

### Электронный парамагнитный резонанс в фотоэмульсионных кристаллах $AgBr$

Ю.А.Бреслав, В.А.Уксусова, Б.Г.Варшавер, А.Г.Котов

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

При поглощении энергии излучения кристаллами галогенидов серебра освобождаются дырки и электроны проводимости, которые диффундируют в объеме кристалла до тех пор, пока не захватываются на поверхностных занятых и свободных энергетических уровнях в запрещенной зоне  $AgHal^{(I)}$ . Так как на дефектах, обуславливающих эти поверхностные уровни, протекают важные фотохимические процессы, приводящие к образованию скрытого фотографического изображения, то становится существенным знание природы таких дефектов, механизма и условий их образования в процессе изготовления кристаллов, оптимального количества этих дефектов и пр.

Однако природа дефектов определяется биографией кристаллов и различна для гидрозолей галогенидов серебра, монокристаллов, пластинчатых крупных и микрокристаллов, приготовленных в водном растворе, с одной стороны, и для микрокристаллов галогеносеребряных фотографических водно-желатиновых эмульсий, с другой стороны.

Для решения некоторых практических задач фотографической химии следует изучать свойства реальных фотоэмульсионных кристаллов, которые исследуются в настоящей работе с помощью метода ЭПР.

## Экспериментальная часть

Исследовалась бромосеребряная аммиачная фотоэмульсия с мгновенной эмульсификацией. В процессе химического созревания через каждые 30 минут отбиралась часть фотоэмульсии, которая помещалась в кварцевые или стеклянные (стекло "Луч") ампулы для регистрации спектров ЭПР. В этих ампулах эмульсия центрифугировалась при температуре  $42^{\circ}\text{C}$ , а затем декантировалась. Специальными опытами установлено, что при таком способе концентрирования эмульсионных микрокристаллов их фотографические свойства остаются неизменными. Параллельно с отбором проб для регистрации спектров ЭПР проводились сенситометрические исследования фотоэмульсий.

Осажденные микрокристаллы бромида серебра не имели определенной огранки (рис. I).



Рис. I. Электронная микрофотография эмульсионных кристаллов. Увеличение 10000X.

Средний размер эмульсионных зерен составлял  $0,7\mu$ . Образцы, не прошедшие вакуумной тренировки или вакуумированные при давлении  $10^{-5}$  торр и температурах  $20^{\circ}$  и  $100^{\circ}\text{C}$ , облучались затем  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  ( $\dot{\gamma} = 3000$  рад/сек) при температуре жидкого азота. Этот вид излучения был выбран потому, что  $\gamma$ -кванты обладают значительно меньшей плотностью падающей энергии, чем световые кванты, и в отличие от последних энергия  $\gamma$ -квантов распределяется в объеме кристаллов существенно равномернее. Поэтому  $\gamma$ -радиолиз при небольших дозах облучения позволяет изучать первичные процессы взаимодействия излучения с  $\text{AgHal}$  по всем объемам кристаллов и избегать наложения на них вторичных процессов, которые имеют место при фотолизе.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1301. Методика регистрации спектров ЭПР изложена в (2). Эксперименты проводились при неактивном освещении.

$\gamma$ -облучение микрокристаллов бромидов серебра вызывает образование парамагнитных частиц. На рис. 2 (а, б) представлен сигнал ЭПР, принадлежащий этим частицам. На рисунке видно, что сигнал ЭПР  $\gamma$ -облученных микрокристаллов изменяется при вакуумировании образцов, при этом значительно уменьшается интенсивность компонент спектров, помеченных индексами "А" и "Б", и одновременно возрастает интенсивность компонент с индексами "В<sub>1</sub>" и "В<sub>2</sub>".

