляционной прослойки, препятствующей переходу электрона от Kr^{+} к кислороду и протонам воды, должна возрастать по мере увеличения длины полиметиновой цепи, что согласуется с экспериментальными результатами. Увеличение эффективности с ростом гидрофобности соединений также находит объяснение в рамках рассмотренной схемы суперсенсibilизации.

Гидрофобные свойства нитронов проявляются в сдвиге полярографического потенциала полувоны восстановления кислорода, а также в уменьшении высоты волны¹²⁸ (рис. 26). Увеличение гидрофобности нитронов, связанное с введением

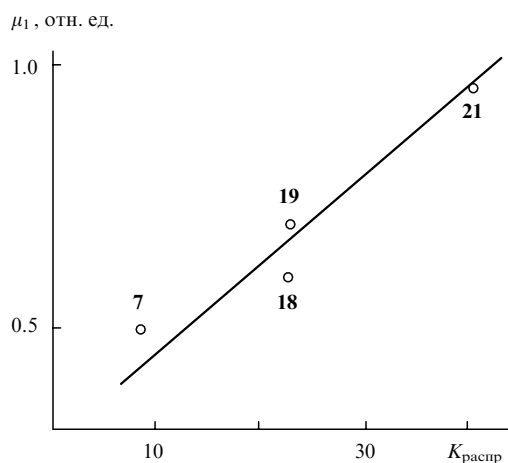


Рис. 24. Зависимость интенсивности оранжевой люминесценции AgBr-эмульсии от гидрофобности нитронов **7**, **18**, **19**, **21**. Концентрация нитронов — $3 \cdot 10^{-3}$ моль · моль⁻¹ AgHal. $\mu_1 = (I - I_0)/I_0$ (I_0 , I — интенсивности люминесценции AgBr в отсутствие и при наличии нитрона соответственно).

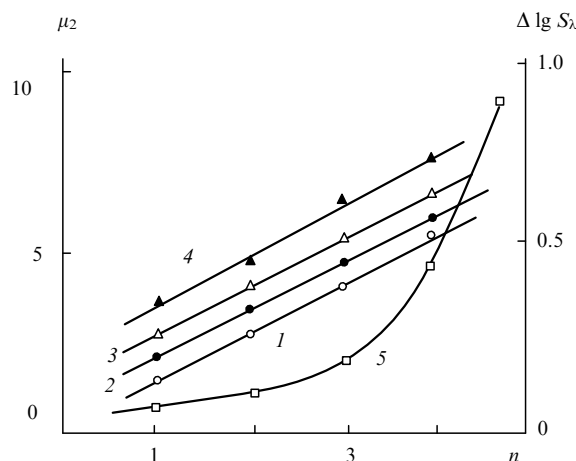


Рис. 25. Зависимость интенсивности люминесценции красителей (1–4) и роста спектральной чувствительности (5) для AgBr-эмульсии, сенсibilизированной тиополикарбодицианинами **22** при введении нитронов (**18–21**) (**18** (1), **19** (2), **20** (3), **21** (4)), от длины (n) полиметиновой цепи красителей. Концентрация красителей — $5 \cdot 10^{-5}$, нитронов — $3 \cdot 10^{-3}$ моль · моль⁻¹ AgHal. $\mu_2 = (I - I_0)/I_0$, (I_0 , I — интенсивности флуоресценции красителей в максимуме в отсутствие и при наличии нитрона соответственно); $\Delta \lg S_\lambda = \lg(S_\lambda/S_\lambda^0)$ (S_λ^0 и S_λ — спектральные чувствительности в отсутствие и при наличии нитрона соответственно).

атомов хлора в бензольное кольцо, сопровождается торможением переноса электрона на кислород и протонирования O_2^- . По своему влиянию на торможение реакции переноса электрона от электрода на кислород нитрон **21** близок к ди(n -анизил)фенилфосфину (**4**), а по ингибированию протонирования O_2^- в 2.5 раза превосходит его.¹²⁸

Согласно схеме 1 вероятность процессов самодесенсibilизации красителей должна увеличиваться с ростом концентрации электроноакцепторного красителя и его сродства к электрону. Поэтому эффективность суперсенсibilизации нитронами, ингибирующими потерю фотоэлектронов, также должна увеличиваться с ростом концентрации красителя и его сродства. На рис. 27 показаны зависимости коэффициентов суперсенсibilизации (K_c) от концентрации

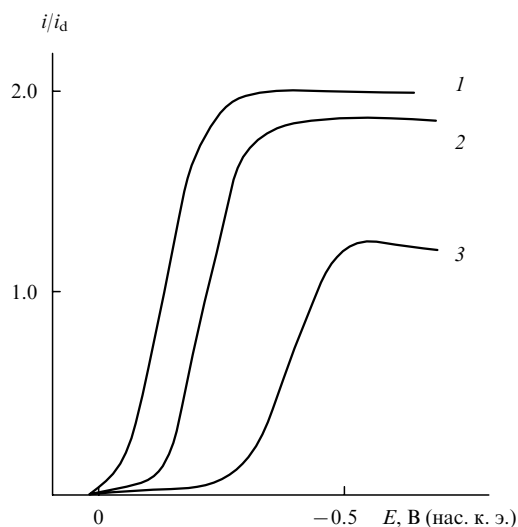


Рис. 26. Полярографические кривые восстановления кислорода в воздушно-насыщенном 10%-ном водно-пропанольном растворе при pH 11.0: 1 — без суперсенсibilизатора, 2 — с нитроном **7**, 3 — с нитроном **21**. Концентрация суперсенсibilизаторов — $6.2 \cdot 10^{-4}$ моль · моль⁻¹ AgHal.

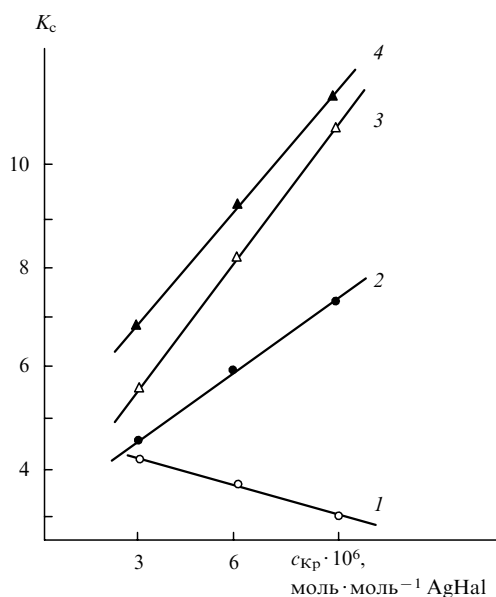
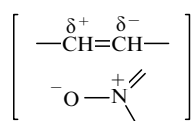


Рис. 27. Зависимость коэффициента суперсенсibilизации фотографических слоев, сенсibilизированных тиапентакарбоцианином **1** и содержащих суперсенсibilизаторы **4** (1), **4** + **7** (2, 3) и **4** + **21** (4), от концентрации красителя. Концентрация суперсенсibilизаторов: **4** — $9 \cdot 10^{-4}$, **7** — $5 \cdot 10^{-3}$ (2) и $1 \cdot 10^{-2}$ (3), **21** — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgHal).

