

ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ЛИТЬЕВОГО ТИПА

выравниваются вероятности возникновения детонации в наполнителе и связующем. И в этом случае величина D будет стремиться к значению скорости Чепмена-Жуге, расчет которой возможен по классическим методам.

В рамках такого объяснения увеличение размера частиц ВВ-наполнителя эквивалентно повышению содержания АПС.

Предложенная модель объясняет рассмотренные особенности детонации гетерогенных систем на основе взрывчатых полимерных связующих, и требует более полного экспериментального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komarov V.F., Sakovich G.V., Kazutin M.V., Popok N.I., Zhenikhov A.B. Design of composite explosive (CEM) with borderline detonation rate // Energetic Materials. Performance and Safety. 36th Inter. Annual Conf. of ICT. – Karlsruhe, 2005. P.59.
2. Komarov V.F., Sakovich G.V., Kazutin M.V., Popok N.I. Launching Ability of Octogen in Compositions. Energetic Materials. Insensitivity, Ageing, Monitoring. 37th Intern. Annual

Conf. of ICT. June 27-June 30-2006-Karlsruhe. P. 101.

3. Дубнов Л.В., Бахареви́ч Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1988. – 358 с.
4. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск. – Изд-во Ин-та гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 2003. – 200 с.
5. Котомин А.А. Эластичные взрывчатые материалы. // Российский химический журнал – 1997 – т.61 – №4 – с.89-101.
6. Поздняков А.В. Неэмпирический способ вычисления скорости и давления детонации гетерогенных ВВ. в сб. «Взрывное дело. Выпуск 97/54. Совершенствование технологии взрывных работ на горных предприятиях.» Под. ред. Е.И. Шемакина. стр. 48 – 55, М., «Произв.-изд. комбинат ВИНТИ», 2007 г. (полный текст на сайте: http://orel3.rls.ru/nettext/russian/gor_i_vzr/content/Pozdniakov.pdf)

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $K_3[Rh(SCN)_6]$ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО СЕНСИБИЛИЗАТОРА

Б.А. Сечкарев, Д.В. Дягилев, Ф.В. Титов, У.В. Шараева, А.А. Владимиров

Статья посвящена исследованию влияния ионов Rh^{3+} , используемых в процессе сенсibilизации, на протекание фотопроцесса в кубических микрокристаллах $AgBr$. Показано, что введение примесных ионов приводит к изменению кинетики процессов взаимодействия фотоиндуцированных носителей зарядов. На основании экспериментальных результатов предложены возможные механизмы влияния ионов Rh^{3+} на фотопроцесс в микрокристаллах $AgBr$.

ВВЕДЕНИЕ

Введение примесных ионов переходных металлов в микрокристаллы (МК) $AgBr$ имеет резко выраженный эффект при воздействии светом на них. Фотопроцесс в таких микрокристаллах имеет отличие от процесса в обычных МК [1]. Наличие ионов металлов является причиной возникновения в МК примесных центров, которые являются акцепторами электронов или дырок [2]. Это приводит к захвату носителей зарядов при экспонировании светом и исключение их из процесса

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

быстрой рекомбинации. Замедление процессов рекомбинации приводит к изменению кинетических параметров фотолиза $AgBr$.

Общепринято использовать ионы металлов в качестве подповерхностных допантов, поскольку считается, что на поверхности $AgBr$ они создают более глубокие ловушки электронов, а также могут выступать центром рекомбинации.

В фототехнологии ионы Rh^{3+} обычно используются при допировании МК $AgCl$, чтобы увеличить контраст и уменьшить чувствительность фотографических эмульсий [3].

Десенсибилизирующее действие объясняется увеличением концентрации поверхностных ловушек на поверхности МК [4].

