阴阳离子菁染料 J-聚集体的荧光光谱研究

 $涛^1, 徐端夫^2, 王笃金^2, 康灵华^4, 李晓苇^3, 邹$ 孟 竞4

- 1. 北京印刷学院基础部,北京 102600
- 2. 中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室,北京 100080
- 3 河北大学物理与技术学院,河北保定 071002
- 4 中国乐凯胶片集团公司,河北保定 071054

摘 要 采用荧光光谱技术,研究了两种阴阳离子菁染料及对应的阴离子和阳离子菁染料在溴碘化银立方 体颗粒上形成的J-聚集体的荧光光谱特性,并与其在溴碘化银立方体上的光谱增感率进行了实验对比。结 果表明: 阴阳离子菁染料的荧光光谱峰值明显低于阴离子、阳离子菁染料, 说明其吸收光子后, 大部分电子 转移到溴碘化银表面。因此具有较高的光谱增感效率。

关键词 阴阳离子菁染料;荧光光谱;溴碘化银;光谱增感 **中图分类号:** 0657.3 **文献标识码**:A 文章编号:1000-0593(2008)06-1340-03

引 言

光谱增感技术是感光材料中的关键技术之一。由于感光 材料中所使用的卤化银乳剂本身只对光谱中的蓝紫光敏感, 为了得到彩色感光材料,需要加入一定的光谱增感染料使其 增感范围向长波方向移动[1]。对卤化银照相的光谱增感机理 有两个主要的假设,即 Gurnney-Mott 电子转移机理^[2]和 Mott 的能量转移机理^[3]。能量转移机理是指染料分子受光 激发发生振动使卤化银获得一定能量。而电子传递机理是指 吸附在卤化银晶体表面的染料分子,吸收一个量子后,从基 态跃迁到激发态,当其与卤化银的导带处于相等水平时,受 激发的电子就会从染料转移到晶体上,被陷阱捕获后参与潜 影的形成。

由于卤化银本身是一个半导体,具有导带和价带,光谱 增感究竟是能量传递还是电子传递一直是科学家们争论的焦 点,而随着时间分辩的激光器的出现,光谱增感的电子转移 机理越来越占主流。Tani^[4]等采用更为精确的方法确定了被 卤化银吸附的 J-聚集体光谱增感的荧光寿命及相关的量子产 率,从而得出光谱增感量子产率取决于电子传递中的能级差 及增感染料的半波还原电位的结论。河北大学的付广生研究 小组近年来利用微波吸收介电谱技术对光谱增感的机理进行 了大量研究工作^[5-9]。

本文采用荧光光谱技术,对阴阳离子菁染料及阴离子和 阳离子菁染料在溴碘化银表面形成的 J-聚集体进行了研究。

并与阴阳离子菁染料增感的增感效率进行了实验对比。以期 进一步了解阴阳离子菁染料的光谱增感机理。

1 实验部分

1.1 阴阳离子菁染料及对应的阴、阳离子菁染料

选用的阴阳离子菁染料及对应的阴、阳离子菁染料的化 学结构如图 1 所示。其中 Dye1 是由阴离子 Dye3 和阳离子 Dye5 络合得到的。Dye2 是由阴离子 Dye4 和阳离子 Dye5 络 合得到的。

1.2 实验仪器

双注乳化设备(乐凯 98),日本东方JIS- 曝光仪; MPF-4 荧光光谱仪(日本日立公司)。

1.3 实验方法

用乐凯 98 计算机控制的双注乳化设备制备单分散立方 体碘溴化银乳剂,颗粒尺寸为0.33 µm。乳剂含银量为81 g \cdot kg⁻¹。pH 6.4, pBr = 3.0(即为 AgBrI 的 pH 值)。乳剂颗 粒的电子显微镜照片如图 2 所示(扫描电子显微镜是日本电 子 S-5000)。用硫代硫酸钠和四氯金酸钾进行化学增感。

将上述菁染料配成 2 ×10⁻³ mol ·L⁻¹的甲醇染料溶液。 取 30 g 立方体溴碘化银乳剂,在 45 、恒温搅拌下,分别加 入以上甲醇菁染料溶液,染料量为 4 $\times 10^{-4}$ mol/mol Ag, 增 感 40 min。乳剂加入涂布液后,用片环机在片基上进行涂 布,将涂布好的涂片裁成 127 mm ×35 mm 光楔片。



Dye5

Fig. 1 Molecular structure of cyanine Dye1, Dye2, Dye3, Dye4 and Dye5

(CH.) SO:

(CH.).SO



Fig. 2 Picture of scan electronic microscopy of AgBrI grain

2 实验结果

2.1 阴阳离子菁染料光谱感光度

将上述 Dye1-Dye5 涂布好的光楔片用乐凯日本东方 J IS-曝光仪分别用色温为 2 850 K 的光源曝光,曝光时间为 1/20 s。曝光后的光楔片用乐凯 D-76 显影 5 min, F-5 定影 2 min。用美国 X-Rite 密度计测定光楔片的透射密度,绘制特 性曲线,并确定其感光度。

表1表示阴阳离子菁染料的感光度与阳离子菁染料的感 光度。增感倍率 = (加入菁染料的感光度/未加菁染料的感光 度) ×100 %。从表1可以看出阴阳离子菁染料 Dye1 和 Dye2 的增感倍率明显高于对应的阴离子菁染料、阳离子菁染料, 同样阴阳离子菁染料的增感倍率也明显高于同时加入阴离 子、阳离子菁染料时的增感倍率。与未加增感染料的空白乳 剂相比,阴阳离子菁染料 Dye1 和 Dye2 的感光度分别提高了 4.75 和 5.10 倍;阴离子菁染料 Dye3 和 Dye4 的感光度分别 提高了 1.80 和 3.20 倍;而阳离子菁染料 Dye5 的感光度只 提高了 1.25 倍。即上述菁染料光谱增感效率由高到低的顺 序依次为:Dye2 > Dye1 > Dye4 > Dye3 > Dye5。