красителя для фотографических слоев, сенсibilизированных тиапентакарбоцианином **1** и содержащих суперсенсibilизатор 1-го рода **4** и композиции **4** с суперсенсibilизаторами 2-го рода — нитронами **7** и **21**.⁷⁶ Согласно рис. 27 при росте концентрации красителя **1** эффект суперсенсibilизации фосфином **4** падает (прямая 1), а дополнительно введенным нитроном **7** (или **21**), наоборот, возрастает (прямые 2–4). Это наглядно демонстрирует различие механизмов суперсенсibilизации двумя типами веществ.

В работе¹³² фотографическая активность нитронов связывается с определенным сочетанием в его молекуле гидрофобных арильных ядер и полярной оксиазаметиновой группы. Расчеты¹³³ показали, что длина связи N–O (1.406 Å) близка к длине связи C–C в полиметиновой цепи цианинов; это создает возможность квадрупольного взаимодействия типа



с альтернирующими зарядами цепи. В результате такого взаимодействия часть полиметиновой цепи красителя может быть изолирована нитроном от кислорода и воды.

Выше уже было рассмотрено ускорение регрессии центров скрытого изображения молекулами инфракрасных красителей в основном состоянии в соответствии со схемой 1 (см. рис. 10). Необходимо подчеркнуть, что в модельных исследованиях окисляются стабильные центры скрытого изображения (ЦСИ), состоящие по меньшей мере из четырех (или больше) атомов серебра, образовавшихся в процессе экспонирования фотослоев, в то время как в реальном процессе спектральной сенсibilизации в ходе десенсибилизации окисляются, по-видимому, в основном малостабильные серебряные атомы-предцентры скрытого изображения. Тем не менее модельные исследования полезны для выявления общих закономерностей окисления серебряных частей.

Исследование влияния суперсенсibilизаторов на регрессию ЦСИ проводили на монодисперсной AgBr(I)-эмульсии с сернистой сенсibilизацией.^{76, 132} Было изучено действие

суперсенсibilизаторов 1-го (соединения **4**, **6**) и 2-го (соединение **7**) рода и их композиций. На рис. 28 представлены кривые регрессии ЦСИ, характеризующие изменение собственной S_c и спектральной S_λ чувствительности фотослоев при 35°C и 100%-ной влажности. Согласно полученным результатам фосфин **4** несколько замедляет падение S_c и S_λ фотослоев (кривые 1 и 2 на рис. 28, а, б). Аналогичная картина наблюдается в присутствии суперсенсibilизатора **6** (ср. кривые 1, 3). Характерно, что гидрофобное соединение — нитрон **7** — тормозит регрессию ЦСИ в большей степени, чем **4** и **6**. Особенно следует отметить значительное уменьшение степени регрессии (в 7–10 раз) в присутствии композиции суперсенсibilизатора 1-го рода **4** и 2-го рода **7** (ср. кривые 1–4 и 5, рис. 28, а, б). Таким образом, модельные исследования регрессии ЦСИ согласуются с предположением об ингибировании суперсенсibilизаторами 1-го и 2-го рода окислительных реакций с участием красителей в основном состоянии.

В работе⁷⁶ для дополнительного экспериментального доказательства роли кислорода и влаги в процессах самодесенсибилизации красителей, а также ингибирующего влияния на эти вторичные процессы суперсенсibilизаторов была применена методика вакуумирования фотограfi-

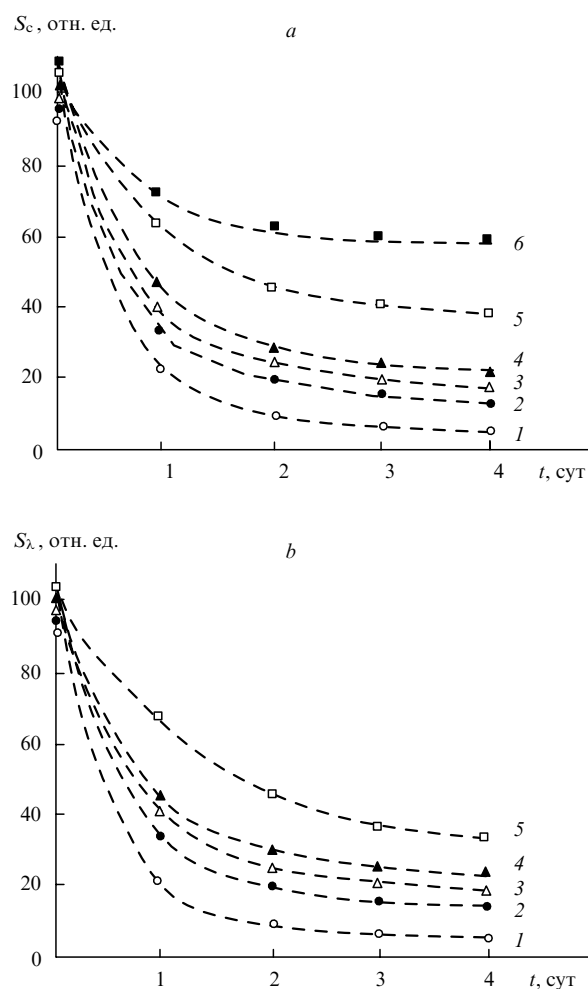


Рис. 28. Изменение собственной S_c (а) и спектральной S_λ (б) чувствительности фотослоев, сенсibilизированных тиапентакарбоцианином **1** индивидуально и в присутствии суперсенсibilизаторов при 35°C и 100%-ной влажности: 1 — краситель **1**, 2 — **4** + **1**, 3 — **6** + **1**, 4 — **1** + **7**, 5 — **4** + **1** + **7**, 6 — без красителя. Концентрация красителя — $18 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgHal, суперсенсibilизаторов **4** — $3 \cdot 10^{-4}$, **6** — $5 \cdot 10^{-3}$ и **7** — $1 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ моль $^{-1}$ AgHal.

