研究论文

内敏乳剂的ESR研究*

王斌辉[1] 夏云勇[2] 张宜恒[3] 庄思永[1**]

([1]华东理工大学精细化工研究所, 上海 200237)
([2]化工部第二胶片厂研究所, 南阳 473000)
([3]中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

摘 要

本文制备了具有化学结构缺陷以及具有物理晶格缺陷的两种内敏核壳乳剂, 并研究了它们的电子自旋共振波谱. 随着化学增感时间的增加, ESR信号强度增强, 达到一最大值后又下降. ESR信号强度随核壳比的下降而下降; 随灰化程度的上升而下降. 不同减感染料由于其减感机理的不同, 对内部感光性能和ESR信号强度的影响也不同. 上述结果可以用空穴在颗粒内部的行为来解释.

关键词 电子自旋共振波谱, 内敏乳剂, 化学增感, 减感染料, 灰化作用

自Needler[1]等观察到吸附在溴化银晶体上的菁染料, 经光照在g因子为2.005时表现出无定型的ESR信号以来, 人们愈来愈多地利用ESR波谱技术研究染料光谱增感性能和增感过程的本质以及衡量各种增感染料的增感性能. Tani[2]发现, 在无染料存在时, AgBr不给出ESR信号; 吸附染料后的AgBr, 在曝光的时候, 有的给出ESR信号, 而有的没有; ESR信号的有无与染料的最高占有能级的位置有关. 在光照条件下, 溴化银与其吸附的增感染料之间可产生电子转移过程, 即电子从染料分子转移到溴化银晶体, 染料本身带正电, 从而形成染料正空穴Dye^+. 显然, Dye^+的浓度越大, ESR信号越强.

Eachus[3,4]等观察到纯溴化银晶体或者掺有其它卤素的溴化银晶体会给出无定型的ESR信号. 这与Tani等认为无染料吸附的卤化银晶体不会给出ESR信号不同. Eachus[3]认为, 利用ESR技术可以确定卤化银的潜影分布情况, 这是因为潜影是由银原子簇组成,

1997年9月17日收到初稿, 1998年1月19日收到修改稿.
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29376232)
** 通讯联系人

而银原子具有 $4d^{10}5s^1$ 的外层电子分布结构, 具备顺磁特性.

内敏乳剂是敏感中心在卤化银颗粒内部的一种特殊乳剂. 它在制备直接正性乳剂中起重要作用. 表面预灰化的直接正性乳剂是将内敏乳剂颗粒表面预先作化学还原处理, 在颗粒表面形成灰雾中心. 表面预灰化的直接正性乳剂在曝光时光电子被内部的敏感中心捕获, 形成内部潜影. 空穴扩散到颗粒表面, 漂白颗粒表面的灰雾中心使之不能被显影, 于是经过一次常规显影加工就能得到正性影像. 因而, 内敏乳剂在曝光时, 表面空穴的浓度必然比较高, 而且这个浓度应该与颗粒内部对光电子的捕获能力有很大的关系. 本文利用 ESR 技术研究内敏乳剂内部化学增感程度、壳层厚度, 颗粒表面吸附减感染料以及表面灰化程度对表面空穴浓度的影响.

1 实验部分

1.1 乳剂的制备

1.1.1 内核乳剂不同增感时间的核壳乳剂

首先制备碘摩尔分数 x_I= 2% 的溴碘化银内核乳剂. 然后进行不同时间 (分别为 0, 40, 80 和 120 min) 的硫加金增感. 每摩尔卤化银中硫代硫酸钠的加入量为 19.1 mg, 三氯化金的加入量为 0.64 mg. 增感完成后进行包壳, 壳层为溴化银, 核壳摩尔比为 1∶6. 这样制得 A 系列乳剂.

1.1.2 不同壳厚的核壳乳剂

按 A 系列乳剂制备方法, 固定化学增感的时间为 80 min, 制备核壳摩尔比分别为 1:2、1∶6、1∶8 和 1∶10 的 B 系列乳剂.

