

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535:37:548.0

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛАТИНЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgHal

© 2022 г. З. И. Карданова^{1,*}, А. Х. Ципинова¹, И. К. Азизов¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: zam.182@inbox.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 13.03.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Исследованы люминесцентные свойства желатины и влияние ее различных типов на люминесцентные свойства микрокристаллов галогенидов серебра. Установлено, что по длительности фосфоресценции можно определить фотографическую активность желатины. Выявлены возможные механизмы взаимодействия различных типов желатины с поверхностью AgHal микрокристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476122020072

ВВЕДЕНИЕ

Существует мнение, что желатина является нейтральной средой, предотвращающей слипание микрокристаллов галогенидов серебра, которые в ней находятся. Задачей данных исследований является выяснение степени влияния различных типов желатин: высокоактивной медленной (**ВаМ**), высокоактивной средней (**ВаС**), малоактивной медленной (**МаМ**), а также инертной желатины на формирование фотографической чувствительности путем образования электроноакцепторных примесных центров на поверхности нано- и микрокристаллов AgHal. Эта цель достигается в результате исследования люминесцентных свойств желатины, приведенной в контакт с микрокристаллами галогенидов серебра, при различных условиях в соответствии с технологией производства фотографических материалов.

В фотографических эмульсиях желатина выполняет несколько функций, важнейшей из которых является формирование фотографической чувствительности путем образования электроноакцепторных примесных центров на поверхности нано- и микрокристаллов AgHal. Эти центры возникают при взаимодействии AgHal с соединениями лабильной двухвалентной серы, присутствующими в желатине, во время так называемого химического созревания, т.е. длительного прогрева системы AgHal + желатина. Независимо от конкретного механизма этого взаимодействия (пока остающегося предметом дискуссий) химическое созревание можно представить как процесс в широком смысле слова восстановительный, связанный с передачей электронов от желатины к AgHal. Скорость и конечный результат созревания

существенно зависят от типа желатины, который характеризует в конечном счете именно ее электронно-донорную способность.

Фотографические желатины по их поведению во время созревания принято разделять, во-первых, на мало- и высокоактивные, во-вторых, на медленные, средние и быстрые. Первый признак характеризует максимально достижимый уровень чувствительности эмульсий, а второй – скорость достижения этого уровня. Кроме названных типов существует так называемая инертная желатина, не подпадающая под стандарт и по определению совсем лишенная активных соединений, а практически содержащая их в количествах, почти не влияющих на формирование чувствительности при созревании.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения некоторых особенностей влияния желатины на люминесцентные свойства кристаллов AgHal в 10%-ный раствор желатины типа ВаМ вводили порошки AgBr и AgCl, приготовленные при комнатной температуре из сливаемых растворов AgNO₃ и KHal [1]. Образцы для исследования отбирали следующим образом. Раствор желатины + AgHal при 25°C наносили тонким слоем на стеклянную пластинку. Для устранения влияния толщины слоя желатины на результаты исследований выливали одинаковые объемы растворов на одинаковые по площади пластины. Высушенные образцы отделяли от стеклянной подложки и помещали в сосуд Дьюа-

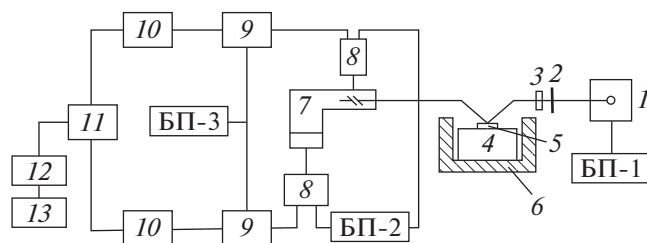


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения спектров люминесценции: 1 — источник возбуждающего излучения ДРШ 250; 2 — светофильтр, выделяющий возбуждающее излучение; 3 — монохроматор; 4 — криостат; 5 — исследуемый образец; 6 — терморегулятор; 7 — монохроматор для анализа спектра излучения; 8 — фотомножитель; 9 — усилители постоянного тока; 10 — цифровой вольтметр; 11 — устройство ввода-вывода; 12 — вычислительное устройство; 13 — графопостроитель.

ра с жидким азотом, после чего измеряли их спектры люминесценции.

Спектры люминесценции эмульсионных слоев были получены на автоматическом спектральном комплексе КСВУ-23 (рис. 1).

В спектральном комплексе источником УФ-излучения является ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ-250. Длина волны для возбуждения люминесценции $\lambda = 365$ нм выделяется с помощью стандартных стеклянных светофильтров с высокой монохроматичностью. Время возбуждения фосфоресценции одинаково для всех образцов и составляет 30 с.