Таблица 3. Влияние вакуумирования на фотографическую чувствительность инфракрасных слоев (pAg 7.6).

Условия экспонирования	$S_\lambda(1)$	$D_0(1)$	$S_\lambda(4+1)$	$D_0(4+1)$	$S_\lambda(1+7)$	$D_0(1+7)$	$S_\lambda(4+1+7)$	$D_0(4+1+7)$
До вакуума	1.0	0.35	4.0	0.25	5.0	0.48	11.0	0.35
В вакууме	2.7	0.25	6.0	0.30	7.5	0.60	11.0	0.35
После напуска воздуха	1.2	0.38	4.5	0.25	6.0	0.60	11.5	0.50

Примечание. Значения S_λ даны в относительных единицах за светофильтром КС-14 по критериальной плотности $D = D_0 + 0.85$.

ческих слоев перед экспонированием.¹³⁴ Как и следовало ожидать, при экспонировании в вакууме фотослоев, sensibilizированных тиопентакарбоцианином **1**, спектральная чувствительность эмульсии возрастала в 2.7 раза (табл. 3), а после напуска воздуха вновь падала и практически достигала исходной величины.

Суперсенситизатор 1-го рода **4** повышал спектральную чувствительность эмульсии этого типа в 4 раза. При вакуумировании слоев S_λ возрастала еще в 1.5 раза, а при последующем напуске воздуха падала и почти достигала исходной величины. Нитрон **7** также вызывал рост спектральной чувствительности (в 5 раз). Характерно, что совместное действие суперсенситизаторов **4** и **7** превосходило влияние вакуумирования. Таким образом, их действие не ограничивается только ингибированием реакций с кислородом и водой. Однако при экспонировании вакуумированных фотослоев, содержащих нитрон, их спектральная чувствительность все же возрастала еще в 1.5 раза. Этот результат, а также некоторое падение S_λ фотослоев с суперсенситизатором **7** после напуска воздуха, по-видимому, свидетельствует о неполном ингибировании нитроном **7** вторичных реакций с участием кислорода и воды.

Следует обратить внимание на тот факт, что ни вакуумирование, ни введение индивидуальных суперсенситизаторов не обеспечивало максимальный прирост светочувствительности фотослоев. Сверхаддитивный рост спектральной чувствительности эмульсии достигался только при совместном применении суперсенситизаторов **4** и **7**. При этом отсутствовал эффект вакуумирования. Таким образом, приведенные экспериментальные данные подтверждают гипотезу о влиянии кислорода и влаги на процессы самодесенситизации электроноакцепторных красителей и свидетельствуют о способности суперсенситизаторов тормозить вторичные реакции с участием кислорода и протонов воды.

Если для суперсенситизатора 1-го рода **4** более значительное влияние на S_λ по сравнению с вакуумированием можно объяснить образованием «прокладки» между красителем и AgHal, эффективно тормозящей реакции самодесенситизации на стадии (I) схемы 1, то для нитрона возможно иное объяснение.

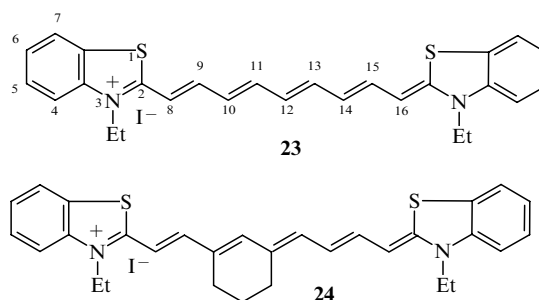
В опытах по регрессии скрытого изображения при хранении экспонированных образцов с *C,N*-дифенилнитроном в условиях повышенной температуры и влажности наблюдали появление сенситометрического клина на непроявленных слоях.^{76, 132} Образование визуальных плотностей определенно свидетельствует о протекании процессов усиления скрытого изображения. Таким образом, налицо восстановительная функция нитрона. Сам по себе нитрон **7** относится к числу трудноокисляемых соединений, однако продукт его гидролиза — фенилгидроксиламин — обладает восстановительными свойствами. Поэтому в качестве одного из вариантов суперсенситизирующего действия нитронов можно рассматривать «восстановительный» механизм, заключающийся в латенсификации скрытого изображения. В результате этого уменьшается вероятность стадии I (схема 1). Суперсенситизация инфракрасных фотоматериалов вос-

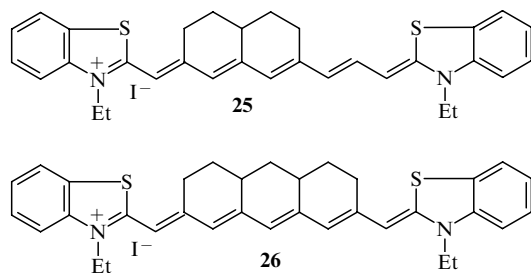
становителями обсуждается в работах^{135, 136}. По мнению авторов этих публикаций, инфракраситель окисляется на поверхности AgHal до катион-радикалов, которые усиливают процессы десенситизации захватом электронов. Восстановитель (например, аскорбиновая кислота) восстанавливает катион-радикалы до красителя, способствуя уменьшению десенситизации.

При рассмотрении вторичных химических процессов самодесенситизации красителей основное внимание уделялось ингибированию стадий I–5 (схема 1). В существенно меньшей степени рассматривали процессы рекомбинации электронов, захваченных красителем и кислородом, с дырками красителей (стадии 6 и 7). В то же время рекомбинационные процессы также могут вносить вклад в самодесенситизацию красителей. Возможно, что роль суперсенситизаторов 1-го и 2-го рода заключается также в торможении рекомбинационных процессов. В частности, восстановительная функция нитронов может включать акцептирование дырки красителя и тем самым ингибирование стадий 6 и 7 (схема 1), т. е. нитроны или продукты их гидролиза могут работать по механизму захвата дырок Гильмана.⁸² Различие в подходах автора данного обзора и авторов работы¹³⁵ к «восстановительному» механизму суперсенситизации заключается лишь в вопросе о происхождении катион-радикалов инфракрасителей: так Мунтер¹³⁵ считает, что катион-радикалы образуются в темновом процессе при окислении красителя на поверхности AgHal, а автор данного обзора — что при фотореакции спектральной сенситизации.