Представляет интерес изучить влияние ионов Rh^{3+} , включенных в поверхностные центры, на протекание фотохимических реакций в AgBr.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования была синтезирована эмульсия, содержащая МК AgBr кубической огранки, со следующими дисперсионными характеристиками $d=0,4$ мкм $C_v=10\%$. Затем полученная эмульсия подвергалась сернизо-золотой химической сенсibilизации (ХС), во время которой вводили водный раствор комплексного соединения $K_3[Rh(SCN)_6]$, в концентрации от 10^{-6} до 10^{-9} моль/моль Ag. Полученные эмульсии поливали на триацетатную основу и подвергали сенситометрическим испытаниям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 а, б представлены результаты в виде зависимостей светочувствительности и максимальной оптической плотности от количества вводимого при сенсibilизации соединения Rh(III).

Из рисунка 1 видно, что значения светочувствительности S , определенного по критерию оптической плотности 0,2 уменьшается при увеличении концентрации комплекса родия, вводимого в процессе сенсibilизации. Ионы родия, внедренные в решетку AgBr, как известно, создают глубокие ловушки электронов около 0,8 эВ [5], способные к длительному удержанию фотоэлектрона. В результате эффективность образования центров скрытого изображения (ЦСИ) в МК снижается, приводя к снижению светочувствительности при всех концентрациях ионов Rh^{3+} . Второй возможный механизм влияния этих ионов в процессе сенсibilизации, заключается в образовании центров чувствительности на поверхности МК с участием ионов Rh^{3+} , увеличивая, таким образом, общее число центров чувствительности. В результате чего дополнительные центры чувствительности на поверхности МК, формируют конкурентные центры захвата продуктов фотолиза, образуя большее количество центров и субцентров скрытого изображения. В процессе экспонирования требуется большее количество квантов света для образования ЦСИ, и как следствие уменьшается значение светочувствительности.

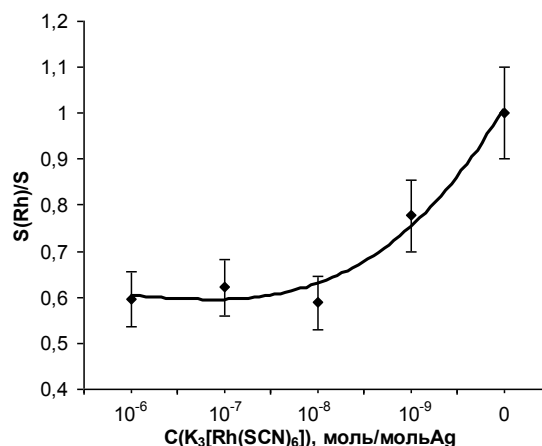


Рисунок 1. Зависимость относительной светочувствительности от концентрации ионов Rh^{3+} , вводимых в процессе химической сенсibilизации

При большем количестве субцентров скрытого изображения в темновой стадии возможно наблюдать их перераспределение с образованием крупных ЦСИ, способных катализировать реакцию восстановления AgBr до металлического Ag (проявления). Подтверждением этого, может служить изменение значения светочувствительности при отсроченном проявлении (время между экспонированием и проявлением) от 15 минут до 24 часов.

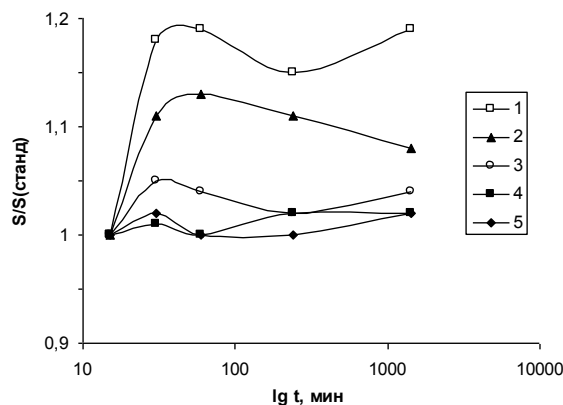


Рисунок 2. Зависимость относительной светочувствительности от времени отсроченного проявления для образцов содержащих ионы Rh^{3+} в количестве (моль/мольAg): 1 - 10^{-6} , 2 - 10^{-7} , 3 - 10^{-8} , 4 - 10^{-9} , 5 - 0 (ионы Rh^{3+} не вводились)