1.1.3 加入减感染料

A 系列乳剂中, 在内核乳剂增感 120 min, 核壳摩尔比为 1∶6 的核壳乳剂中分别加入减感染料间硝基苯亚甲基罗丹宁, 邻硝基苯亚甲基罗丹宁. 每摩尔卤化银中加入 30 mg 相应的减感染料. 吸附 30 min, 得 C 系列乳剂.

1.1.4 乳剂的表面灰化

用于研究灰化程度对 ESR 信号影响的 D 系列乳剂颗粒的核为碘摩尔分数 x_I= 1.55% 的溴碘化银, 壳为溴摩尔分数 x_{Br}= 18% 的 氯溴化银. 核中铑盐掺杂量为每摩尔卤化银 20 mg Rh^{3+}, 壳中铑盐掺杂量为每摩尔卤化银 30 mg Rh^{3+}. 该乳剂用二氧化硫脲加金灰化, 灰化温度为 50℃, 灰化时间分别为 50, 65, 90, 120 和 180 min.

1.2 感光性能的测定

样片用 CP-4 型曝光仪曝光, 色温为 2850 K, 曝光时间为 0.05 s. 采用 D72 进行表显. 内显液为每升 D72 显影液加入 2 g KI. 表显和内显的显影温度为 20℃, 显影时间是 5 min. 相对感光度用密度达到灰雾以上 0.1 所需的曝光量的倒数乘以一常数表示.

1.3 ESR 测定

1.3.1 样品制备

刮取干燥的乳剂膜, 装入石英管中, 样品高度约 1 cm 左右. 每个样品的重量都为 66 mg.

1.3.2　ESR 的测量条件

ESR 波谱仪为 BRUKER ER200D 型电子自旋共振谱仪. 光源是 250 W 的碘钨灯. X 波段, 中心磁场为 0.3436 T, 扫场范围为 0.1 T, 磁场调制频率为 100 kHz. 室温下测量.

2　结果和讨论

2.1　乳剂的感光性能

A 系列乳剂样片曝光后作表显均无影像可见. 而内显后的感光性能见表 1. 从表 1 可以看出, 随着增感时间的延长, 核壳乳剂的内显感光度随着增感时间的延长, 出现一个最大值, 随后感光度下降, 而内显的灰雾随着增感时间的延长也上升.

表 **1**　A 系列乳剂内部感光性能

The internal photographic properties of emulsions A

A 系列乳剂编号	内部感光性能		
	$S_{相对}$	D_0	γ
A1	10	0.05	0.1
A2	75	0.06	0.4
A3	125	0.07	0.9
A4	100	0.13	1.3

B 系列乳剂的内显感光性能数据见表 2.

从表 2 可以看出, 随着包壳的厚度增加, 内显的感光度明显下降. 这可能是因为壳厚度的增加提高了电子与空穴复合的几率, 因而降低了内部潜影的生成效率. 同时, 内显需要 KI 破坏壳层, 随着壳厚的增加显影液达到内部潜影的时间也增加. 在显影时间一定的情况下, 壳厚度大的颗粒就会显影不足. 从而表现出感光度随壳厚的增加而下降.

表 **2**　B 系列乳剂内部感光性能

The internal photographic properties of emulsions B

B 系列乳剂编号	内部感光性能		
	$S_{相对}$	D_0	γ
B1	85	0.22	0.9
B2	125	0.07	0.9
B3	40	0.12	0.3
B4	20	0.11	0.3

C 系列乳剂的内部感光性能数据见表 3

2.2　**ESR** 测定结果

2.2.1　内核乳剂不同增感时间的影响

ESR 信号的相对强度可用 Y_{max} 和 $(\Delta H_{pp})^2$ 之积表示, 其中 Y_{max} 为峰对峰幅度, ΔH_{pp}

为峰与峰之间宽度.

表 **3** 不加与加入减感染料核壳乳剂内部感光性能

The internal photographic properties of emulsions with desensitizing dyes

C 系列乳剂	内部感光性能	
	$S_{相对}$	D_0
不含减感染料	100	0.13
邻硝基苯亚甲基罗丹宁	105	0.12
间硝基苯亚甲基罗丹宁	50	0.11

对 A 系列, 四种增感时间不同的含化学结构缺陷核壳乳剂, 获得的 ESR 谱图如图 1 所示, 相对信号强度见表 4.