VI. Самосуперсенситизация инфракрасителей

Известно,^{137, 138} что инфрахроматические красители с насыщенными циклическими группировками в полиметиновой цепи относятся к числу высокоэффективных спектральных сенситизаторов. Фотографическую эффективность таких красителей в ряде работ^{139–141} связывали с гидрофобной защитой насыщенными циклическими группировками полиметиновой цепи красителей от кислорода и протонов воды. Увеличение фотографической активности инфракрасителей по мере накопления гидрофобных алкильных групп в цепи было продемонстрировано на примере тиатетракарбоцианов строения **23**–**26**.^{139, 141}





В табл. 4 представлены результаты, полученные на монодисперсной AgBr(I)-эмульсии с кубическими микрокристаллами ($l = 0.27$ мкм). Фотографическое действие цианинов изучали как индивидуально, так и в присутствии суперсенситизаторов 1-го (фосфин **4**) и 2-го рода (нитрон **7**). Величины спектральной (S_λ) и собственной (S_c) чувствительности фотослоев приведены в относительных единицах. За единицу S_c принята чувствительность эмульсии без красителя, за единицу S_λ — чувствительность фотослоев, сенситизированных незамещенным в цепи красителем **23**.

Как следует из табл. 4, с увеличением числа циклических группировок в полиметиновой цепи красителей от одной (краситель **24**) до двух (краситель **25**) и трех (краситель **26**) величина спектральной чувствительности, обусловленная индивидуальными красителями, возрастает по отношению к незамещенному тиатетракарбоцианину **23** в 2, 4 и 6 раз соответственно (ср. опыты 2, 5, 8, 11, табл. 4). В том же ряду соединений уменьшается (в 1.1–2.0 раза) десенсибилизирующее действие красителей (ср. значения S_c , полученные в опытах 2, 5, 8, 11). Характерно, что влияние циклических группировок на S_λ существенно выше, чем на S_c .

Введение суперсенситизатора 1-го рода **4** способствует росту спектральной чувствительности слоев, увеличивающемуся по мере накопления числа циклических группировок в цепи (ср. значения S_λ , полученные в опытах 3, 6, 9, 12, табл. 4), благодаря чему чувствительность слоев с композицией **26** + **4** в 18 раз превышает чувствительность слоев с одним тиатетракарбоцианином **23**. В тех же условиях собственная чувствительность увеличивается всего в 2 раза. Суперсенситизирующее действие нитрона **7** также определяется числом гидрированных мостиков в полиметиновой цепи и достигает максимума в случае красителя **26** с тремя

Таблица 4. Влияние циклических групп в полиметиновой цепи тиатетракарбоцианинов на эффективность спектральной сенситизации.

Номер опыта	Суперсенситизатор + краситель	S_λ (KC-14)	S_c (C3C-22)
1	Несенсибилизированная эмульсия	—	1.0
2	23	1.0	0.3
3	4 + 23	2.0	0.4
4	4 + 23 + 7	3.5	0.5
5	24	2.0	0.4
6	4 + 24	5.0	0.45
7	4 + 24 + 7	7.0	0.55
8	25	4.0	0.5
9	4 + 25	10.5	0.55
10	4 + 25 + 7	20	0.6
11	26	6.0	0.5
12	4 + 26	18	0.6
13	4 + 26 + 7	40	0.6

Примечание. Значения S_λ и S_c получены при pAg 7.4 по критериальной плотности $D = D_0 + 0.85$ при цветовой температуре источника света 2850 К.

циклами. Подобные результаты были получены и на слоях с суперсенситизатором 1-го рода **6**.¹⁴¹ Закономерность влияния циклических группировок в цепи сохраняется в ряду замещенных тиатетракарбоцианинов.^{132, 141} Преимущественное влияние суперсенситизаторов и циклических группировок на величину S_λ по сравнению с S_c подтверждает уже обсуждавшееся различие между процессами десенсибилизации и самодесенсибилизации красителей. Согласно приведенным данным, суперсенситизирующее действие циклических групп в цепи красителей сохраняется и в слоях, содержащих суперсенситизаторы 1-го рода **4** и **6**, которые вследствие изоляции красителей от AgHal, сами по себе уменьшают самодесенсибилизацию красителей и способствуют тем самым более эффективному проявлению ингибирующего действия гидрофобных насыщенных циклов. Дополнительное повышение спектральной чувствительности в присутствии гидрофобного суперсенситизатора 2-го рода **7** можно также объяснить увеличением защитных функций гидрофобных мостиковых групп в присутствии *C,N*-дифенилнитрона. Вероятно, гидрофобный нитрон осуществляет дополнительную изоляцию от кислорода и воды той части цепи красителя, которая не защищена циклическими группами. Этим можно объяснить рост эффективности действия нитрона по мере накопления циклов в цепи, поскольку при этом гидрофобная защита как бы суммируется. Возможен вклад «восстановительного» механизма.

В работах^{132, 141} высказано предположение, что фотографическая активность красителей с мостиковыми группами должна проявляться в том случае, когда группы находятся в тех положениях полиметиновой цепи, в которых избыточна π -электронная плотность в молекуле красителя, захватившей электрон (в Kr^{+}). Именно в этих местах вероятность переноса электрона на кислород максимальна. При экранировании таких мест насыщенными группами, затрудняющими подход молекул кислорода и особенно воды, вероятность протекания реакций самодесенсибилизации красителей должна уменьшаться. Согласно молекулярной диаграмме (рис. 29) распределения π -электронной плотности, построенной на основании квантово-химических расчетов по методу МО ЛКАО в приближении Хюккеля, избыточная π -электронная плотность в Kr^{+} сосредоточена в положениях 9, 11, 13 и 15 полиметиновой цепи тиатетракарбоцианина. Действительно, введение двух или трех гидрированных мостиков в места с наибольшей π -электронной плотностью (положения 9, 11, 13 для красителя **25** и положения 9, 11, 13, 15 для красителя **26**) приводит к существенному росту спектральной чувствительности фотослоев. Величина S_λ фотослоев с красителем **24**, содержащим насыщенную группу в других положениях цепи (10, 12), в которых нет избыточной электронной плотности, в 2 раза выше, чем с незамещенным красителем **23**. Можно полагать, что в этом случае гидрофобная защита циклической группой распространяется не только на те места, к которым она присоединена, но и на соседнее положение 11.

Распределение π -электронной плотности в молекуле тиатетракарбоцианина показано на том же рис. 29. Наибольшая π -электронная плотность в Kr^{+} сосредоточена в положениях 9, 11, 13, 15 и 17 внешней полиметиновой цепи. Согласно экспериментальным данным^{132, 141}, введение β,β -диметилтриметиленовых гидрофобных мостиков в положения 9, 11 и в положения 9, 11, 15, 17 (краситель **1**) также повышает фотографическую активность этих красителей в присутствии суперсенситизаторов по сравнению с незамещенным в цепи тиатетракарбоцианином.