Table 1	Spectral	sensitivities and	sensitivity	multiples
	obcular	scholing and	SCHSILIVILV	munipics

		-
样品	感光度	增感倍率/%
Dye 1	95	4. 75
Dye 2	102	5. 10
Dye 3	36	1. 80
Dye 4	64	3. 20
Dye 5	25	1. 25
Un-dyed	20	1. 00

2.2 阴阳离子菁染料荧光光谱

在室温条件下,用 MPF-4 荧光光谱仪测定上述涂布好 的光楔片的荧光光谱。以氙灯为光源,入射角为 45°,激发波 长分别为 510 和 610 nm。激发和发射狭缝均为 2.5 nm。

根据我们以前对上述阴阳离子菁染J-聚集体研究的结 果^[10], Dye1, Dye2吸附在溴碘化银表面形成J-聚集体反射 光谱均包含两个感光区, 在感绿区和感红区的最大增感峰分 别为 578 和 681 nm, 故分别选取 510 和 610 nm 做为激发波 长。以 510 nm 做为激发波长得到上述菁染料J-聚集体的荧 光光谱如图 3 所示。从图 3 中可以看到, Dye1 和 Dye2 的荧 光光谱的峰值明显低于 Dye5。Dye2 的荧光光谱峰值低于 Dye1。即菁染料的荧光光谱峰值由低到高的顺序为 Dye2 < Dye1 ≪Dye5。以 610 nm 做为激发波长, 测试 Dye1-Dye4 样 品的荧光性质, 没有得到如图 3 所示的荧光光谱图。图 3 的 结果可以根据电子转移的光谱增感机理来解释, 染料吸收光 子后, 基态电子被激发到第一激发单重态, 处于激发态的电 子可以转移给卤化银, 也可以发出荧光或以无辐射的形式回 到基态, 因此由电子转移引起的光谱增感过程与荧光发射及 其无辐射过程是相互竞争的。结果说明单独使用 Dye5 时,



Fig 3 Fluorescence spectra of the anionic-cationic cyaninedyes (Dye1, Dye2) and cationic cyanine dye(Dye5)

溴碘化银表面形成 J-聚集体的荧光光谱进行了研究并与对应

的光谱增感特性进行了实验对比。结果表明:阴阳离子菁染

料J-聚集体的荧光光谱峰值明显低于阳离子菁染料,而 Dye2 的荧光峰值较 Dye1 更低,说明染料 Dye2 吸收光子后,大部

分电子转移到溴碘化银表面。这与上面得到的 Dye2 增感效

电子转移到卤化银表面的能力明显低于阴阳离子菁染料。而 以 610 nm 做为激发波长没有得到荧光光谱峰,说明菁染料 吸收光子后,大部分的电子转移到了卤化银表面。

3 结 论

本文对两种阴阳离子染料及对应阴离子和阳离子染料在

参考文献

率更高相一致。

- [1] Vogel H W. Ber. Deut. Chem. Ges., 1873, 6: 1320.
- [2] Gurry R W, Mott N F. Proc. Roy. Soc. Lonon, 1938, 164(A): 151.
- [3] Mott N F. Photogr. J., 1948, 119: 88B.
- [4] Tani T. J. Appl. Phys., 1987, 62(6): 2456.
- [5] YANG Shao-peng, CAO Ning, FU Guang-sheng, et al(杨少鹏, 曹 宁, 傅广生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光 谱分析), 2003, 23(6): 1046.
- [6] LI Xiao-wei, JIANG Xiao-li, MENG Tao, et al(李晓苇, 江晓利, 孟 涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1581.
- [7] YANG Shao-peng, FU Guang-sheng, DONG Guo-yi, et al(杨少鹏,傅广生,董国义,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与 光谱分析), 2005, 25(1): 26.
- [8] Fu Guang-sheng, Yang Shao-peng, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96(9): 5373.
- [9] LI Xiao-wei, HAN Li, GENG Ai-cong, et al (李晓苇, 韩 理, 耿爱丛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 787.
- [10] MENG Tao, LI Xiao-wei, ZOU Jing (孟 涛, 李晓苇, 邹 竞). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 334.

Fluorescence Spectra of J-Aggregates of Anionic-Cationic Cyanine Dyes

MENG Tao¹, XU Duamfu², WANG Durjin², KANG Ling-hua⁴, LI Xiao-wei³, ZOU Jing⁴

- 1. Beijing Institute of Graphic Communication, Physical Laboratory, Beijing 102600, China
- State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China
- 3. College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China
- 4. China Lucky Film Co., Baoding 071054, China

Abstract In the present paper, the fluorescence spectral curves of J-aggregates of two kinds of anionic-cationic cyanine dyes adsorbed on AgBr cubic microcrystals were measured by using fluorescence spectroscopy, and compared with the sensitivity characteristic of anionic-cationic cyanine dyes. The results show that the peaks of fluorescence spectral curves of anionic-cationic cyanine dyes were lower than that of anionic and cationic cyanine dyes, and the higher sensitivity efficiency was due to the fact that more electrons transfer to the surface of AgBr microcrystal.

Keywords Anionic-cationic cyaine dye; Fluorescence spectra; AgBrI microsystal; Spectral sensitivity

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)