

УДК 535.37:771.531.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. И. БОГАТЫРЕВ, М. Е. ФОНКИЧ, член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ

РАЗРУШЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ ПРИ ГЛУБОКОМ ФОТОЛИЗЕ

В многочисленных работах, посвященных фотолизу галогенидов серебра, природе скрытого фотографического изображения, детально изучался механизм образования в кристаллах частиц серебра различной дисперсности. Значительно меньшее внимание уделено процессам, протекающим в галогенидах серебра после фотолиза. Недостаточно, в частности, изучены явления, происходящие в кристаллах после глубокого фотолиза, вызывающего образование видимого почернения. Применение использованной нами люминесцентной методики позволяет с новой точки зрения исследовать эти явления непосредственно после появления видимого почернения.

Фотопластинки для промышленных и научных целей предварительно экспонировали при комнатной температуре светом с $\lambda=365$ нм от ртутной лампы. Спектры люминесценции снимали при температуре жидкого азота с помощью монохроматора ИСП-51 с приставкой ФЭП-1. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением с $\lambda=365$ нм.

Анализируя описанные ниже результаты измерений, следует иметь в виду следующее. В работах (¹, ²) установлено, что центрами люминесценции галогенидов серебра являются центры атомно-молекулярной дисперсности, в состав которых входит серебро. Было показано также (³), что в этих веществах люминесценция и фотолиз являются конкурентными процессами, поскольку оба процесса протекают с участием электронов.

Как показали наши измерения, при предварительных экспозициях, достаточных для образования только скрытого изображения, интенсивности люминесценции экспонированных и неэкспонированных слоев почти не отличаются. Однако при значительных экспозициях, вызывающих появление видимого почернения, т. е. при достаточно глубоком фотолизе, интенсивность люминесценции быстро падает с ростом экспозиции (рис. 1).

Оценивая возможные причины уменьшения интенсивности люминесценции образцов, подвергнутых глубокому фотолизу, следует учесть влияние так называемого фильтр-эффекта поглощения света коллоидальными частицами серебра. Из проведенных исследований выяснилось, что роль этого эффекта примерно на порядок ниже получаемого ослабления свечения.

Существенное влияние на интенсивность люминесценции оказывает изменение количества центров люминесценции после длительного экспонирования фотографической эмульсии. Образование коллоидальных частиц, расположенных обычно на поверхности кристалла, идет за счет атомно-молекулярных серебряных центров, поступающих из области кристалла, окружающей растущую частицу. В результате эта область обедняется центрами люминесценции, что и ведет к уменьшению интенсивности свечения.

Вместе с тем следует отметить, что даже весьма длительные экспозиции не приводят к полному исчезновению свечения (рис. 1). Это свидетельствует о том, что образование коллоидальных частиц идет за счет серебра, поступающего из достаточно обширных, но все же ограниченных областей микрокристалла. Следовательно, на поверхности кристалла сохраняются

места, где концентрация центров атомно-молекулярной дисперсности во время фотолиза остается почти неизменной. Это заключение подтверждается также спектрами люминесценции неэкспонированного образца (рис. 2, кривая 1) и образца, предварительно экспонированного светом $\lambda=365$ нм до появления видимого почернения (рис. 2, кривая 2). Неизменность положения максимума на кривых указывает на то, что природа центров люминесценции осталась прежней.

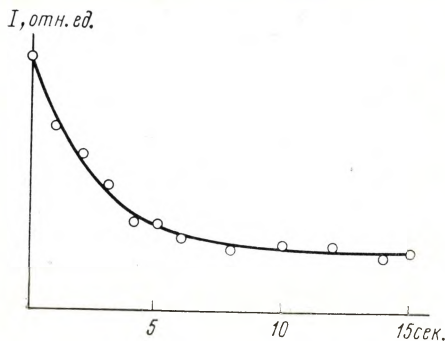


Рис. 1

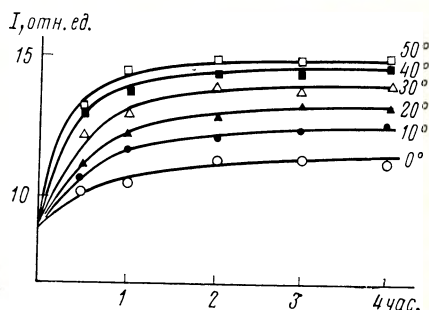


Рис. 3

Рис. 1. Изменение интенсивности люминесценции эмульсионного слоя с ростом предварительной экспозиции

Рис. 2. Спектры люминесценции. 1 — до экспонирования, 2 — сразу после экспонирования, 3 — через 2 часа после экспонирования, 4 — после удаления поверхностных серебряных центров, 5 — то же, что и 4 через 70 час

Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции от времени хранения при разных температурах

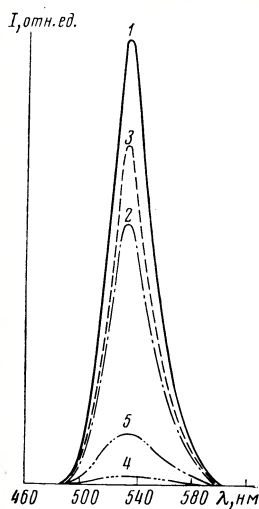


Рис. 2

Хранение при комнатной температуре эмульсионного слоя, экспонированного до видимого почернения, приводит к росту интенсивности люминесценции. Кривая 3 рис. 2 представляет спектр люминесценции образца, выдержанного после экспозиции на протяжении 2 часов в темноте при комнатной температуре. Уже за это время уровень свечения значительно возрос. Поскольку интенсивность свечения определяется концентрацией центров атомно-молекулярной дисперсности ⁽⁴⁾, рост ее свидетельствует об увеличении числа таких центров.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что в экспонированных эмульсионных слоях во время их хранения в темноте происходят процессы, результатом которых является восстановление центров люминесценции.