Характерно, что циклические мостиковые группы в цепи тиатетра- и тиатетракарбоцианинов уменьшают каталитическое влияние красителей на окисление центров скрытого изображения, т.е. регрессию ЦСИ в условиях повышенной температуры и влажности. На рис. 30 приведены данные из работы¹³² для тиатетракарбоцианинов **23**–**26**. Понижение

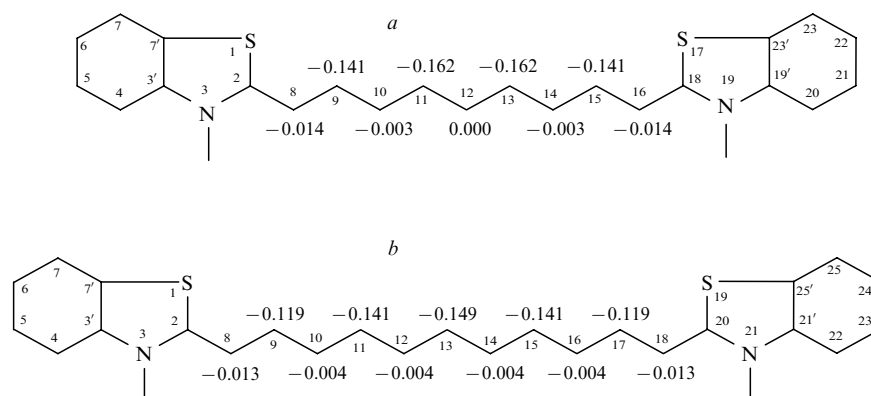


Рис. 29. Молекулярные диаграммы распределения π -электронной плотности в полиметиновой цепи тиатетракарбоцианина (а) и тиапентакарбоцианина (б).

каталитической активности с увеличением числа циклов в цепи связано с уже обсуждавшейся гидрофобной защитой цепи и тем самым с ингибированием реакций, приведенных на схеме 1. Таким образом, если на основании полученных результатов принять, что циклические группы действительно играют роль гидрофобной защиты цепи, то можно говорить о новом явлении — о самосуперсенситизации инфракрасных красителей под действием насыщенных мостиковых групп.¹⁴¹ Необходимо заметить, что речь идет о самосуперсенситизации красителей, отличающейся от рассмотренной в работе Колье,¹⁴² согласно которой само-

суперсенситизация J -агрегатов красителей осуществляется красителями в молекулярной форме по механизму акцептирования дырок.

VII. Заключение

Рассмотренные данные убедительно свидетельствуют о том, что вторичные химические процессы окисления, или, по фотографической терминологии, процессы десенситизации, играют очень важную роль в формировании чувствительности инфракрасных фотоматериалов. При этом десенситизация в области поглощения красителя — самодесенситизация — значительно превосходит десенситизацию в области поглощения галогенида серебра. Поэтому самодесенситизация фактически может определять саму эффективность спектральной сенситизации. Окислительные механизмы и кинетика процессов самодесенситизации определяются положением энергетических уровней красителей относительно энергетических зон AgHal, а также относительно локальных поверхностных уровней.

Характерно, что инфракраситель во вторичных процессах может играть роль катализатора окисления. Поэтому в общем смысле в катализе реакций окисления фотографически активных частиц могут участвовать вакантные молекулярные орбитали таких π -сопряженных систем, каковыми являются молекулы полиметиновых красителей. В этих процессах очень важна роль кислорода и протонов воды. Образно говоря, инфракраситель после фотовозбуждения как бы «дышит». В этом окислительном пламени, раздуваемом самим инфракрасителем, сгорают серебряные атомы — предцентры скрытого изображения.

Процессы суперсенситизации в значительной мере сводятся к торможению вторичных реакций самодесенситизации, т.е. к ингибированию реакций окисления продуктов первичной фотохимической реакции. Пути ингибирования окислительных процессов могут быть самыми разнообразными. Они определяются как свойствами спектральных сенситизаторов, так и типом эмульсии, а потому суперсенситизаторами могут быть соединения, существенно отличающиеся по свойствам. Возможна самосуперсенситизация красителей благодаря введению в структуру молекул ингибиторов самодесенситизации. Например, перспективны красители с максимально «защищенной» полиметиновой цепью. Это может достигаться либо введением в цепь гидрофобных заместителей, либо «укорочением» внешней полиметиновой цепи при включении части хромофорной цепи в гетероциклические ядра. Применение различных суперсенситизаторов и их композиций, в принципе, может позволить полностью устранить вторичные окисли-

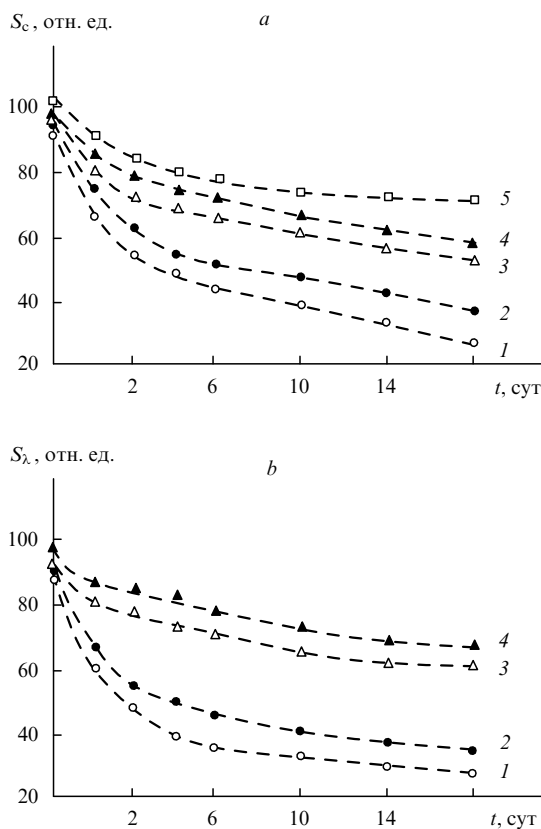


Рис. 30. Изменение собственной S_c (а) и спектральной S_λ (б) чувствительности фотослоев, сенситизированных тиатетракарбоцианинами 23 (1), 24 (2), 25 (3), 26 (4), и фотослоев без красителя (5) (28°C, 78%-ная влажность).