表 **4** A 系列乳剂 ESR 谱图数据

The ESR intensities and g values of emulsions A

乳剂系列编号	g 因子	ESR 信号强度
A1	1.910	8.46
A2	2.082	14.97
A3	2.082	17.64
A4	2.080	14.99

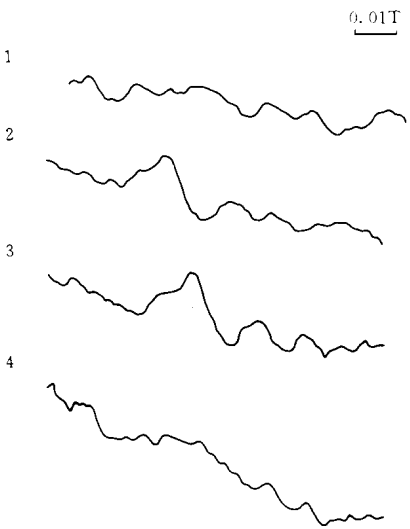


图 **1** A 系列乳剂ESR 谱图

增感时间分别为: 曲线 1: 0 min; 曲线 2: 40 min; 曲线 3: 80 min; 曲线 4: 120 min

The ESR spectra of emulsions A emically sensitizing time: Curve 1: 0 min; curve 2: 40 min; curve 3: 80 min; curve 4: 120 min

从表 4 可见, 增感 0 min 的 ESR 信号强度最小, 随着增感时间的增加, ESR 信号强度增加, 到 80 min 时有一最大值. 随后, 随着增感时间的增加, 强度反而下降. 这是因为内核乳剂增感时间不同, 在核壳界面形成的内敏中心活性不一样的缘故, 从而使各自捕获电子的能力各异. 这可以从表 1 中的内显感光度可以看出.

光照时, 卤化银颗粒吸收了光子后, 在卤化银颗粒上形成光生电子和光生空穴. 由于核壳界面存在内敏中心, 能够捕获光生电子, 使光空穴集中在卤化银颗粒的表面. 光空穴一般是卤素原子, 其外层电子结构为 $ns^2np^5(n\geq 2)$. 单个电子的存在使卤素原子具有顺磁特性, 从而可以表现出 ESR 信号. 随着内核乳剂化学增感时间的增加, 内部感光度升高, 表明颗粒内部捕获电子的能力升高, 使颗粒表面空穴浓度上升, 故而 ESR 信号也随之加强. 内核增感到 80 min 时内部感光度最高, ESR 信号也最强. 内核乳剂增感 120 min 时, 乳剂内部感光度降低而且灰雾上升, 核壳界面捕获电子的能力下降, 一部分空穴能与

光电子复合, 一部分空穴会被内部灰雾中心捕获, 造成颗粒表面正空穴的浓度降低. 这样一来, 正空穴给出的 ESR 信号相应要减弱. 从 g 因子的数值来看, 乳剂 A2、A3 和 A4 的 g 因子数值都差不多, 可以认为都是由卤素原子给出的信号. 而乳剂 A1 的 g 因子数值相差较大, 同时, ESR 信号强度也大大低于同系列乳剂的信号. 这可能是内部捕获电子的能力不强, 在表面形成了潜影斑. 根据 Eachus 的观点, 这个信号可能包括了潜影斑的贡献.

本文中乳剂 A2～A4 所获得的 ESR 信号, 也与 Eachus 获得的 ESR 信号不同, 后者是由潜影斑给出的, 而本文的 ESR 信号是由光生空穴产生的.

2.2.2　壳层厚度的影响

对 B 系列乳剂来说, 内核乳剂的增感时间都为 80 min, 但乳剂颗粒的壳厚不同. 获得的 ESR 谱图如图 2 所示, 相对信号强度见表 5.