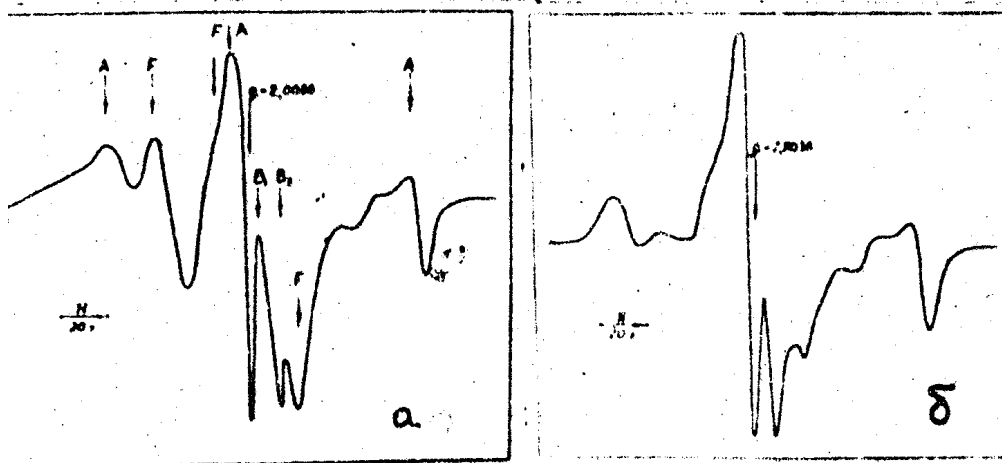


Рис. 2. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных микрокристаллов  $\text{AgBr}$ .

- а. невакумированные образцы облучались на воздухе при  $-196^\circ\text{C}$ ;
- б. образцы тренировались в вакууме в течение 1 часа при комнатной температуре и облучались при  $-196^\circ\text{C}$ .

В невакумированных образцах эмульсионных кристаллов интенсивность компонент "B" зависит от времени хранения образцов на воздухе после приготовления. С продолжительностью хранения интенсивность "B" возрастает до определенного предела.

Амплитуды компонент "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>" находятся в зависимости от времени химического созревания фотоэмульсий. Эта зависимость представлена в таблице № I.

Для идентификации спектров ЭПР, входящих в суперпозицию (рис. 2 "а"), можно использовать различие в термической стабильности парамагнитных частиц, которым принадлежит этот сигнал. Спектр ЭПР, регистрируемый в  $\gamma$ -облученных при  $-196^\circ\text{C}$

Таблица № 1. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от времени химического созревания эмульсий. Доза облучения I Мрад. Температура облучения и запись спектров ЭПР 77°К.

№ п/п	Время химического созревания $t_s$ минут	Светочувствительность $S_{0,85}$ ед. Гост <sup>а</sup>	Буэль $I_0$	X $A_{B_1}$	X $A_{B_2}$	$A_{B_1} / A_{B_2}$
I	0	0	0	2,72	1,06	2,51
2	30	11	0,06	2,70	1,04	2,67
3	60	26	0,07	2,67	1,00	2,67
4	90	54	0,08	2,64	1,00	2,64
5	120	100	0,09	-	-	-
6	150	105	0,18	2,40	0,94	2,56
7	180	140	0,25	2,25	0,90	2,50
8	210	140	0,47	2,16	0,87	2,48
9	240	95	0,77	-	-	-
10	270	95	1,10	1,98	0,68	3,14
II	300	58	1,38	1,72	0,29	5,82

$A_{B_1}$  и  $A_{B_2}$  - отношение амплитуд сигналов ЭПР с индексами "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>", соответственно, к весу образца и к концентрации парамагнитных частиц в эталоне ( $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ ).

эмульсионных кристаллах, изменяется при их нагревании до  $-120^{\circ}\text{C}$ . Эти изменения заключаются в уменьшения амплитуд компонент сигнала с индексами " $B_1$ ", " $B_2$ " и " $F$ " и полном их исчезновении при температуре  $-120^{\circ}\text{C}$  (рис. 3).