тельные процессы и приблизиться таким образом к предельной величине относительного квантового выхода спектральной сенсibilизации. Наибольший прирост спектральной светочувствительности при этом следует ожидать для инфракрасных фотоматериалов с зоной сенсibilизации длиннее 1000 нм. Действительно, эффективность спектральной сенсibilизации в ИК-области с $\lambda \cong 1000$ нм была увеличена в 100 раз и приближена к значениям для видимой области спектра,^{5, 102} несмотря на то, что уровень фотовозбужденного электрона в тиопентакарбоцианине, примененном в качестве спектрального сенсibilизатора, расположен приблизительно на 0.7 эВ глубже дна зоны проводимости AgBr.

Следует отметить, что проблема эффективности спектральной сенсibilизации прямого позитивного процесса, основанного на окислении предварительно созданных серебряных центров, диаметрально противоположна рассмотренной проблеме эффективности негативного процесса. Если в негативных эмульсиях речь идет об ингибировании вторичных реакций окисления, то в прямых позитивных эмульсиях суперсенсibilизация, наоборот, связана с ускорением (промотированием) вторичных реакций окисления. Для ускорения окисления серебра дырками красителей необходимо либо введение дополнительных переносчиков дырок, либо создание условий преимущественной адсорбции красителей на центрах, содержащих частицы серебра, катализирующих проявление. Окислительные дырочные процессы могут усиливаться в том случае, когда инфракрасители образуют протяженные J-агрегаты. Образование J-агрегатов инфракрасителей на AgHal наблюдали в работах^{143, 144}. Для промотирования реакций захвата электронов необходим катализ переноса электронов на кислород и протоны воды с помощью дополнительно вводимых электроноакцепторных соединений. Вопросы суперсенсibilизации прямых позитивных эмульсий рассмотрены, например, в работах^{145, 146}.

В заключение необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. В предыдущих исследованиях по спектральной сенсibilизации основное внимание уделялось первичному акту спектральной сенсibilизации, от эффективности которого ставилась в зависимость эффективность всего процесса спектральной сенсibilизации. Эффективность же первичного акта рассматривалась с физических позиций, а именно с точки зрения соотношения электронных уровней фотовозбужденного красителя и электронных зон AgHal. Хотя при таком подходе и принимались во внимание вторичные реакции, однако им отводилась второстепенная роль, т.е. их влияние в существенной степени зависело от вероятности первичного процесса. В обсуждаемом же химическом подходе вторичным реакциям отводится главенствующая роль в формировании фотографических показателей процесса. Первичный акт спектральной сенсibilизации трактуется как поверхностная окислительно-восстановительная реакция фотовозбужденного красителя с ионами серебра,¹⁴⁷ которая практически равновероятна для большинства адсорбированных красителей. Таким образом, проблема спектральной сенсibilизации может быть переведена из разряда «чисто физической» в разряд химической, сводящейся к поиску эффективных путей ингибирования или, наоборот, промотирования вторичных реакций окисления. Новые химические подходы позволили расширить зону спектральной сенсibilизации приблизительно до 1500 нм¹⁴⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.W.Vogel. *Berichte*, **6**, 1302 (1873)
2. Т.Х.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1980
3. G.Kornfeld. *J. Chem. Phys.*, **6**, 201 (1938)
4. Х.Гибсон. *Фотографирование в инфракрасных лучах*. Мир, Москва, 1982. С.96

5. Б.И.Шапиро. *Успехи научн. фотозгр.*, **24**, 69 (1986)
6. B.I.Shapiro. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 105 (1991)
7. N.Mott. *Photogr. J.*, **88**, 119 (1948)
8. И.А.Акимов, А.Н.Теренин. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **6**, 108 (1961)
9. A.N.Terenin, I.A.Akimov. *Z. Phys. Chem.*, **217**, 307 (1961)
10. И.А.Акимов. *Успехи научн. фотозгр.*, **17**, 43 (1976)
11. И.А.Акимов, Ю.А.Черкасов, М.И.Черкашин. В кн. *Сенсibilизированный фотоэффект*. Наука, Москва, 1980. С.211
12. H.Bücher, H.Kuhn, B.Mann, D.Möbius, L.Szentpoly, P.Tillmann. *Photogr. Sci. Eng.*, **11**, 233 (1967)
13. R.Steiger, H.Hediger, P.Junod, H.Kuhn, D.Möbius. *Photogr. Sci. Eng.*, **24**, 185 (1980)
14. R.W.Gurney, N.F.Mott. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **164**, 151 (1938)
15. T.Tani, S.Kikuchi. *Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo*, **18**, 51 (1968)
16. P.B.Gilman. *Photochem. Photobiol.*, **16**, 211 (1972); *J. Signal Auf. Mat.*, **4**, 5 (1976); *Pure Appl. Chem.*, **49**, 357 (1977)
17. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **22**, 143 (1977)
18. S.Dähne, Z.Wiss. *Photogr. Photophys. Photochem.*, **59**, 113 (1965)
19. S.Dähne. *J. Imaging. Sci. Technol.*, **38**, 101 (1994)
20. B.H.Carroll. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 151 (1977)
21. F.Dietz. *J. Signal Auf. Mat.*, **6**, 245, 341 (1978)
22. S.Dähne. *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 219 (1979)
23. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **26**, 208 (1981)
24. T.Tani. *J. Imaging. Sci.*, **34**, 143 (1990)
25. Б.И.Шапиро, Л.Л.Мкртчян, Л.Г.Куркина, А.А.Беспалов, В.И.Гроссман. В кн. *Сборник научных трудов Госнахимфотопроекта*, Москва, 1981. С.61
26. W.C.Lewis, T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 54 (1969)
27. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 100 (1974)
28. T.H.James. *Adv. Photochem.*, **13**, 329 (1986)
29. P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 475 (1974)
30. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 120 (1972)
31. W.West. *Photogr. Sci. Eng.*, **6**, 92 (1962)
32. К.Миз, Т.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1973
33. P.B.Gilman, F.J.Evans, T.D.Koszalak. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 296 (1977)
34. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **10**, 344 (1966)
35. V.I.Saunders, W.West. *Photogr. Sci. Eng.*, **11**, 35 (1967)
36. W.T.Hanson. *Photogr. Sci. Eng.*, **20**, 155 (1976)
37. P.B.Gilman. *J. Photogr. Sci.*, **31**, 185 (1983)
38. W.L.Gardner, D.P.Wrathall, A.H.Herz. *Photogr. Sci. Eng.*, **21**, 325 (1977)
39. S.S.Collier, P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 413 (1972)
40. R.W.Berriman, P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 235 (1973)
41. H.Lüppo-Cramer. *Phot. Korr.*, **57**, 311 (1920); **63**, 329 (1927)
42. M.Blau, H.Wambacher, Z.Wiss. *Photogr. Photophys. Photochem.*, **33**, 191 (1934); **34**, 253 (1935)
43. W.Vanselow, R.F.Quirk, B.H.Carroll. *Sci. Ind. Photogr.*, **23**, 44 (1952)
44. С.М.Соловьев. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **2**, 260 (1957)
45. M.Tamura, H.Hada. *Photogr. Sci. Eng.*, **11**, 89 (1967)
46. T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **14**, 84 (1970)
47. T.A.Babcock, W.C.Lewis, P.A.McCue, T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **16**, 104 (1972)
48. T.A.Babcock, B.P.Michrina, P.A.McCue, T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 373 (1973)
49. T.H.James. In *Photographic Sensitivity*. (Ed. R.J.Cox) Acad. Press, London, 1973. P.287
50. А.С.Хейнман, В.П.Донатова. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **11**, 219 (1966)
51. А.С.Хейнман, В.П.Донатова. *Успехи научн. фотозгр.*, **14**, 149 (1970)
52. В.С.Богородский, Л.Н.Некрасов, Н.А.Шумилова. *Успехи химии*, **34**, 1697 (1965)
53. К.С.Богомолов, Ю.Ш.Мошковский. *Журн. прикл. химии*, **22**, 831 (1949)