Для выяснения роли желатины, которая светится при ультрафиолетовом возбуждении, были проведены контрольные опыты. В них исследовалась люминесценция желатины на отфиксированных пластинках, а также

люминесценция микрокристаллов, извлеченных из эмульсионного слоя центрифугированием. Эти опыты убедительно показали, что роль желатины в описанных наблюдениях не существенна.

Одним из механизмов, вызывающих увеличение числа люминесцентных центров, может быть возникновение их за счет разрушения частиц видимого почернения. Однако крупные коллоидальные частицы, как известно, весьма стабильны и разрушение их при комнатной температуре маловероятно. Об этом же свидетельствуют и наши измерения: поглощение света центрами видимого почернения сразу после экспозиции и через несколько часов после нее не изменяется.

Другой механизм может быть предложен на основании следующих соображений.

При фотоллизе области в кристалле, окружающие растущие коллоидальные частицы серебра, обедняются примесными серебряными центрами, в том числе и центрами люминесценции. Уменьшение числа центров люминесценции приводит к уменьшению ее интенсивности. При этом следует иметь в виду, что, как отмечено в ⁽⁵⁾, центры люминесценции составляют лишь часть из «набора» серебряных частиц, определяющих светочувствительность.

Состояние, при котором в одних областях кристалла концентрация серебряных центров значительно уменьшилась по сравнению с другими, термодинамически неустойчиво. Определенную роль здесь также играет, по видимому, существование подвижного равновесия в системе $\text{AgBr}-\text{Ag}$. Все это ведет к тому, что сразу же после экспозиции в кристалле происходят процессы, ведущие к восстановлению термодинамически равновесного состояния. Одним из таких процессов является миграция серебряных центров из областей более богатых ими в обедненные. Этот процесс продолжается до восстановления термодинамически равновесной концентрации центров. Общее количество серебряных центров при этом может оставаться неизменным, но происходит их перераспределение по структуре, свойствам, приводящее прежде всего к наблюдаемому росту числа центров люминесценции (рис. 2, кривая 3) за счет иных серебряных центров.

Термодинамически равновесное количество центров должно восстанавливаться быстрее с ростом температуры. Это подтверждается исследованной нами зависимостью роста интенсивности люминесценции экспонированных слоев от длительности хранения их в темноте после экспозиции при различных температурах (рис. 3). Как видно из рис. 3, более высокая температура приводит к ускорению восстановления центров свечения. При температуре жидкого азота процесс восстановления не наблюдается, что объясняется резким понижением подвижности серебряных центров.

Выравнивание концентрации центров серебра может происходить как за счет поверхностных, так и за счет глубинных центров. Для выяснения вклада тех и других центров, эмульсионный слой после экспозиции обрабатывался водным раствором галоидной соли ртути, разрушающей поверхностные центры и не влияющей на глубинные ⁽⁶⁾. После такой обработки интенсивность люминесценции резко падала (рис. 2, кривая 4). Кривая 5 снята с того же образца после 70-часового хранения его в темноте при комнатной температуре. Сравнение кривых 4 и 5 показывает, что рост люминесценции, вызванный диффузией к поверхности внутренних центров, весьма мал. Вместе с тем известны многочисленные наблюдения большой подвижности поверхностных центров, образованных, например, нанесением серебра в вакууме на кристаллическую поверхность.

Таким образом, из приведенных данных следует, что в первые часы хранения в темноте экспонированных до появления видимого почернения эмульсионных слоев восстановление центров люминесценции идет за счет поверхностных серебряных центров. При более длительном хранении заметной становится роль глубинных центров. Этот же вывод подтверждается экспериментом, результат которого изображен на рис. 3. Ход кривых

здесь указывает на существование более быстрого этапа восстановления, которое, по-видимому, идет за счет поверхностных центров, и более медленного — протекающего за счет глубоких центров люминесценции.

Черкасский государственный
педагогический институт
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
23 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Белоус, К. В. Чибисов, ДАН, т. 156, № 1, 121 (1964). ² В. М. Белоус, Л. П. Мельничук, Н. А. Орловская, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., т. 13, 2, 99 (1968). ³ В. М. Белоус, А. Л. Каргужанский и др., Оптика и спектроскопия, т. 28, 2, 311 (1970). ⁴ В. М. Белоус, Л. П. Мельничук, К. В. Чибисов, ДАН, т. 172, № 6, 1357 (1967). ⁵ В. М. Белоус, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., т. 12, 5, 358 (1967). ⁶ P. M. Spracklen, J. Photogr. Sci., v. 9, 145 (1961).