

О ПРИРОДЕ СИГНАЛОВ ЭПР В ЯДЕРНЫХ ФОТОЭМУЛЬСИЯХ

Р. А. Житников, Н. П. Кочеров, Н. Г. Романов
и В. А. Храмуцов

Недавно появились сообщения о наблюдении сигналов ЭПР в ядерных эмульсиях [1-3]. Было установлено, что в необлученной эмульсии типа БР-2 НИКФИ присутствует линия ЭПР с g -фактором 1.96, интенсивность которой при освещении не изменяется. После облучения светом появляется вторая линия ЭПР с g -фактором 2.0036 и шириной 38 э. Парамагнитные центры, обуславливающие появление этих линий, были названы соответственно ЭПЦ-1 и ЭПЦ-2. Изучение природы таких парамагнитных центров в фотографических материалах представляет интерес для понимания механизма фотопроцессов.

В настоящей работе сделана попытка выяснить, какие из компонентов, входящих в фотоэмульсию, ответственны за сигналы парамагнитного резонанса.

Методика эксперимента

Спектры ЭПР наблюдались на стандартном трехсантиметровом радиоспектроскопе РЭ-1301. Освещение образцов производилось в резонаторе радиоспектроскопа при помощи ртутной лампы ДРШ-500 с различными светофильтрами. Образцы, помещенные в кварцевый дьюар, освещались в течение 3-5 мин. при медленном прогреве от 77 до 280° К. Сразу после освещения в дьюар заливался жидкий азот. Спектры ЭПР регистрировались при 77° К.

Специально для проведения измерений была приготовлена ядерная фотоэмульсия типа ПР-2, не содержащая веществ, обычно вводимых в эту эмульсию при химическом созревании и перед поливом.¹ Был произведен также полив эмульсии типа БР-2 НИКФИ без добавления красителя и дубителя.

В работе в качестве образцов использовались также порошки $AgBr$, $AgCl$ и AgJ , приготовленные путем быстрого сливания растворов $AgNO_3$ и соответствующего галогенида калия в условиях избытка ионов галоидов. Затем эти порошки облучались светом как в присутствии красителей, так и без них, и проводилось исследование их спектров ЭПР.

Результаты эксперимента

В эмульсиях ПР-2 и БР-2 НИКФИ, не содержащих красителя и дубителя, сигналы ЭПР не наблюдаются ни до, ни после облучения светом. При введении дубителя (ацетат хрома) в эти эмульсии появляется стабильный, не зависящий от экспозиции сигнал ЭПР с g -фактором 1.96. После освещения вторая линия (ЭПЦ-2) в этом случае не появляется. Это означает, что линия с $g=1.96$ (ЭПЦ-1) обусловлена присутствием ионов Sr^{3+} , парамагнитные свойства которых хорошо известны [4].

Светоиндуцированный сигнал (ЭПЦ-2) наблюдается в эмульсиях БР-2 и ПР-2 только при введении в них красителей. Было исследовано несколько красителей, которые сами не дают заметного парамагнитного поглощения: краситель № 3367 (обычно применяющийся при изготовлении эмульсии БР-2 НИКФИ [5]), № 3385 и 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодид.

Светоиндуцированный сигнал появляется в исследованных эмульсиях после введения любого из перечисленных красителей. Красители вводились как в жидкую эмульсию непосредственно перед поливом, так и путем пропитки готовых эмульсий в спиртовых и водных растворах красителей. Все способы введения красителя дали идентичные результаты. Ширины (ΔH) и g -факторы светоиндуцированных линий ЭПР несколько различаются для разных красителей. Результаты измерения параметров линий приведены в таблице.

Интересно выяснить, в какой фазе находится краситель, ответственный за возникновение парамагнитного поглощения (в желатине эмульсионного слоя, в адсорбционном слое вокруг микрокристаллов или в приповерхностном слое микрокристаллов). С этой целью был поставлен ряд контрольных опытов. При введении красителя в чистую желатину сигналы ЭПР не были зарегистрированы ни до, ни после облучения. Чистый порошок бромистого серебра и чистые красители также не дают сигналов ЭПР. В порошке $AgBr$, окрашенном в спиртовых и водных растворах красителей, возникает светоиндуцированный сигнал. В случае окраски эмульсий или порошка $AgBr$ красителем 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодид, оптическая полоса поглощения которого смещена относительно полосы собственного поглощения бромидов серебра, идентичные сигналы ЭПР появляются при освещении как в области поглощения красителя, так и в области собственного поглощения кристаллов. Параметры этих сигналов приведены в таблице.

¹ Авторы выражают благодарность Н. Р. Новиковой и В. И. Захарову за приготовление этих эмульсий.