54. M.Tamura, H.Hada. In *Scientific Photography. (Proceeding International Colloquium Liege, 1959)*. Pergamon Press, New York, 1962. P.579
55. M.Tamura, H.Hada. In *Photografic Sensitivity. V3*. Moruzen Co., Tokyo, 1963. P.69
56. F.Dörr, G.Sheibe, Z.Wiss. *Photogr. Photophys. Photochem.*, **55**, 133 (1961)
57. G.Sheibe, F.Dörr. In *Scientific Photography. (Proceeding International Colloquium Liege, 1959)*. Pergamon Press, New York, 1962. P.512
58. S.E.Sheppard, R.H.Lambert, R.D.Walker. *J. Phys. Chem.*, **50**, 210 (1946)
59. A.Stanienda. *Z. Phys. Chem.*, **32**, 238 (1962)
60. S.Dähne. In *Dye Sensitization. Symposium Bressanone, Italy, 1967*. Focal Press, London, 1970. P.69
61. I.H.Leubner. *Photogr. Sci. Eng.*, **20**, 61 (1976)
62. I.H.Leubner. *Photogr. Sci. Eng.*, **22**, 270 (1978)
63. I.H.Leubner. *Photogr. Sci. Eng.*, **24**, 138 (1980)
64. I.H.Leubner. *J. Phot. Sci.*, **31**, 93 (1983)
65. T.Tani, S.Kikuchi. *Photogr. Sci. Eng.*, **11**, 129 (1967)
66. D.M.Strurmer, W.S.Gaugh, B.J.Bruschi. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 49; 56 (1974)
67. Л.И.Михеева, А.И.Толмачев, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **30**, 426 (1985)
68. R.A.Marcus. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964)
69. J.Divisek, B.Kastening. *Electroanal. Chem.*, **65**, 603 (1975)
70. K.Meyer, W.Nesawibatko, Z.Wiss. *Photogr. Photophys. Photochem.*, **56**, 196 (1962)
71. Л.Н.Дуглав, Ю.Ф.Митрофанов, П.В.Мейкляр. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **28**, 386 (1983)
72. Л.Н.Дуглав, Ю.Ф.Митрофанов, П.В.Мейкляр. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **28**, 217 (1983)
73. T.A.Babcock. *AAS Photo-Bull.*, **13**, 3 (1976)
74. А.И.Харитоновна. Дис. канд. техн. наук. Москва, Госниихим-фотопроект, 1979
75. M.Tamura, H.Hada, S.Fujiwara, S.Ikenone. *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 200 (1971)
76. Б.И.Шапиро, Л.И.Михеева, А.И.Полозников. *Журн. научн. и прикл. фотографии*, **40**, 5 (1995)
77. F.J.Evans, P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 333 (1975)
78. J.M.Simson, W.S.Gaugh. *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 339 (1975)
79. Пат. 3347717, США, 1967
80. Пат. 3678676, США, 1972
81. Пат. 3690891, США, 1972
82. P.B.Gilman. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 418 (1974)
83. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **25**, 64 (1980)
84. Х.С.Багдасарьян. *Хим. физика*, **1**, 391 (1982)
85. M.Grätzel. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 981 (1980)
86. Б.И.Шапиро. *Успехи научн. фотогр.*, **21**, 79 (1982)
87. O.Riester. *Photogr. Sci. Eng.*, **13**, 13 (1969)
88. O.Riester. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 295 (1974)
89. D.F.O'Brien. *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 226 (1973)
90. Пат. 2875058, США, 1975
91. А. с. 154474 СССР; *Бюл. изобр.*, (9), (1963)
92. А. с. 163071 СССР; *Бюл. изобр.*, (11), (1964)
93. А. с. 176488 СССР; *Бюл. изобр.*, (8), (1972)
94. А. с. 184613 СССР; *Бюл. изобр.*, (15), (1966)
95. А. с. 142524 СССР; *Бюл. изобр.*, (21), (1961)
96. А. с. 195872 СССР; *Бюл. изобр.*, (10), (1967)
97. А. с. 193299 СССР; *Бюл. изобр.*, (6), (1967)
98. М.А.Ахмедзянов, С.А.Лернер, П.И.Сотникова, А.С.Фахрутдинов, С.Г.Фатаянц. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **14**, 148 (1969)
99. Н.И.Сенникова, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **29**, 424 (1984)
100. Э.Ф.Климзо, Б.И.Шапиро, Н.И.Федяинова, И.И.Конonenko. В кн. *Сборник научных трудов Госниихимфотопроекта*. Москва, 1984. С.73
101. B.I.Shapiro, A.F.Klimzo, A.N.Sergeeva. In *Abstracts of Reports of the International Congress on Photography Science. Soc. for Imaging Sci. and Technol.*, Cambridge, 1982. P.217
102. Б.И.Шапиро, Э.Ф.Климзо, Э.Н.Сергеева, М.А.Альперович. *Докл. АН СССР*, **270**, 145 (1983)
103. Э.Ф.Климзо, Э.Н.Сергеева, И.И.Конonenko, М.А.Альперович, Б.И.Шапиро. *Успехи научн. фотогр.*, **22**, 150 (1984)
104. Б.И.Шапиро, Э.Ф.Климзо, И.Е.Родзевич. *Успехи научн. фотогр.*, **25**, 69 (1989)
105. Б.И.Шапиро, В.П.Михайлов, М.И.Демчук, А.Ф.Чернявский, А.Г.Вакар, Л.И.Михеева. *Журн. прикл. спектроскопии*, **35**, 79 (1981)
106. A.A.Muenter, J.S.Kittle. In *Abstracts of Reports of the International Congress on Photography Science. Soc. for Imaging Sci. and Technol.*, Cambridge, 1982. P.196
107. И.В.Пятницкий, В.В.Сухан. *Аналитическая химия серебра*. Наука, Москва, 1975. С.37
108. В.М.Белоус, С.А.Жуков, Н.А.Орловская, Э.Ф.Климзо, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **28**, 370 (1983)
109. Б.И.Шапиро. В кн. *Тез. докл. междунар. симпозиума «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов»*. Тбилиси, 1984. С.15
110. А.И.Полозников, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фотографии*, **39**, 1 (1994)
111. R.W.Sillars. *J. Inst. Electron. Eng.*, **80**, 378 (1937)
112. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **31**, 68 (1986)
113. В.Г.Власов, П.В.Мейкляр. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **19**, 218 (1974)
114. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, Н.А.Орловская. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **45**, 272 (1981)
115. T.Tani. *Photogr. Sci. Eng.*, **25**, 230 (1981)
116. М.А.Ахмедзянов, В.И.Слесарева, М.Г.Хайкин, С.А.Лернер. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **12**, 462 (1967)
117. S.Ahrland. *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2018 (1979)
118. А.И.Полозников, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фотографии*, **39**, 12 (1994)
119. А.И.Полозников, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фотографии*, **38**, 1 (1993)
120. А.И.Полозников, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фотографии*, **38**, 10 (1993)
121. А.И.Полозников. Дис. канд. хим. наук. Москва, Госниихимфотопроект, 1990
122. W.Luo, Z.Zhu, Z.Yao, S.Wang, T.Chen. *J. Imaging Sci.*, **32**, 81 (1988)
123. Э.Б.Лифшиц, Л.И.Кириенская, Д.Я.Шагалова, Н.В.Кудрявская, Г.Г.Ушанов, Л.Н.Яшукова, Л.Г.Куркина, Ю.М.Варлыгина. В кн. *Сборник научных трудов Госниихимфотопроекта*. Москва, 1984. С.166
124. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **37**, 139 (1992)
125. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **63**, 243 (1994)
126. Н.А.Швинк, И.П.Сотникова, Н.М.Исмагилова. В кн. *Сборник научных трудов Госниихимфотопроекта*. Москва, 1983. С.108
127. Б.И.Шапиро, Н.А.Швинк, И.И.Эвентова, А.Г.Вакар, Н.М.Исмагилова. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **31**, 246 (1986)
128. Б.И.Шапиро, А.И.Полозников, Л.Г.Куркина. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **31**, 339 (1986)
129. J.Kuta, J.Koryta. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 4095 (1965)
130. А.Ю.Ахмеров, В.М.Белоус, Б.И.Шапиро. *Оптика и спектроскопия*, **48**, 178 (1980)
131. А.Ю.Ахмеров, В.М.Белоус, Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **34**, 37 (1989)
132. Л.И.Михеева. Дис. канд. хим. наук. Москва, Госниихимфотопроект, 1990
133. T.Kuboto, M.Yamakawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **36**, 1564 (1963)
134. T.A.Babcock, W.C.Lewis, T.H.James. *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 75 (1971)
135. J.R.Lenhard, B.R.Hein, A.A.Muenter. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8269 (1993)
136. Пат. 5037734 США, 1983
137. И.И.Левкоев. *Успехи научн. фотогр.*, **17**, 5 (1976)
138. J.Fabian, H.Nakazumi, M.Mitsuoka. *Chem. Rev.*, **92**, 1201 (1992)
139. Б.И.Шапиро, Л.И.Михеева, А.Г.Вакар, Ю.Л.Сломинский, А.И.Толмачев. В кн. *Тез. V Всесоюз. симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей»*. Ин-т хим. физики, Черноголовка, 1989. С.234