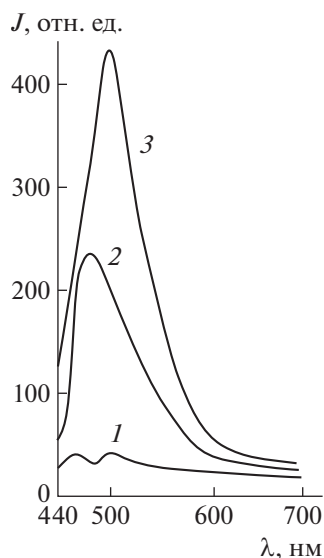


Рис. 2. Спектры люминесценции AgBr-порошка, прогретого в желатине ВаМ: 1 — до прогрева, 2 — после первого прогрева, 3 — после второго прогрева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре люминесценции первого образца AgBr имеются две слабые полосы (рис. 2): при $\lambda = 465$ нм, характерная для желатины, и при $\lambda = 500$ нм. В спектре люминесценции второго образца наблюдается одна интенсивная голубая полоса. У третьего образца наблюдается увеличение интенсивности полосы $\lambda = 500$ нм, излучение происходит по механизму Лэмба–Клика (Л–К). Из приведенных данных видно, что при взаимодействии желатины с порошком AgBr образуются новые центры излучения, способные локализовать фотоэлектроны. Увеличение интенсивности люминесценции при прогреве до 52°C говорит о том, что образуется большее количество центров излучения, т.е. усиливается взаимодействие между поверхностью микрорекристаллов AgBr и желатиной. Помимо центров излучения, вероятно, образуются также мелкие уровни прилипания электронов и дырок [2], что в проведенных опытах подтверждается увеличением длительности фосфоресценции третьего образца по сравнению со вторым и вторым — по сравнению с первым (рис. 3).

Уместно предположить, что центрами излучения, способными акцептировать фотоэлектроны, являются либо ионы серебра, восстановленные до атомов при взаимодействии AgBr с желатиной, либо центры Ag_2S , которые способны локализовать фотоэлектроны. Для выяснения природы центров захвата был приготовлен малочувствительный слой фотографической AgBr-эмульсии типа “Фотоконт”, в спектре низкотемпературной люминесценции наблюдались два максимума при $\lambda = 465$ и $\lambda = 580$ нм (рис. 4). Засвечивание такого образца неразложным светом ртутной

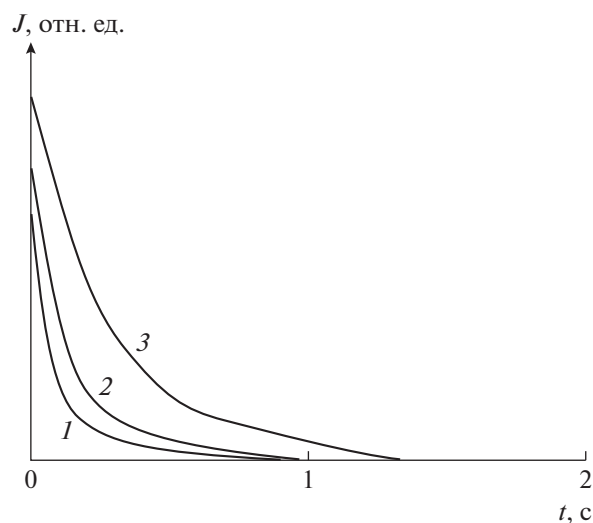


Рис. 3. Кинетика затухания AgBr-порошка, прогретого в желатине ВаМ (осциллограммы), $T_1 < T_2 < T_3$.

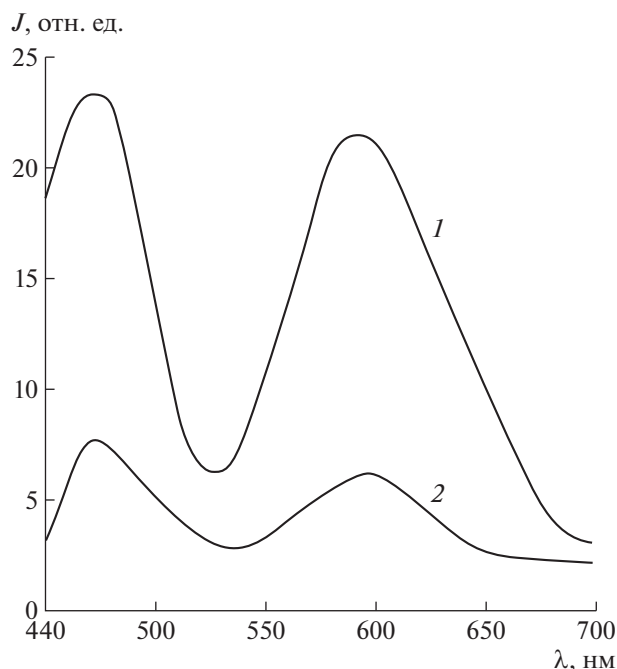


Рис. 4. Спектры люминесценции AgBr-эмульсии типа «Фотоконт»: 1 – не засвеченной, 2 – засвеченной.

