

混合菁染料 J-聚集体的光谱性能研究

孟涛¹, 康灵华⁴, 徐端夫², 王笃金², 李晓菁³, 邹竞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 对2种混合菁染料吸附在溴化银颗粒表面形成的J-聚集体的反射光谱及感光性能与对应菁染料单独吸附在溴化银颗粒表面进行了对比研究。用紫外-可见分光光度计测定了菁染料吸附在溴化银颗粒表面形成J-聚集体的反射光谱。结果表明:2种混合菁染料吸附在溴化银颗粒表面形成的J-聚集体的反射光谱分别具有2个最大峰值波长,并且与对应菁染料单独使用时的峰值波长相一致。2种混和菁染料的感光性能比对应菁染料单独使用时有较大提高。

关键词 混合菁染料; 溴化银微晶; 光谱增感; J-聚集体

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-1053-03

引言

染料敏化是染料太阳能电池和卤化银微晶提高光电转换效率的基础。光谱敏化技术仍然是目前照相科学中的一个关键技术。菁染料的基本特性是必须能吸附在卤化银晶体上。因此菁染料在卤化银上的吸附行为的研究一直引起感光科学家们的关注。同时由于菁染料分子的自组装作用而形成不同的聚集体,它们可形成向蓝移的H-聚集或向红移的J-聚集,而J-聚集体的最大吸收峰红移和尖锐的J-带,才能使得卤化银乳剂颗粒的光敏性扩到较长波长范围的光,从而提高卤化银的照相活性^[1,2]。

在感光胶片的生产过程中,需要同时加入对不同范围的光敏感的菁染料,如对红光敏感的菁染料和对绿光敏感的菁染料等。而只有当菁染料吸附在卤化银表面形成J-聚集体时,才能起到光敏化作用。因此,研究菁染料混合吸附在卤化银表面形成的J-聚集体具有重要的意义。

许多研究者已对菁染料结构与菁染料在水溶液或卤化银表面的聚集能力之间的关系进行了研究^[3-11]。结果表明菁染料的聚集体与结构有着密切关系。

采用紫外-可见分光光度计测定了2种混合菁染料及对应的菁染料单独吸附在溴化银颗粒表面形成J-聚集体的光谱反射。对2种混合菁染料的光谱感光性能与对应菁染料进行

了实验对比。

1 实验部分

1.1 菁染料结构

选用的菁染料的化学结构如图1所示。Dye 1和Dye 2

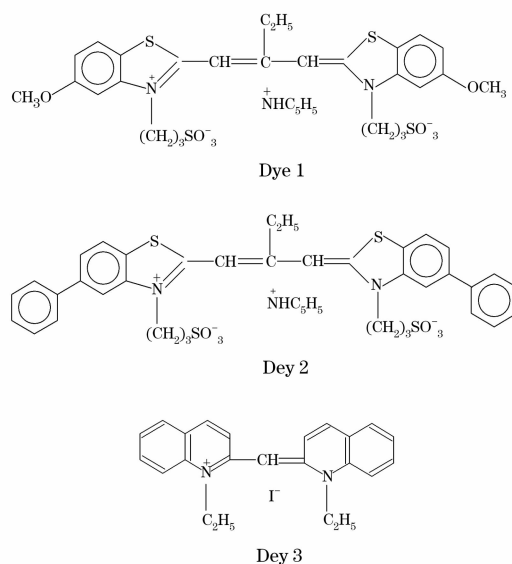


Fig. 1 Molecular structure of cyanine Dye 1, Dye 2 and Dye 3

收稿日期: 2009-12-10, 修订日期: 2010-03-02

基金项目: 北京市人才引进项目(PXM2008-014223-054038), 北京印刷学院重点项目(Ea-08-12)和北京市教委项目(KM200910015011)资助

作者简介: 孟涛, 1964年生, 北京印刷学院副教授 e-mail: tmeng@iccas.ac.cn

分别为阴离子菁染料, Dye 3 为阳离子菁染料。所有菁染料均由中国乐凯胶片集团公司提供。实验中研究的 2 种混合菁染料分别由 Dye 1+Dye 3, Dye 2+Dye 3 组成。

1.2 实验仪器

双注乳化设备(乐凯 98), Varian Cary 400 紫外-可见分光光度计(美国瓦里安公司), 苏制 φ_{cp-1} 型感光仪, S-2700 扫描电子显微镜(日本电子)。

1.3 实验方法

用乐凯双注乳化设备(乐凯 98)制备溴化银立方体颗粒乳剂(100), 含银量为 $77 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 6.4, pBr=3.0, 颗粒平均大小为 $0.5 \mu\text{m}$ 。溴化银乳剂颗粒的扫描电镜照片如图 2 所示。