140. Yu.L.Slominsky, B.I.Shapiro, A.D.Kachkovsky, L.G.Kurkina, I.D.Radchenko, M.A.Chizhova, A.I.Tolmachev. *J. Inf. Rec. Mater.*, **16**, 23 (1988)
141. B.I.Shapiro, Yu.L.Slominsky, A.D.Kachkovsky, L.I.Mikheeva, A.L.Smirnova, A.I.Tolmachev. *J. Inf. Rec. Mater.*, **20**, 265 (1992)
142. S.S.Collier. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 436 (1974)
143. J.R.Lenhard, B.B.Hein. In *Thesises of the ICPS'94*. Soc. for Imaging Sci. and Technol., Rochester, 1994. P.129
144. Пат. 5296343 США, 1994
145. В.М.Белоус, В.И.Толстобров, О.И.Свиридова, Б.И.Шапиро. *Докл. АН СССР*, **251**, 1152 (1980)
146. R.Steiger, J.F.Reber. *Photogr. Sci. Eng.*, **25**, 127 (1981)
147. Б.И.Шапиро. *Журн. научн. и прикл. фотографии*, **41**, 71 (1996)

CHEMICAL PROBLEMS OF INFRARED PHOTOGRAPHIC MATERIALS SENSITISATION

B.I.Shapiro

Research and Design Institute of the Chemical-Photographic Industry

47, Leningradskii prosp., 121167 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)157-6690

Mechanism of spectral sensitisation of silver halides by infrared dyes are considered. A conclusion was made that efficiency of spectral sensitisation depends not only on the primary act of electron transfer from a photoexcited dye on AgHal, but mainly on the secondary dark oxidation processes of the silver atoms formed, i. e., on the so-called processes of dye self-desensitisation in which infrared dye acts as a catalyst. It is found that the processes of supersensitisation of the infrared photomaterials are inhibition of the self-desensitisation of the dyes. According to the inhibition mechanism supersensitisers are divided in to first- and second-kind supersensitisers. The use of these supersensitisers leads to a superadditive increase in light sensitivity. A series of new infrared film with improved photographic parameters was developed using new methods of supersensitisation. For example, light sensitivity of the infrared film with the sensitising maximum at 1600 nm has been increased nearly 100-fold. A possibility of spectral sensitisation up to 1500 nm is shown.

Bibliography — 147 references.

Received 6th March 1996