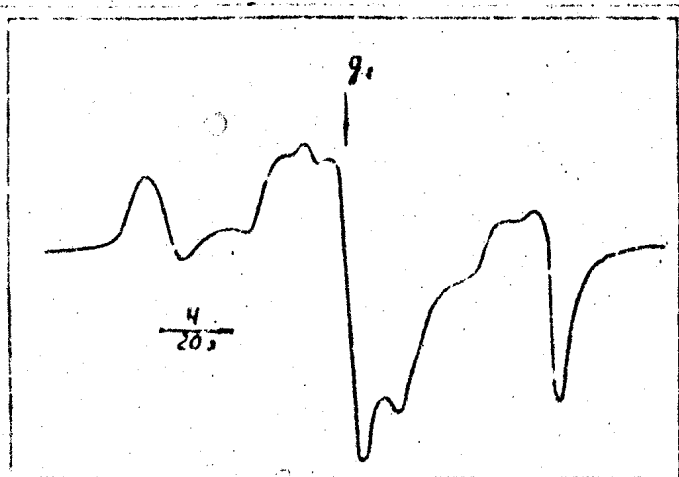


Рис. 3. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученных при  $-196^{\circ}\text{C}$  микрокристаллов  $\text{AgBr}$ . Доза облучения 1 Мрад. Температура регистрации спектра  $-120^{\circ}\text{C}$ .

Спектр ЭПР (рис. 3) состоит из трех изотропных компонент сверхтонкой структуры, общая ширина спектра, измеряемая расстоянием между экстремумами крайних линий СТС, равна 120 э.  $g$ -фактор наблюдаемого спектра близок к  $g$ -фактору свободного электрона. Радиоспектроскопические характеристики и вид спектра ЭПР, представленного на рис. 3, полностью совпадают с радиоспектроскопическими характеристиками и видом хорошо известного спектра ЭПР двуокиси азота в газо-

вой фазе (3) и в адсорбированном состоянии (4). Таким образом, линии СТС, помеченные на рис. 2 "а" индексом "А", принадлежат молекулам  $\text{NO}_2$ .

Концентрация молекул  $\text{NO}_2$  возрастает с дозой  $\gamma$ -облучения эмульсионных кристаллов и при поглощенной дозе 15 Мрад составляет примерно  $10^{19}$  частиц/г, что соответствует  $\sim 10^5$  частиц на микрокристалл.

При нагревании  $\gamma$ -облученных в вакууме при  $-196^\circ\text{C}$  эмульсионных кристаллов до температуры  $-150^\circ\text{C}$  в спектрах ЭПР не наблюдается заметных изменений. Однако, при адсорбции молекулярного кислорода (или воздуха) этими микрокристаллами при температуре  $-150^\circ\text{C}$  наблюдаются существенные изменения спектров ЭПР. С увеличением количества адсорбированного кислорода уменьшается амплитуда компонент "В<sub>1</sub>" и "В<sub>2</sub>" и спектр "б" (рис. 2) постепенно превращается в спектр, представленный на рис. 4 "а", а при дальнейшем нагревании до температуры  $-130^\circ\text{C}$  - в спектр "б" (рис. 4).

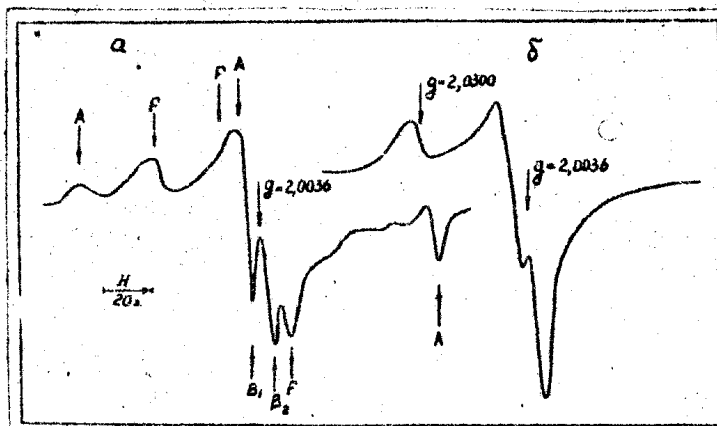


Рис. 4. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных в вакууме микрокристаллов  $\text{AgBr}$ . Доза

облучения 1 Мрад. Температура облучения и записи спектров -  $-196^{\circ}\text{C}$ .

а. спектры ЭПР, регистрируемые после адсорбции молекулярного кислорода микрокристаллами при  $-150^{\circ}\text{C}$ , при  $\tau_s > 90$  минут.