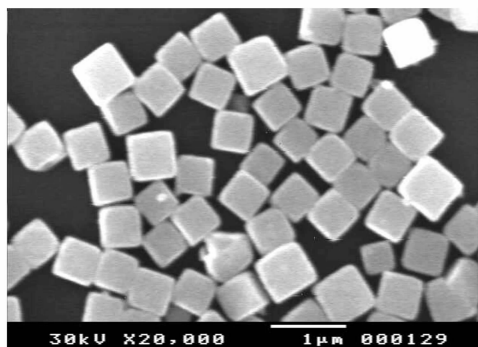


Fig. 2 Picture of scan electronic microscopy of AgBr grain

将上述菁染料 Dye 1, Dye 2, Dye 3 分别用甲醇溶液配制成 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的菁染料甲醇溶液。取 30 g 经化学成熟后的溴化银立方体乳剂, 在 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温搅拌下, 将混合菁染料 Dye 1+Dye 2, Dye 1+Dye 3 及对应的菁染料 Dye 1, Dye 2, Dye 3 的菁染料甲醇溶液分别加入到溴化银乳剂中, 上述菁染料的用量分别为 $4 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{Ag})$ 。增感时间为 40 min。随后将光谱增感后的乳剂用片环机均匀地涂布在片基上, 经干燥后, 裁成大小为 $127 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ 的试验片。将上述试验片用苏制 φ_{cp-1} 型感光仪曝光, 色温为 2856 K, 曝光时间为 $1/20 \text{ s}$ 。在温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 用 D-19b 显影液显影 5 min, 经 F-5 定影后, 用美国 X-Rite 密度仪测定其透射密度, 求取感光度。结果如表 1 所示。

Table 1 Spectral sensitivities and sensitivity multiples

| 样品 | 感光度 | 增感倍率/% |
|-------------|-----|--------|
| Dye 1+Dye 3 | 55 | 2.50 |
| Dye 2+Dye 3 | 60 | 2.73 |
| Dye 1 | 40 | 1.80 |
| Dye 2 | 44 | 2.00 |
| Dye 3 | 28 | 1.27 |
| Un-dyed | 22 | 1.00 |

同时, 将上述试验片用 Cary 400 紫外-可见分光光度计测定其反射光谱曲线, 用未加菁染料的试验片作为参比, 结果分别如图 3 和图 4 所示。

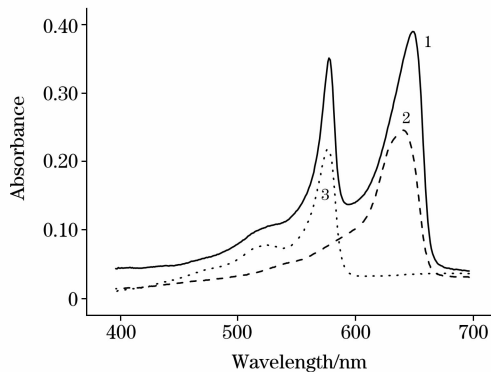


Fig. 3 Reflectance spectra of J-aggregate of mixed cyanine dyes (Dye 1+Dye 3) and cyanine dye (Dye 1, Dye 3)
1: Dye 1+Dye 3; 2: Dye 1; 3: Dye 3

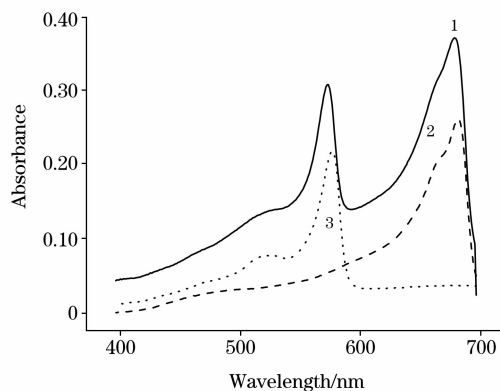


Fig. 4 Reflectance spectra of J-aggregate of mixed cyanine dyes (Dye 2+Dye 3) and cyanine dye (Dye 2, Dye 3)
1: Dye 2+Dye 3; 2: Dye 2; 3: Dye 3