表 **5**　B 系列乳剂 ESR 谱图数据

The ESR intensities and g values of emulsions B

乳剂系列编号	g 因子	ESR 信号强度
B1	2.085	15.30
B2	2.082	17.64
B3	2.085	14.03
B4	2.084	8.10

从表 5 可见: 核壳比为 1:6 的核壳乳剂的 ESR 信号强度最大. 1:8 和 1:10 的核壳乳剂, 内部感光度明显低于 1:6 的核壳乳剂, 故它们的 ESR 信号强度降低. 这一方面是内部感光度低, 捕获光电子的能力降低, 另一方面是壳比较厚, 使得电子与光生空穴复合的几率提高, 这也降低了表面正空穴的浓度, 使得 ESR 信号比较弱.

2.2.3　减感染料的影响

未加减感染料、加入邻硝基苯亚甲基罗丹宁和加入间硝基苯亚甲基罗丹宁后获得的 ESR 图谱如图 3 所示, 相对信号强度见表 6.

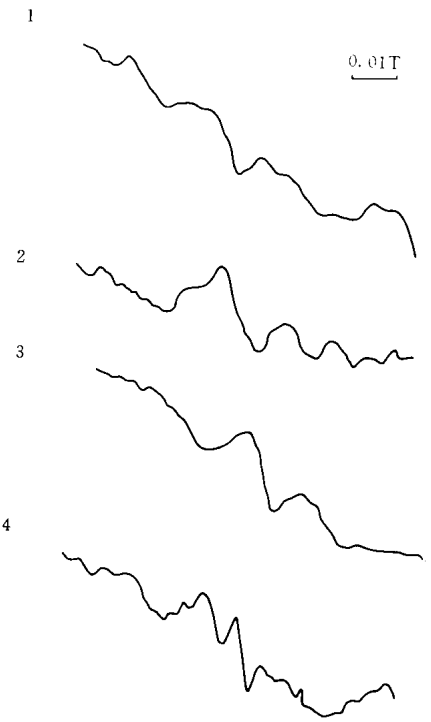


图 **2**　B 系列乳剂 ESR 谱图

颗粒核壳摩尔比分别为: 曲线 1: 1∶2; 曲线 2: 1∶6; 曲线 3: 1∶8; 曲线 4: 1∶10

The ESR spectra of emulsions B

he mole ratio of the core to the shell: Curve 1: 1∶2; curve 2: 1∶6; curve 3: 1∶8; curve 4: 1∶10

表 **6**　含减感染料的核壳乳剂 ESR 谱图数据

The ESR intensities and g values of emulsions with different desensitizing dyes

乳剂系列编号	g 因子	ESR 信号强度
不含减感染料	2.080	14.99
邻硝基苯亚甲基罗丹宁	2.081	16.65
间硝基苯亚甲基罗丹宁	2.079	25.44

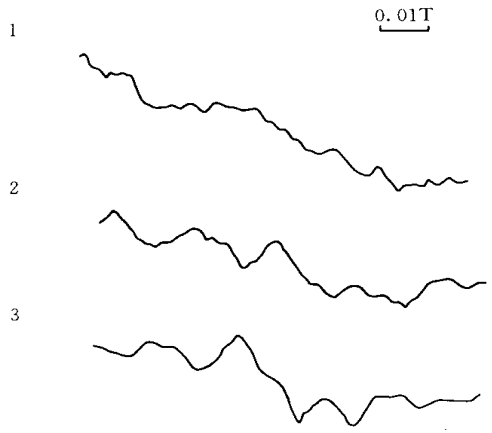


图 3 加入减感染料后核壳乳剂 ESR 谱图
a: 未加减感染料; b: 加入邻硝基苯亚甲基罗丹宁; c: 加入间硝基苯亚甲基罗丹宁
The ESR spectra of emulsions with different desensitizing dyes
curve 1: no dye; curve 2: with ortho-nitrophenylmethylenerhodanine; curve 3: with meta-nitro-phenylmethylenerhodanine