б. спектры ЭПР, регистрируемые после адсорбции молекулярного кислорода микрокристаллами при  $-130^{\circ}\text{C}$ , при  $\tau_s > 90$  минут.

При этом линии "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>" исчезают полностью для кристаллов с  $\tau_s \leq 1,5$  часам и не исчезают полностью для  $\tau_s > 1,5$  часов.

Графическое сложение спектров ЭПР, приведенных на рис. 2 "б" и 4 "б", с учетом  $g$ -факторов суммируемых сигналов, дает результирующий спектр, аналогичный представленному на рис. 2 "а". Нетрудно видеть, что компоненты "F" спектра ЭПР, приведенного на рис. 2 "а", принадлежат парамагнитным частицам, имеющим спектр ЭПР, показанный на рис. 4 "б".

#### Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что спектры ЭПР, регистрируемые после низкотемпературного радиоллиза эмульсионных микрокристаллов, не принадлежат свободным радикалам адсорбированной желатин, которая при указанном способе концентрирования эмульсионных кристаллов составляет примерно монослой (5). Наблюдаемые спектры не могут принадлежать радиационно-индуцированным парамагнитным центрам кварцевых стенок ампул. Таким образом, регистрируемые спектры следует



приписать парамагнитным частицам, которые образуются в объеме или на поверхности эмульсионных кристаллов бромида серебра.

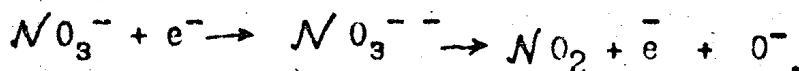
При низкотемпературном поглощении  $\gamma$ -квантов кристаллами бромида серебра образуется большое число дырок и электронов проводимости, которые:

1. могут рекомбинировать друг с другом, и этот процесс не представляет интереса для фотографической химии и не может обнаруживаться с помощью метода ЭПР;

2. могут стабилизироваться на структурных и примесных дефектах с образованием электронно-избыточных и электронно-дефицитных центров;

3. дырки могут захватываться на поверхности эмульсионных кристаллов при необратимом взаимодействии с электронодонорными частицами.

При  $\gamma$ -радиолизе кристаллов бромида серебра наблюдается в больших концентрациях радикалы  $\text{NO}_2$ . Двоокись азота возникает, очевидно, в результате захвата дырок или электронов нонами  $\text{NO}_3^-$ , адсорбированными на поверхности кристаллов по реакциям:



Такой процесс хорошо изучен и протекает при радиолизе различных неорганических солей с примесями нитратов (6). Кроме того спектр ЭПР, помеченный индексом "F" (рис. 2 а) обусловлен, очевидно, радикалом  $\text{NO}_3$ . В нашем случае это синглет

шириной  $\sim 15$  э и  $g = 2,0240$ , что хорошо согласуется с ранее найденными и описанными в литературе величинами.

Термовакuumная обработка при  $100^{\circ}\text{C}$  приводит к десорбции или деструкции ионов  $\text{NO}_3^-$  и парамагнитные молекулы  $\text{NO}_2$  не наблюдается в спектрах ЭПР. Известно, что при температуре менее  $150^{\circ}\text{C}$  термическая деструкция кристаллов не происходит, следовательно, полученные результаты являются доказательством того, что ионы  $\text{NO}_3^-$  находятся на поверхности, а не в объеме эмульсионных кристаллов. Нитрат-ионы составляют примерно десятую часть монослоя, если исходить из предположения, что все имеющиеся ионы  $\text{NO}_3^-$  разрушаются при радиоллизе и все образующиеся при этом молекулы  $\text{NO}_2$  регистрируются в спектрах ЭПР. Очевидно, ионы  $\text{NO}_3^-$  попадают на поверхность микрокристаллов в процессе синтеза их из нитрата серебра.