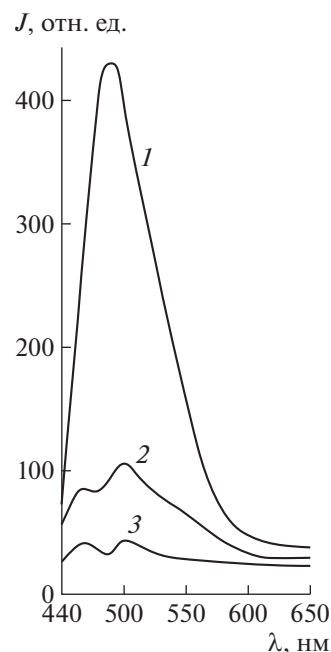


Рис. 5. Спектры люминесценции AgCl-порошка, прогретого в желатине ВаМ: 1 – до прогрева, 2 – после первого прогрева, 3 – после второго прогрева.

лампы приводит к уменьшению интенсивности J свечения по всему спектру. Поскольку засветка заведомо приводит к образованию частиц серебра, для кристаллов с механизмом Л–К уменьшение интенсивности люминесценции показывает, что центрами люминесценции являются не атомы Ag. Поэтому исключается, что при взаимодействии желатины с AgBr-порошком образуются не только Ag_2S -центры, но и центры типа Ag, являющиеся уровнями прилипания для электронов и дырок. Об этом говорит, в частности, тот факт, что в опытах наблюдалось увеличение длительности фосфоресценции (рис. 3). Отметим, что прогрев сухого AgBr-порошка до 52°C без желатины не приводит к каким-либо изменениям люминесцентных свойств, т.е. все наблюдавшиеся изменения являются результатом именно взаимодействия AgBr с желатиной при повышенной температуре.

По такой же методике были приготовлены AgCl-порошок и растворы желатины + AgCl. В спектре люминесценции порошка AgCl имеется интенсивная полоса при $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ (рис. 5), излучение которой происходит по механизму Шона–Классена. Интенсивность люминесценции слоев желатины + AgCl-порошков меньше интенсивности люминесценции чистого порошка AgCl. Интенсивность люминесценции второго образца еще меньше, а интенсивность люминесценции третьего образца соответствует уровню люминес-

ценции желатины, т.е. с увеличением времени прогрева порошка в желатине происходит полное гашение полосы $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$.

Можно предположить, что при смешивании AgCl-порошка с желатиной на поверхности микрористаллов AgCl также образуются Ag_2S -центры, по мере прогрева их количество увеличивается и может наступить такой момент, когда центров станет достаточно много для захвата всех электронов, образующихся при действии на AgCl возбуждающего света данной интенсивности. С этим фактом связано наблюдаемое уменьшение интенсивности люминесценции AgCl-порошка в желатиновом растворе [3]. Отметим, что прогретые до 52°C в течение 60 мин порошки AgCl не обнаруживают каких-либо изменений люминесцентных свойств.

В связи с вопросом о взаимодействии между желатиной и AgHal в работе исследовали люминесцентные свойства 10%-ных водных растворов желатины четырех типов: ВаС, ВаМ, МаМ, инертные [4]. Спектры люминесценции сухих слоев желатины всех типов и их 10%-ных водных растворов совпадают и имеют максимум $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$. Водные растворы желатин при 77 К имеют длительную и при том аномальную (не монотонно меняющуюся) фосфоресценцию. С увеличением активности желатины J и длительность фосфоресценции уменьшаются (рис. 6). Наличие аномальной фосфоресценции свидетельствует

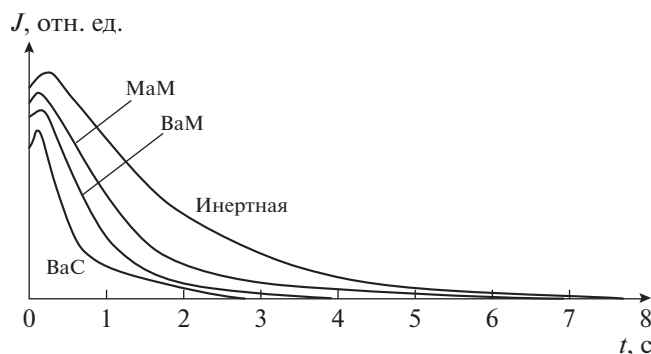


Рис. 6. Кинетика затухания 10%-ных водных растворов различных желатин при 77 К (осциллограммы).