**Параметры фотоиндуцированных сигналов ЭПР в ядерных фотоэмульсиях
и порошках галогенидов серебра с красителями**

Образец	Краситель		
	№ 3367	№ 3385	3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодид
Эмульсия БР-2 НИКФИ	$g=2.005, \Delta H=28 \text{ э}$	—	—
Эмульсия ПР-2	$g=2.004, \Delta H=28 \text{ э}$	$g=2.004, \Delta H=28 \text{ э}$	$g=2.008, \Delta H=23 \text{ э}$
AgBr	$g=2.004, \Delta H=29 \text{ э}$	$g=2.004, \Delta H=22 \text{ э}$	$g=2.007, \Delta H=20 \text{ э}$
AgCl	$g=2.004, \Delta H=26 \text{ э}$	$g=2.004, \Delta H=20 \text{ э}$	$g=2.006, \Delta H=15 \text{ э}$
AgJ	$g=2.004, \Delta H=39 \text{ э}$	—	$g=2.006, \Delta H=17 \text{ э}$

Примечание. Величины g -факторов определены с точностью ± 0.002 , ширины линий — с точностью $\pm 2 \text{ э}$.

Появление светоиндуцированных сигналов ЭПР в порошках AgBr, окрашенных некоторыми цианиновыми красителями, ранее наблюдалось в работах [6, 7]. В отличие от этих работ в наших опытах параметры линий ЭПР оказались различными для разных красителей.

Светоиндуцированный сигнал ЭПР наблюдался также в смеси сухих порошков AgBr и красителя 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодид в случае экспозиции светом как в области поглощения AgBr, так и в области поглощения красителя.

В работе [7] обнаружено появление сигналов ЭПР после бромирования окрашенного порошка AgBr в условиях неактиничного освещения. На основании этого факта утверждается, что сигналы ЭПР вызываются продуктами взаимодействия красителя с фотолитическим бромом. Нами также проводилось бромирование порошка AgBr. Бромирование чистого порошка бромида серебра не приводит к появлению сигнала ЭПР. При бромировании AgBr, окрашенного 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодидом, получен сигнал ЭПР с параметрами ($g=2.007, \Delta H=20 \text{ э}$), совпадающими с параметрами светоиндуцированного сигнала. В результате бромирования в тех же условиях самого красителя или его спиртового раствора сигнал парамагнитного резонанса не был зарегистрирован.

В связи с тем что фотолитическому бромю приписывается важная роль в образовании светоиндуцированного сигнала ЭПР, представляет интерес исследование окрашенных порошков хлорида и иодида серебра.

Сигналы ЭПР были обнаружены в окрашенных порошках AgCl, AgJ при освещении их как в полосе поглощения красителя, так и в области собственного поглощения кристаллов (см. таблицу). Бромирование же окрашенных красителем 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодид порошков AgCl и AgJ приводит к появлению сигналов с параметрами $g=2.006, \Delta H=19 \text{ э}$ для AgCl и $g=2.008, \Delta H=25 \text{ э}$ для AgJ.

Заключение

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. Существование в ядерных эмульсиях стабильных парамагнитных центров с $g=1.96$ (ЭПЦ-1) связано с присутствием дубителя, содержащего парамагнитные ионы Sr^{3+} . Эти центры, по-видимому, не имеют отношения к процессу образования скрытого фотোগрафического изображения.

Светоиндуцированные парамагнитные центры (ЭПЦ-2) в эмульсиях возникают только при введении в них красителя. Причем ответственный за появление сигнала краситель находится в адсорбционном слое вокруг микрокристаллов AgBr.

Светоиндуцированные сигналы ЭПР могут быть получены не только в окрашенных порошках AgBr, но также и в окрашенных порошках хлорида и иодида серебра. При освещении в области поглощения красителя и в области собственного поглощения кристаллов возникают идентичные сигналы ЭПР.

Литература

- [1] М. И. Трухин. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 16, 42, 1971.
- [2] Я. М. Веприк, М. И. Трухин, Ю. Л. Шелехин. Докл. межд. конгресса по фотогр. науке, 116, 131, М., 1970.
- [3] М. И. Трухин, Ю. Л. Шелехин. Препринт № 218 ОЛФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Л., 1969.
- [4] С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Гос. изд. физ.-мат. литературы, М., 1961.
- [5] К. С. Богомолов. Сб. сообщений на рабочем совещании по химико-технологическим вопросам эмульсионной методики, 6, 1964.
- [6] W. C. Needler, R. L. Griffith, W. West. Nature, 191, 902, 1961.
- [7] В. Е. Холмогоров, И. А. Акимов. ДАН СССР, 144, 402, 1962.

Поступило в Редакцию 13 января 1972 г.