Спектр ЭПР, представленный на рис. 4 "б", состоит из одной ассиметричной линии, имеющей максимум в высоких полях и плечо в низких полях. Форма линии обусловлена трехосной ассиметрией  $g$ -фактора. Найденно, что  $g_1 = 2,0340$ ,  $g_2 = 2,0036$  и  $g_3 = 1,9950$ , причем  $g_1$  соответствует плечу в низких полях,  $g_3$  - максимуму в высоких полях. Рассматриваемый спектр ЭПР аналогичен спектрам ЭПР ион-радикалов  $\text{O}_2^-$ , регистрируемых после захвата электронов из зоны проводимости или с электроно-избыточных центров адсорбированных молекулами  $\text{O}_2^{(7)}$ . Анализ регистрируемого спектра и сравнение его со спектрами ЭПР радикала  $\text{O}_2^-$  позволяет утверждать, что спектр ЭПР (рис. 4 "б") и компонента "б" спект-

ра ЭПР (рис. 2 "а") принадлежит ион-радикалу  $O_2^-$ . То, что спектр "б" (рис. 4) возникает при адсорбции молекулярного кислорода (или воздуха) на облученных в вакууме кристаллах и не наблюдается после предварительного вакуумирования кристаллов и последующего облучения (рис. 2 "б"), подтверждает этот вывод.

Концентрация ион-радикалов  $O_2^-$  не зависит от времени химического созревания фотоэмульсий и равна  $\sim 10^{17}$  частиц/г при поглощенной дозе 5 Мрад. Таким образом, на каждом эмульсионном микрокристалле после его изготовления имеется не менее  $10^3$  молекул адсорбированного кислорода, способных захватывать электроны, стабилизированные на поверхности или инжектируемые в процессе облучения.

Практический интерес представляет также тот факт, что концентрация ион-радикалов  $O_2^-$  увеличивается со временем хранения на воздухе эмульсионных кристаллов в несколько раз. Это свидетельствует о том, что хемосорбция атмосферного кислорода протекает во времени, и процесс достигает равновесного состояния только после выдерживания образцов на воздухе в течение примерно 20 дней.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что адсорбированный на поверхности эмульсионных кристаллов  $O_2$  может конкурировать за захват свободного электрона с некоторыми электроно-акцепторными центрами (к которым относятся также центры чувствительности) и даже захватывать электроны, стабилизированные на этих центрах при пост-эффектной адсорбции кислорода.

Интересно отметить тот факт, что при адсорбции кислорода на вакуумированные и облученные образцы, одновременно с увеличением концентрации молекулярного иона  $O_2^-$  уменьшается концентрация парамагнитных частиц, обуславливающих линии "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>" в суммарном спектре ЭПР (рис. 2 "а"), и, наоборот, удаление кислорода с поверхности эмульсионных кристаллов приводит к увеличению интенсивности линий "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>" (рис. 2 "б"). Линии "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>" не принадлежат одной парамагнитной частице, так как отношение амплитуд этих линий значительно меняется со временем химического созревания при неизменной форме этих линий (см. таблицу). Этого не наблюдалось бы, если эти линии являлись составляющими одного и того же спектра ЭПР.

Можно полагать, что линии "B<sub>1</sub>" и "B<sub>2</sub>" спектра ЭПР (рис. 2 "а") принадлежат локализованным на поверхности эмульсионных кристаллов носителям заряда.

В заключение следует отметить, что в реальных фотографических кристаллах примеси, находящиеся на их поверхности, играют существенную роль в электронных процессах, вызываемых излучением.

Цитированная литература

1. *Mitchell J.W., Reports on Progress in Physics, 20, 433 (1957)*
2. Бреслав Д.А. канд. диссерт., НИФХИ им. Карпова, Москва, 1968 г.
3. *Castle J.G., Beringer R., Phys. Rev., 20, 144 (1950)*
4. Котов А.Г., Бреслав Д.А., Пшежецкий С.Я. Теорет. и эксперимент. химия 5, 367 (1969).
5. Зимкин Б.А., Ключевич В.Ф., ЖНПФЖК 5, 397 (1965);  
*J. Phot. Sci., 16, 154 (1968)*
6. Пшежецкий С.Я., "Механизм радиационно-химических реакций", изд-во "Химия", 1968, стр. 268.
7. Михайкин Н.Д., Машенко А.И., Казанский В.Б., кинетика и катализ 8, 1363 (1967).

Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