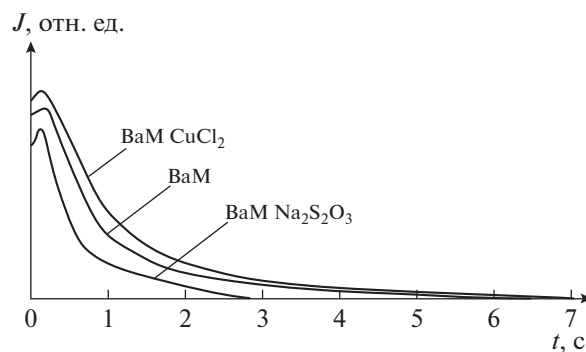


Рис. 7. Кинетика затухания желатины BaM с микропримесями (осциллограммы).

прежде всего о том, что в растворах чистой желатины имеются уровни локализации для электронов. Это согласуется с данными [5], где обнаружено наличие максимумов термовысвечивания при прогреве желатиновых пленок, возбуждаемых при температуре 77 К.

Если в 10%-ные водные растворы всех желатин ввести водный раствор, аномальная фосфоресценция исчезает, а длительность фосфоресценции уменьшается [6]. Это показывает, что между желатиной и AgNO_3 происходит взаимодействие. При 77 К в спектре люминесценции таких образцов после высушивания имеется широкая интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм. С увеличением активности желатины интенсивность люминесценции этой полосы растет, хотя водный раствор AgNO_3 не светится при 77 К, даже если до этого прогреть его без желатины, в спектре свечения желатины имеется только одна полоса $\lambda_{\text{max}} = 465$ нм. Полосу $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм можно получить также прогревом раствора AgNO_3 в растворе желатины. Следовательно, найденная как до, так и после прогрева полоса обусловлена одной и той же причиной — взаимодействием AgNO_3 с желатиной. Интенсивность люминесценции полосы $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм у засвеченного образца больше, чем у незасвеченного; отсюда можно сделать заключение, что при взаимодействии желатины с AgNO_3 в рассмотренных случаях получаются центры типа Ag, а не Ag_2S .

Представляло интерес выяснить причины различной длительности фосфоресценции желатины с разной активностью. В связи с этим был проведен следующий опыт: в раствор желатины типа BaM вводили $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ либо CuCl_2 , и измеряли длительность фосфоресценции таких образцов. Полученные длительности достаточно близки к измеренным для BaC и MaM (рис. 7).

Кроме того, в растворы желатины MaM, BaM и BaC вводили AgCl -порошок. В течение часа эту

суспензию нагревали до температуры 52°C. После этого образцы по интенсивности люминесценции J распределяли следующим образом: самая меньшая J была у образца с желатиной BaC, несколько больше — у образца с желатиной BaM, еще больше — у образца с желатиной MaM. Такое же распределение J свечения, как указано выше, получено для образцов $\text{AgCl} + (\text{BaM} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $\text{AgCl} + (\text{BaM} + \text{CuCl}_2)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании спектрального состава фосфоресценции желатины типов MaM, BaM, BaC установлено, что по мере увеличения активности желатины происходит перераспределение интенсивности коротковолновых и длинноволновых полос свечения, а именно, с ростом активности желатины уменьшается J коротковолнового свечения и растет J длинноволнового. Интересно отметить, что кинетика затухания для отдельных длин волн в пределах спектра излучения не имеет аномалии. Затухание происходит по экспоненциальному закону, но с различными скоростями для каждой линии.

Как известно, при изготовлении желатины наиболее активным является первый слив бульона, а все последующие сливы располагаются в порядке убывающей активности. Поэтому чем желатина менее активна, тем больше время ее пребывания в условиях, благоприятствующих распаду полимерных цепей. Это различие в ряду BaC—BaM—MaM означает, что сравниваемые образцы различны не только по содержанию активных примесей, но и по длине полимерной цепи, а значит, и по молекулярному весу. Априори неизвестно, определяются ли наблюдаемые различия фосфоресценции и фотографическая активность именно содержанием активных микропримесей или свойствами полимерной цепи желатины (возможно, как тем, так и другим).

Однако полученные данные определенно указывают на преобладающую роль микропримесей. Эти данные также дают основание полагать, что измерение фосфоресценции желатины послужит в дальнейшем основой для практического метода быстрого определения фотографической активности желатины без химических или фотографических испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азизов И.К., Белимготов Б.А. // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2001. № 12. С. 42.
2. Мотт Н., Герни Р. // Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1952. С. 304.
3. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Khokopov Kh.B. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 7. P. 920.
<https://doi.org/10.1134/S1063774512070036>
4. Картужанский А.Л., Азизов И.К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. № 5. С. 872.
5. Белоус В.М., Картужанский А.Л., Кэхва Т.З. и др. // Доклад на 8-й Международной конференции по ядерной фотографии, Бухарест, октябрь 1972. С. 17.
6. Карданова З.И. // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 5 (24). Ч. 1. С. 8.