2 实验结果

2.1 菁染料的光谱感光度

表 1 表示 2 种混合菁染料及对应单独菁染料的感光度。增感倍率 = (加入菁染料的感光度/未加菁染料的感光度) $\times 100\%$ 。从表 1 可以看出 2 种菁染料混合使用时的光谱增感倍率明显高于单独使用菁染料的增感倍率。与未加增感染料的空白乳剂相比, 混合菁染料 Dye 1+Dye 3 和 Dye 2+Dye 3 的感光度分别提高了 2.50 倍和 2.73 倍; 阴离子菁染料 Dye 1 和 Dye 2 的感光度分别提高了 1.80 倍和 2.00 倍; 而阳离子菁染料 Dye 3 的感光度只提高了 1.27 倍。上述菁染料光谱增感效率由高到低的顺序依次为: Dye 2+Dye 3 > Dye 1+Dye 3 > Dye 2 > Dye 1 > Dye 3。

2.2 菁染料 J-聚集体反射光谱

图 3 和图 4 分别表示 Dye 1+Dye 3 和 Dye 2+Dye 3 混合菁染料及对应菁染料 J-聚集体的吸收光谱图。从图 3 中可以看到, 混合菁染料(Dye 1+Dye 3)的 J-聚集体由两部分组成, 其中一部分对绿光敏感, 峰值波长约为 575 nm。一部分对红光敏感, 峰值波长约为 643 nm。对应的 Dye 1 和 Dye 3 菁染料 J-聚集体的峰值波长分别为 575 和 645 nm。从图 4 中

同样可以观察到,混合菁染料(Dye 2+Dye 3)的J-聚集体也由两部分组成,一部分对绿光敏感,峰值波长约为575 nm。一部分对红光敏感,峰值波长约为680 nm。对应的Dye 2和Dye 3菁染料J-聚集体的峰值波长分别为575和684 nm。结果表明,混合菁染料J-聚集体的吸收光谱均有2个峰值波长,并且分别与对应菁染料的峰值波长相一致。2种混合菁染料J-聚集体中对应的阴离子菁染料Dye 1和Dye 2 J-聚集体的反射光谱有微小的移动。

3 结 论

本文对2种混合菁染料及对应菁染料在溴化银表面形成

J-聚集体的反射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:2种混合菁染料的光谱增感倍率均高于单独使用菁染料的增感倍率。上述菁染料光谱增感倍率由高到低的顺序为Dye 2+Dye 3>Dye 1+Dye 3>Dye 2>Dye 1>Dye 3。2种混合菁染料J-聚集体的反射光谱均由两部分组成,一部分对绿光敏感,一部分对红光敏感,两部分的峰值部长与对应菁染料J-聚集体的峰值波长非常一致。

参 考 文 献

- [1] Mess C K E, T. James H. The Theory of the Photographic Process. New York: Macmillan, 1966.
- [2] James T H. The Theory of the Photographic Process. New York: Macmillan, 1977.
- [3] Pingsheng H, et al. J. Imaging. Sci. Technol., 1995, 39: 257.
- [4] Tani T, Suzumoto T. J. Appl. Phys., 1991, 70: 3626.
- [5] Tani T, Kikuchi S. J. Photogr. Sci., 1969, 17: 33.
- [6] Natanson S V, Usp Lifshits. Nauchn. Fotogr., 1970, 15: 78.
- [7] Tani T. Photogr. Sci. Eng., 1974, 18: 302.
- [8] Lars Daehne. Langmuir, 1998, 14: 565.
- [9] Saijo H, Shiojiri M. Journal of Crystal Growth, 1995, 153(1-2): 31.
- [10] Robert W. Owens D. Alastair Smith. Langmuir, 2000, 16: 562.
- [11] MENG Tao, XU Duan-fu, WANG Du-jin, et al(孟涛, 徐端夫, 王笃金, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(6): 1340.

Study of Spectral Properties of J-Aggregates of Mixed Cyanine Dyes

MENG Tao¹, KANG Ling-hua⁴, XU Duan-fu², WANG Du-jin², LI Xiao-wei³, ZOU Jing⁴

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

Abstract The J-aggregates and the photosensitive properties of two kinds of mixed cyanine dye and the corresponding independent cyanine dyes absorbed on AgBr cubic microcrystal were investigated. The reflection spectra of the J-aggregates of the mixed cyanine dyes and the corresponding independent cyanine dyes were measured by the use of UV-Vis spectroscopy. The results showed that the absorption band of the mixed J-aggregates absorbed on AgBr cubic microcrystal had two-peak wavelengths and accorded with the independent cyanine dyes, respectively. The sensitive performance of the mixed cyanine dyes was much enhanced compared to the corresponding cyanine dyes.

Keywords Mixed cyanine dye; AgBr microcrystal; Spectral sensitivity; J-aggregate

(Received Dec. 10, 2009; accepted Mar. 2, 2010)