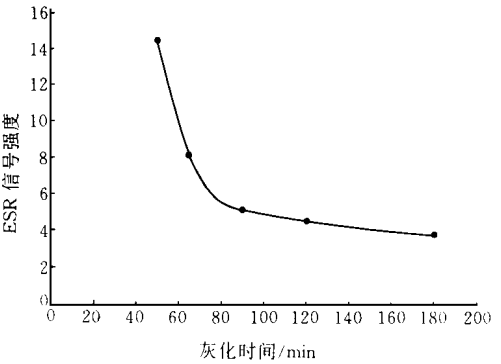


图 4 乳剂灰化程度对 ESR 信号强度的影响
The effect of fogging level on the intensity of ESR

减感染料的减感机理可以是捕获电子或者是提供正空穴. 从 ESR 信号来看, 两种减感染料都使颗粒表面正空穴的浓度得以不同程度的提高. 对 g 因子来说, 数值基本恒定, 可以认为是卤素原子给出的信号. 加入邻硝基苯亚甲基罗丹宁的乳剂, 内部感光度与不加减感染料的感光度相差不是很大, 灰雾相差也不大 (见表 3). 这可能是邻硝基苯亚甲基罗丹宁的减感机理是提供空穴, 而不是捕获电子, 因此它对内部感光度的影响不是很大. 而加入间硝基苯亚甲基罗丹宁后, ESR 信号要比不加减感染料的核壳乳剂强很多, 而乳剂的内部感光度要比不加减感染料的核壳乳剂低, 这是因为间硝基苯亚甲基罗丹宁这个减感染料捕获电子的能力强, 使得核壳界面的内敏中心捕获光生电子的几率大大减少, 表现出来的结果是内部感光度明显地要比其它两种乳剂的内部感光度都低. 同时, 这个染料捕获光生电子后, 在颗粒表面单位面积上产生的正空穴浓度比较高, 使得正空穴给出的 ESR 信号强度增加.

2.2.4 乳剂灰化程度对 ESR 信号强度的影响

乳剂灰化时间与 ESR 相对信号强度的关系见图 4.

图 4 表明, 随着灰化时间的增加, 乳剂的 ESR 信号强度逐渐减弱, 因为随着灰化时间的增加, 颗粒表面上的灰化中心的数目和尺寸不断增大, 曝光时越来越多的空穴被这些灰化中心捕获, 减少了颗粒表面上的空穴浓度, 使 ESR 信号逐渐减弱.

致谢 在研究过程中受华东理工大学陈涛教授的大力协助和指导, 作者在此深表感谢!

参 考 文 献

1 Needler W C, Griffith R L, West W. Radiation chemistry: electron spin resonance absorpations induced by light in adsorbed layers of cyanine dyes on silver bromide microcrystals. *Nature*, 1961, **191**: 902～903

2 Tani T. Modified electron transfer mechanism for spectral sensitization Ⅸ: observation of competition between

formation and destruction of latent images in spectral sensitization. *Photogr. Sci. Eng.*, 1982, **26**: 213～222

3 Eachus R S. Experimental detection of the photographic latent image, phy. latent image from silver halide. *Proc. Int. Symp.* Singapore: World Scientific Publishing Co., 1984. 249～276

4 Eachus R S, Olm M T, James R. Obersvation by ESR of electrons localized at intrinsic shallow traps in silver halide systems. *Phys. Status Solidi B.*, 1989, **152**(2): 583～592

AN ESR STUDY OF INTERNALLY SENSITIVE EMULSIONS

WANG Binhui[1] XIA Yunyong[2] ZHANG Yiheng[3] ZHUANG Siyong[1*]

([1]*Research Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P.R.China*)

([2]*The Second Photographic Film Factory, Nanyang 473000, P.R.China*)

([3]*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology, Hefei 230026, P.R.China*)

ABSTRACT

The preparation and electron spin resonance of two types of internally sensitive core – shell emulsions: with chemical structure imperfections and with physical lattice imperfections were studied in this paper. It was found that both the internal sensitivity and the intensity of ESR signal increased with increase of the chemical sensitization time to a maximum and then decreased. The ESR signal intensity decreased with decrease of the core/shell ratio, and with increase of the fogging level. Different desensitizing dyes had different effects on the internal photographic property and ESR signal intensity because of their desensitizing mechanisms. The results can be explained based on the behavior of the positive hole within the silver halide crystal.

Key words electron spin resonance spectrum, internally sensitive emulsion, chemical sensitization, desensitizing dye, fogging effect

* To whom correspondence should be addressed.