На рисунке 2 представлены зависимости изменений светочувствительности (S - светочувствительность при времени t , $S_{станд}$ - светочувствительность по критерию $S_{0,85}$, проявление через 15 мин после экспонирования) от времени отсроченного проявления

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ $K_3[Rh(SCN)_6]$ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО СЕНСИБИЛИЗАТОРА

для эмульсий с различным содержанием ионов Rh^{3+} .

Из рисунка 2 видно, что с увеличением количества ионов родия используемых в процессе сенсibilизации увеличивается и прирост светочувствительности в темновой стадии. Прирост наблюдается в течение 30 мин. после чего чувствительность остается примерно на одном уровне. Большее количество ионов родия увеличивает дисперсность центров и субцентров СИ, а значит и активнее протекает темновая стадия перераспределения и укрупнения ЦСИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что ионы Rh^{3+} используемые в процессе сенсibilизации эмульсионных МК AgBr приводят к снижению значения светочувствительности в диапазоне концентраций от 10^{-6} до 10^{-9} мольRh/мольAg. Установлено, что в темновой стадии происходит интенсивное перераспределение продуктов фотохимической реакции в течение 30 мин., возрастающее с увеличением концентрации ионов Rh^{3+} . Полученные результаты убедительно

подтверждают, что ионы родия способны образовывать центры на поверхности МК AgBr являющиеся центрами концентрирования продуктов химической сенсibilизации и фотохимического разложения AgBr.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Gahler, G. Roewer, E. Berndt Metallionen in photographischem Silberhalogenids systemen. – Journal of Information on Recording Materials, 1986, p. 427-431.
2. М.А. Горяев Полупроводниковые свойства фотографических материалов Успехи научной фотографии Т.24. 1986. С. 109-119.
3. S. Takada J. Soc. Photogr. Sci. Tehnol. Jpn., 1979, v. 42, p. 112.
4. И.К. Азизов, Я.З. Зайденберг, А.Л. Картужанский, Л.П. Яхонтова ЖНиПФик. 18. 203. 1973.
5. R.S. Eachus, R.E. Graves ESR Spectroscopic Investigation of Metal Halides Doped with Transition-Metal Ions. Rhodium(III)-Doped AgBr J. Chem. Phys. 61. 1974. P. 2860-2067

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА (III) И САМАРИЯ (III) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Д.В. Харитохин, Е.Г. Гумбрис

Изучены условия синтеза тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплексов лантана, самария и гекса(изотиоцианато)лантаната (III) комплексов висмута (III) с диметилсульфоксидом. Проведены физико-химические исследования соединений.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее значение в современной координационной химии уделяется полиядерным комплексам. Соединения такого типа находят широкое применение в аналитической практике и могут служить основой для создания полифункциональных материалов.

В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [1] отсутствуют сведения по изучаемым полиядерным комплексам. Соль Рейнеке содержит стабильный анион хрома – тетраизотиоцианатодиаминоксид (III) - ион $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$. Сведения о соединениях, содержащих данный анион, достаточно огра-

ничены, несмотря на то, что тетраизотиоцианатодиаминоксиды (III) металлов обладают рядом специфических свойств.

Цель работы заключалась в получении тетраизотиоцианатодиаминоксидов (III) комплексов лантана, самария и гекса(изотиоцианато)лантаната (III) комплекса висмута (III) с диметилсульфоксидом (ДМСО) и проведении физико-химических исследований полученных соединений.

Используемый в качестве органического лиганда, ДМСО содержит два донорных атома, что способствует образованию разнообразных, в том числе полимерных структур.